N° ORDRE C.N.R.S. : A.O. 10 732

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri VINCENT

BIBLIOTHÈQUE
GROUPE DE LABORATOIRES
DU
CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
DE GRENOBLE

STRUCTURE CRISTALLINE, CONTRACTION PAR COVALENCE ET PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE QUELQUES COMPOSÉS DE TYPE OLIVINE ET SPINELLE AB_2X_4 (A = Si, Ge, Ti; B = Mg, Mn, Fe; X = O,S)

Soutenue le 29 janvier 1975 devant la Commission d'Examen

MM. L. NEEL — *Président*

E.F. BERTAUT
R. PAUTHENET
R.D. SHANNON
J.C. JOUBERT
Y. GROS
— *Examinateurs*

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF
M. Gabriel CAU

INSTITUT NATIONAL POLY-
TECHNIQUE DE GRENOBLE

Présidents M. Louis NEEL
Vice-Présidents MM. Lucien BONNETAIN
Jean BENOIT

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	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
	BEAUDOING André	Pédiatrie
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	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
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	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
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	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
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	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

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	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
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	ASCARELLI Gianni	Physique
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROCKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées
	WOHLFARTH Erich	Physique du solide

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BRUGEL Lucien	Energétique
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd.Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JANIN Bernard	Géographie
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	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
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Héléne	Pharmacodynamique
M.	BILLET Jean	Géographie
	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	GUITTON Jacques	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	RENAUD Maurice	Chimie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
M.	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	CRABBEE Pierre	C.E.R.M.O.
	CABOT	Mathématiques appliquées
	CURRIE Jan	Mathématiques appliquées

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BARGE Michel	Neuro-chirurgie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	DENIS Bernard	Cardiologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'I.N.P.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BESSON Jean	Electrochimie
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	BONNIER Etienne	Electrochimie, Electrométallurgie
	BRISSONNEAU Pierre	Physique du solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	COUMES André	Radioélectricité
	FELICI Noël	Electrostatique
	PAUTHENET René	Physique du solide
	PERRET René	Servomécanismes
	SANTON Lucien	Mécanique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEUR ASSOCIE

M.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BLIMAN Samuel	Electronique
	BLOCH Daniel	Physique du solide et Cristallographie
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DURAND Francis	Métallurgie
	MOREAU René	Mécanique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
	ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOUVARD Maurice	Génie mécanique
	CHARTIER Germain	Electronique
	FOULARD Claude	Automatique
	GUYOT Pierre	Chimie minérale
	JOUBERT Jean Claude	Physique du solide
	LACOUME Jean Louis	Géophysique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LESPINARD Georges	Mécanique
	MORET Roger	Electrotechnique nucléaire
	ROBERT François	Analyse numérique
	SABONNADIERE Jean Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme	SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M.	LANDAU Ioan Doré	Automatique

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

M.	ANCEAU François	Mathématiques appliquées

Fait à St Martin d'Hères JANVIER 1974

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre d' l'Institut, Prix Nobel de Physique, pour le grand honneur qu'il me fait en présidant ce Jury.

Que Monsieur E. F. Bertaut, Directeur Scientifique au C. N. R. S., trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir confié ce sujet d'étude et en avoir suivi avec intérêt les étapes de son développement. Je le remercie de son aide et de ses conseils, de ses encouragements et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur Pauthenet d'avoir accepté d'être Membre de ce Jury, et d'avoir mis à ma disposition les moyens expérimentaux du Service National des Champs Intenses.

Monsieur R. D. Shannon, Directeur de Recherche à la Société Du Pont de Nemours (U. S. A.) m'a fait l'honneur de s'intéresser à cette étude durant son séjour à Grenoble. Sa collaboration amicale et efficace m'a été très profitable. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance.

C'est à Monsieur J. C. Joubert, Maître de Conférences, que je dois mon initiation à la recherche. Ses conseils bienveillants et l'intérêt qu'il a toujours porté à mon travail m'ont beaucoup encouragé ; je l'en remercie très sincèrement.

La présence dans ce Jury de Monsieur Y. Gros, Maître de Conférences, m'est particulièrement agréable. Je suis heureux de le remercier, ainsi que Mademoiselle C. Meyer, pour leur collaboration fructueuse à cette étude, et pour les nombreuses discussions, très enrichissantes pour moi, que nous avons eues.

Je veux exprimer ici ma profonde gratitude à Monsieur G. Perrault, Professeur à l'Ecole Polytechnique de Montréal, Membre de l'Académie Royale des Sciences du Canada, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire et pour la sollicitude bienveillante dont il m'a entouré dans mon travail de recherche et d'enseignement. J'ai acquis, durant les deux années de mon séjour là-bas, bon nombre de mes connaissances pratiques en cristallographie.

J'ai trouvé auprès de mes camarades du Laboratoire une aide amicale très précieuse. Je remercie tout particulièrement Messieurs Pierre Wolfers, Tranqui Duc et Isaac Tordjmann qui ont mis à ma disposition les programmes très complexes qu'ils avaient mis au point. Mes remerciements vont également à Mademoiselle Françoise Sayetat, Messieurs Mahmoud Nasr-Eddine, Bernard Barbara, Jacques-Louis Féron et Henri Davert dont j'ai pu utiliser les montages expérimentaux. Tous ne m'ont ménagé ni leur aide ni leurs conseils.

Enfin, il n'est pas possible de citer tous ceux qui, chercheurs et techniciens aux laboratoires des Rayons X, de Magnétisme, et de Diffraction Neutronique, m'ont aidé dans ce travail par leurs services ou leurs encouragements. Qu'ils soient cependant assurés de ma reconnaissance et trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Mademoiselle Monique Chabre a assumé avec beaucoup de goût, de soin et de patience la présentation et la dactylographie de cette thèse ; je veux lui exprimer ici toute ma gratitude.

Monsieur Danisch et Madame Trévisson se sont acquittés avec compétence et rapidité de l'illustration et de l'impression de ce mémoire ; je les en remercie sincèrement.

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

Les germanates et surtout les silicates de structure olivine constituent une partie importante de la croûte terrestre et vraisemblablement lunaire si l'on en juge d'après les échantillons ramenés lors des dernières expéditions Apollo, (Wenk, 1973).

Leurs structures cristallines ont été et sont encore étudiées de façon approfondie par les minéralogistes. Les distances interatomiques observées sont en effet caractéristiques des conditions de pression dans lesquelles ces composés ont été formés. En outre, la plupart d'entre eux, soumis à des températures et pressions élevées, changent de structure et deviennent spinelles par exemple. (Birle, 1968) (Eysel, 1970), (Moore, 1972), (Reid, 1970), (Ringwood, 1970). Un certain nombre d'hypothèses concernant les déformations de l'empilement des atomes d'oxygène, concernant les domaines de stabilité des différents types structuraux, ainsi que le mécanisme de leurs transitions cristallographiques ont été proposées par divers auteurs : (Kamb, 1968), (Syono, 1971), (Baur, 1972), (Navrotsky, 1973).

En ce qui concerne le magnétisme, les oxydes mixtes de structure olivine ont également suscité beaucoup d'intérêt. Tous sont antiferromagnétiques à basse température ; les interactions magnétiques qui y règnent sont comparables aux interactions B-B des spinelles et conduisent souvent à des configurations de spins complexes. (Kondo, 1963), (Mays, 1963), (Cox, 1965), (Santoro, 1964, 1966, 1967). Enfin certains d'entre eux possèdent des propriétés magnéto-électriques (Mercier, 1969).

Deux oxydes mixtes figurent dans cette étude : Mn_2GeO_4 et $TiMn_2O_4\alpha$. Mn_2GeO_4 est une olivine dont la structure magnétique très complexe n'avait jamais été résolue. $TiMn_2O_4\alpha$ est un spinelle inverse présentant sur les sites octaédriques un ordre 1/1 d'un type nouveau, différent de celui de la magnétite, et où les interactions magnétiques B-B jouent un rôle important.

Les thio-olivines, c'est-à-dire les olivines où des atomes de soufre ont été substitués aux atomes d'oxygène, présentaient à priori un intérêt comparable. Nous avons donc entrepris l'étude cristallographique et magnétique des séries Me_2SiS_4 et

Me_2GeS_4 où Me représente le magnésium ou un élément de transition de la première série.

La substitution des atomes de soufre à ceux d'oxygène modifie profondément la nature des liaisons anion - cation ; ces dernières prennent un caractère beaucoup plus covalent. Il en résulte un certain nombre de conséquences, tant du point de vue cristallographique que magnétique. Débordant le cadre des oxydes et des sulfures, nous avons étudié les relations existant entre la covalence, les distances interatomiques et les propriétés magnétiques d'un grand nombre de composés contenant un élément de transition, et dont les anions présentent, du fluor au tellure, une électronégativité très différente.

Dans l'exposé qui suit, nous adoptons le plan suivant :

Les *CHAPITRES I et II* constituent une très brève première partie. Le premier présente les structures olivine et spinelle et leurs relations de stabilité ; le second précise quel appareillage a été utilisé et dans quelles conditions les mesures rapportées ont été faites.

La deuxième partie, que l'on pourrait appeler : "étude cristallochimique", est constituée des trois chapitres suivants.

Le *CHAPITRE III* expose les méthodes de préparation (poudres et monocristaux) des deux séries de sulfures étudiés : Me_2SiS_4 et Me_2GeS_4.

Le *CHAPITRE IV* est consacré à l'étude de la structure cristalline de trois d'entre eux : Mg_2SiS_4, Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4. Le principal intérêt de ce chapitre est de mettre en évidence un phénomène de contraction des distances interatomiques Fe-S (par rapport aux distances Mg-S) lié au caractère partiellement covalent des liaisons fer-soufre.

Dans le *CHAPITRE V*, nous étudions ce phénomène dans le cadre général des halogénures et chalcogénures des métaux de transition, et nous dégageons des relations existant entre la covalence, les distances interatomiques et les propriétés magnétiques de ces composés.

L'étude physique et principalement magnétique des thio-olivines préparées constitue la troisième partie.

Le *CHAPITRE VI* est consacré à l'étude de la susceptibilité et des structures magnétiques des composés Mn_2SiS_4 et Mn_2GeS_4.

Dans les deux chapitres suivants, nous étudions les sulfures Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4. Les résultats obtenus par les techniques de mesure d'aimantation, de diffraction des neutrons et des rayons X à basse température, ainsi que l'étude de leur résistivité électrique, constituent la matière du *CHAPITRE VII*.

Le *CHAPITRE VIII* est consacré à l'étude par effet Mössbauer de ces deux composés.

Enfin, c'est l'étude des oxydes mixtes Mn_2GeO_4 et $TiMn_2O_4\alpha$ qui constitue la quatrième et dernière partie.

A la lumière des conclusions tirées de l'étude magnétique des thio-olivines, nous proposons, dans le *CHAPITRE IX*, un modèle de structure magnétique pour l'olivine Mn_2GeO_4 à 4,2 K.

Le *CHAPITRE X* est consacré à l'étude cristallographique et magnétique du nouveau spinelle ordonné $TiMn_2O_4\alpha$.

REFERENCES DE L'INTRODUCTION

BAUR W.H., (1972) - Amer. Mineral., 57, 709

BIRLE J.D., GIBBS G.V., MOORE P.B., SMITH J.V., (1968) - Amer. Mineral., 53, 207

COX D.E., FRAZER B.C., ALMOVODAR I., KAY M.I., (1965) - Abstracts Am. Cryst. Assoc., Annual Meeting, Gatlinburg, Tenn., 47

EYSEL W., HAHN T., (1970) - Z. Kristallogr., 131, 322

KAMB B., (1968) - Amer. Mineral., 53, 1439

KONDO H., MIYAHARA S., (1963) - J. Phys. Soc. Japan, 18, 305

MAYS J.M., (1963) - Phys. Rev., 131, 38

MERCIER M., (1969) - Thèse d'Etat, Grenoble

MOORE P.B., (1972) - Amer. Mineral., 57, 1333

NAVROTSKY A., (1973) - J. Solid State Chem., 6, 21

REID A.F., RINGWOOD A.E., (1970) - J. Solid State Chem., 1, 557

RINGWOOD A.E., REID, A.F., (1970) - J. Phys. Chem. Solids, 31, 2791

SANTORO R.P., NEWNHAM R.E., (1964) - J. Amer. Ceram. Soc., 47, 491

SANTORO R.P., SEGAL D.J., NEWNHAM R.E., (1966) - J. Phys. Chem. Solids, 27, 1192

SANTORO R.P., NEWNHAM R.E., (1967) - Acta Cryst., 22, 344

SYONO Y., AKIMOTO S., MATSUI Y., (1971) - J. Solid State Chem., G.B., 3, 369

WENK H.R., RAYMOND K.N., (1973) - Z. Kristallogr., 137, 86

PREMIERE PARTIE

C H A P I T R E I

STRUCTURE OLIVINE ET STRUCTURE SPINELLE
RELATIONS DE STABILITE

I - DESCRIPTIONS DES STRUCTURES

1°) Structure olivine

C'est en 1926 que W.H. Bragg et G.B. Brown déterminèrent la structure de l'olivine $(Mg, Fe)_2SiO_4$; les techniques de la radiocristallographie s'étant beaucoup améliorées au cours des années, Belov et al. purent en 1951 compléter cette étude et préciser les détails structuraux de ce minéral. Depuis, de très nombreux composés, naturels ou de synthèse (voir Hanke, 1965) se sont révélés cristalliser selon ce même type d'arrangement, d'où le nom de structure olivine.

La structure olivine appartient au groupe d'espace orthorhombique D_{2h}^{16} - Pnma ; elle est caractérisée par les éléments suivants :

- Un réseau orthorhombique primitif dont les paramètres mesurent dans le cas des silicates 10, 6, 5 Å environ.

- Un motif constitué de 4 unités de formule AB_2X_4 par maille, où :

X désigne un anion O^{2-}, S^{2-}, etc... et,

A et B des cations métalliques.

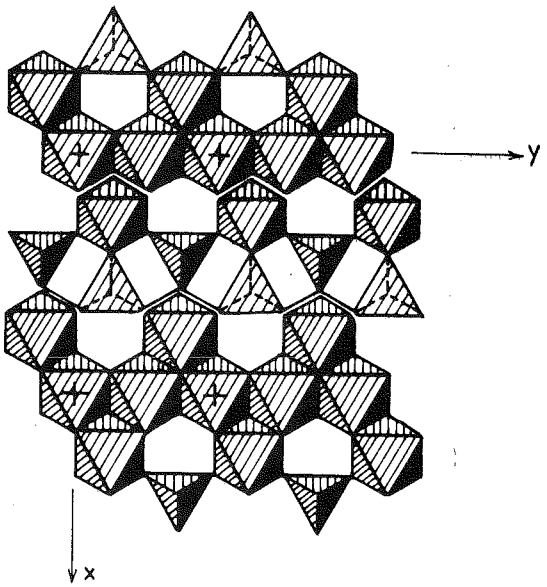


Figure I-1 : Structure olivine ; couche type

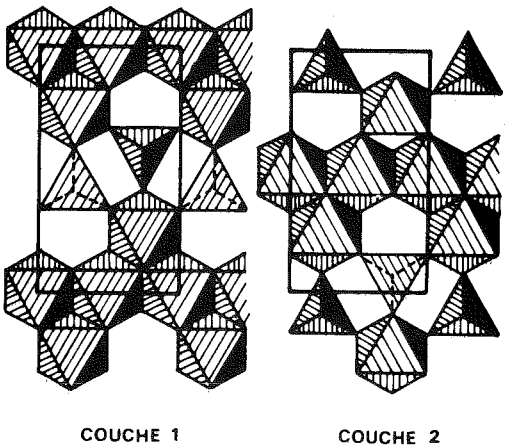


Figure I-2 : Structure olivine ; empilement des couches

Les positions atomiques occupées sont les suivantes (l'origine est prise au centre de symétrie) :

- 8 anions X en 8d 1 x,y,z ; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-z$; $\bar{x},\frac{1}{2}+y,\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,\bar{y},\frac{1}{2}+z$; $\bar{x},\bar{y},\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z$; $x,\frac{1}{2}-y,z$; $\frac{1}{2}+x,y,\frac{1}{2}-z$;
avec $x \sim \frac{1}{3}$, $y \sim 0$, $z \sim \frac{1}{4}$

- 4 anions X en 4c m $x,\frac{1}{4},z$; $\bar{x},\frac{3}{4},\bar{z}$; $\frac{1}{2}-x,\frac{3}{4},\frac{1}{2}+z$; $\frac{1}{2}+x,\frac{1}{4},\frac{1}{2}-z$;
avec $x \sim \frac{1}{2}$, $z \sim \frac{3}{4}$

- 4 anions X en 4c avec $x \sim \frac{1}{2}$, $z \sim \frac{1}{4}$

- 4 cations A en 4c avec $x \sim \frac{1}{2}$, $z \sim 0$

- 4 cations B en 4c avec $x \sim \frac{1}{4}$, $z \sim \frac{1}{2}$

- 4 cations B en 4a $\bar{1}$ $0,0,0$; $0,\frac{1}{2},0$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$.

Dans la maille, les 16 anions forment un empilement hexagonal compact dans la direction de l'axe c, déterminant ainsi 32 sites tétraédriques et 16 sites octaédriques.

- 4 sites tétraédriques seulement sont occupés par des cations ; on les appelle sites A (taux d'occupation = $\frac{1}{8}$).

- 8 sites octaédriques sont occupés ; on les appelle les sites B (taux d'occupation = $\frac{1}{2}$). Ces sites se répartissent sur deux types de positions : 4a (centres de symétrie), et 4c (miroir m_y). Nous appellerons respectivement B(1) et B(2) ces deux types de site.

La structure olivine peut être décrite comme un empilement suivant l'axe Oz de couches constituées d'octaèdres et de tétraèdres adjacents, telle que celle, idéalisée, de la figure I-1. Il y a deux couches par maille ; la deuxième s'obtient facilement à partir de la première, en la retournant et en la translatant de a/2, puisque les faces supérieures des octaèdres représentés sont situées dans un miroir a_z.

Une couche est constituée de chaînes infinies d'octaèdres B(1), parallèles à Oy. Chaque chaîne est flanquée, tantôt à gauche, tantôt à droite, alternativement,

d'un octaèdre B(2). On constate donc qu'un octaèdre B(1) partage :

- 2 arêtes avec 2 octaèdres B(1)

- 2 arêtes avec 2 octaèdres B(2)

et qu'un octaèdres B(2) partage donc :

- 2 arêtes avec 2 octaèdres B(1).

A l'intérieur d'une couche, deux chaînes sont reliées entre elles par des tétraèdres, qui n'échangent avec les octaèdres que des sommets.

La deuxième couche recouvre la première, de telle façon que les tétraèdres "pointes en haut", ferment, comme des couvercles, les cavités tétraédriques constituées par les groupes de trois octaèdres B(1) et B(2) accolés. Le sommet commun de trois octaèdres adjacents constitue la pointe du tétraèdre immédiatement au-dessous. Ainsi, suivant la direction de l'empilement compact, les tétraèdres se succèdent de la façon suivante : un tétraèdre "pointe en haut", une cavité tétraédrique "pointe en bas", un tétraèdre "pointe en haut", etc... L'enchaînement des tétraèdres "pointe en bas" est identique (ils constituent, pour un observateur placé au-dessous de la première couche, les tétraèdres "pointes en haut") ; voir figure I-2.

On constate donc qu'un tétraèdre A partage :

- 2 arêtes avec 2 octaèdres B(1)

- 1 arête avec 1 octaèdre B(2)

et que, par conséquent, les octaèdres B(1) et B(2) partagent respectivement :

- 2 arêtes avec 2 tétraèdres

- 1 arête avec 1 tétraèdre.

2°) *Structure spinelle*

La structure spinelle a été définie par W.H. Bragg en 1915, en étudiant les composés naturels Fe_3O_4 et $MgAl_2O_4$.

Elle appartient au groupe d'espace cubique O_h^7 - Fd3m. Son réseau est cubique à faces centrées ; l'arête de sa maille mesure, pour les oxydes mixtes, de 8 à 9 Å. Son motif est constitué de 8 unités de formule AB_2X_4.

Les positions atomiques occupées sont les suivantes (l'origine est prise au centre d'un tétraèdre) :

- 32 anions X en 32e 3m x,x,x ; $x,\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x$; $\frac{1}{4}-x,x,\frac{1}{4}-x$; $\frac{1}{4}-x,\frac{1}{4}-x,x$; $\bar{x},\bar{x},\bar{x}$; $\bar{x},\frac{3}{4}+x,\frac{3}{4}+x$; $\frac{3}{4}+x,\bar{x},\frac{3}{4}+x$; $\frac{3}{4}+x,\frac{3}{4}+x,\bar{x}$;

  avec $x \sim \frac{3}{8}$

- 16 cations B en 16d $\bar{3}$m $\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{1}{2},\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}$

- 8 cations A en 8a $\bar{4}$3m $\frac{1}{8},\frac{1}{8},\frac{1}{8}$; $\frac{7}{8},\frac{7}{8},\frac{7}{8}$

  + translations F.C.

Dans la maille les 32 anions forment un empilement cubique compact suivant les directions [1 1 1], [$\bar{1}$ 1 1] etc...

- 8 sites tétraédriques sur 64 sont occupés par les cations A

- 16 sites octaédriques sur 32 sont occupés par les cations B.

Comme on peut le constater, les structures olivine et spinelle sont, du point de vue du motif, de la coordination des cations, de la compacité de l'empilement, très voisines l'une de l'autre. En particulier, le taux d'occupation des lacunes tétraédriques et octaédriques est le même.

La structure spinelle peut être considérée dans la direction [1 1 1] de l'empilement compact, comme une succession alternée de deux types de couches, (cf. figure I-3). La première est constituée de chaînes infinies d'octaèdres, suivant trois directions dans le plan ([1 1 1] est un axe 3). Ces chaînes laissent entre elles des cavités octaédriques réparties régulièrement, selon un réseau triangulaire. Ainsi chaque octaèdre partage 4 arêtes avec 4 octaèdres voisins dans la même strate.

La deuxième couche est constituée, quant à elle, d'octaèdres et de tétraèdres qui n'échangent que des sommets. Elle vient recouvrir la première strate, de façon

à ce que les tétraèdres "pointes en haut", obturent partiellement de leur base les cavités octaédriques. Les octaèdres ferment alors les cavités tétraédriques, formées par les groupes de trois octaèdres accolés. Un octaèdre partage donc, encore, 2 arêtes avec 2 octaèdres des strates immédiatement inférieure et supérieure. Les tétraèdres "pointes en bas" prennent appui sur le sommet commun de trois octaèdres adjacents.

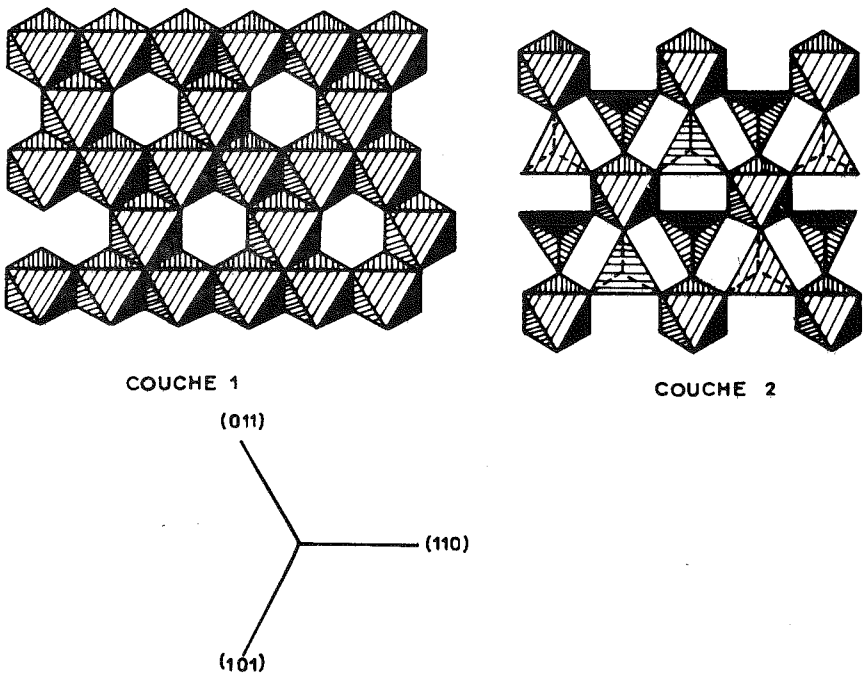


Figure I-3 : Structure spinelle ; couches types

La troisième couche est identique à la première, mais du fait de la nature même de l'empilement compact, elle subit par rapport à elle, une translation suivant [1 0 1] de façon à ce que les cavités octaédriques se placent au-dessus de la base des tétraèdres "pointes en bas" de la deuxième strate.

La quatrième couche se place vis-à-vis de la troisième, comme la seconde par rapport à la première, et ainsi de suite. A la septième couche on retrouve la situation de la première strate ; la translation effectuée suivant [1 1 1] est de $a\sqrt{3}$.

On constate donc que, dans la structure spinelle, il n'existe pas d'arête commune entre octaèdre et tétraèdre ; par contre chaque octaèdre partage 6 arêtes sur 12 avec les octaèdres voisins.

Cette description fait apparaître quelques différences entre les structures spinelle et olivine ; on peut les résumer de la façon suivante : "dans la structure olivine, une même couche contient le motif des couches 1 puis 2, alternativement, de la structure spinelle". La figure I-1 représente une strate de l'olivine. Si l'on enlève les blocs tel celui marqué en traits forts, constitués des tétraèdres et de la moitié des octaèdres B(2), on obtient après rassemblement des chaînes translatées selon [1 1 0], la couche 1 du spinelle. Le bloc retiré constitue le motif de la couche 2.

II - RELATIONS DE STABILITE

Les structures spinelle et olivine sont assez voisines ; pourquoi un composé AB_2X_4 cristallise-t-il dans un type de structure plutôt que dans l'autre ? Kamb (1968) a essayé de répondre à cette question en discutant des conditions de stabilité requises par chacune d'elles.

Toutes deux satisfont également aux deux premières règles de Pauling (Pauling, 1960 ; Wells, 1967) ; dans le cas de Fe_2SiO_4 par exemple, qui existe sous les deux formes, chaque atome d'oxygène est entouré d'un cation Si^{4+} et de 3 cations Fe^{2+} ; les charges électriques se neutralisent donc localement. Les 3e et 4e règles donnent un léger avantage à la structure spinelle. En effet, la présence, dans l'olivine, de tétraèdres occupés par des cations de charge élevée et de faible coordinence, partageant plusieurs arêtes avec des octaèdres, est moins favorable que la présence, dans un spinelle, d'octaèdres ayant des arêtes en commun. Mais celà est insuffisant.

Ce qui différencie les deux structures, ce sont les distorsions de l'empilement d'anions, engendrées par les forces de répulsion électrostatique entre cations proches voisins. Ce sont ces déformations qui, suivant leur type, stabilisent l'une ou l'autre des structures.

1°) Cas des spinelles

Lorsque deux cations occupent des polyèdres accolés par une face ou une arête, leur répulsion provoque le rétrécissement de cette face ou de cette arête. Dans un spinelle, seuls les octaèdres possèdent des arêtes communes ; ce phénomène tend donc à réduire le volume des octaèdres au profit de celui des tétraèdres. C'est ce que l'on constate effectivement dans la quasi totalité des composés spinelles connus.

La valeur $x = \frac{3}{8} = 0{,}375$ du paramètre des oxygènes correspond à un empilement cubique compact parfait ; $x > \frac{3}{8}$ correspond à un élargissement des tétraèdres et à une contraction des octaèdres ; $x < \frac{3}{8}$, au phénomène inverse. Or à une exception près ($Ag_2M_oO_4$) l'ensemble des spinelles obtenus à la pression ordinaire possède une valeur de $x > 0{,}375$ et dans la plupart des cas $> 0{,}380$.

La structure spinelle est donc favorable à des cations B de faible encombrement stérique possédant une forte affinité pour la coordinence 6 tels que : Ni^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Sb^{5+}, etc..., ou à de gros cations A ayant une prédilection pour la coordinence 4 tels que : Zn^{2+}, Cd^{2+} ou Hg^{2+}.

2°) *Cas des olivines*

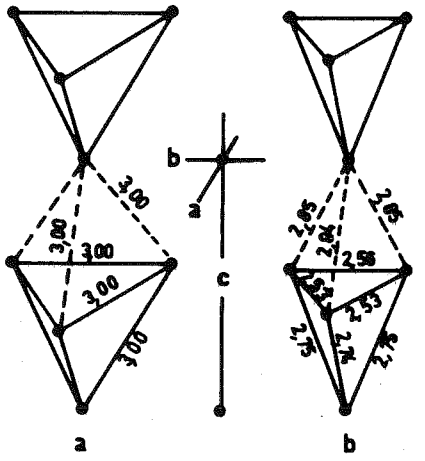


Figure I-4 : Structure olivine ; succession des tétraèdres selon Oz
a) empilement parfait b) empilement déformé

La figure I-4 représente la succession des tétraèdres selon Oz de la structure olivine ; a) illustre le cas d'un empilement d'anions hexagonal parfait, b) celui d'un empilement distordu tel qu'il est observé dans la réalité. La base horizontale des tétraèdres est délimitée par les 3 arêtes partagées entre les polyèdres A, B(1)(X2) et B(2) ; les arêtes de la cavité tétraédrique sont tracées en pointillés ; elles sont communes aux trois octaèdres accolés.

Selon Kamb, qui considère que l'axe c reste à peu près constant, une contraction du plan de base du tétraèdre entraîne la contraction simultanée de toutes les arêtes représentées. Deux conséquences en résultent : 1) le volume du tétraèdre est fortement réduit, 2) le raccourcissement des arêtes partagées entre octaèdres est

renforcé, d'où surcroît de stabilité de la structure.

Comme on le constate, les distorsions du réseau d'anions et partant, les conditions de stabilité, sont, dans la structure olivine, à l'opposé de celles requises par la structure spinelle. La structure olivine est favorable à des cations A de faible volume possédant une très forte affinité pour la coordinence 4, tels que Be^{2+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, P^{5+}. La dimension des cations B peut varier dans un assez grand domaine, de Ni^{2+} à Ca^{2+} par exemple.

3°) *Discussion à propos des composés AB_2O_4*

Si d_B = <B-O>, d_A = <A-O> désignent les distances moyennes cation-oxygène, observées sur les sites octaédriques et tétraédriques, le rapport $d_B/d_A = 2/\sqrt{3} = 1,155$ correspond dans les deux types de structure, à un empilement compact d'anions sans distorsion. D'après ce qui précède, $d_B/d_A > 2/\sqrt{3}$ caractérise la structure olivine, et $d_B/d_A < 2/\sqrt{3}$ correspond à la structure spinelle.

Le tableau I-1 présente une liste de composés AB_2O_4 bien connus, et de leur rapport d_B/d_A. On remarque :

- que, dans le cas des olivines, le plus petit rapport observé (1,18 pour le chrysoberyl Al_2BeO_4) est sensiblement supérieur à la valeur théorique limite ;

- que, dans le cas des spinelles, au contraire, ce type de structure s'établit pour des valeurs du rapport d_B/d_A très supérieures à 1,155 (1,38 pour Ag_2MoO_4). Autrement dit, le domaine de stabilité des oxydes mixtes de structure olivine est plus petit que prévu, tandis que celui des composés de structure spinelle, empiète largement sur le premier.

En fait, la définition de domaines de stabilité d'après le type de distorsion de l'empilement d'anions, n'a de sens que dans la mesure où la cause de la déformation existe et reste comparable d'un composé à l'autre. L'origine de cette déformation est la répulsion électrostatique ; si cette répulsion est très forte, parce que la charge du cation A est élevée (cas de Na_2WO_4 par exemple), la structure olivine devient instable bien que le rapport d'encombrement stérique des cations B et A, lui, soit favorable.

A l'opposé, l'absence de répulsion entre cations proches voisins, parce que les liaisons B-O sont covalentes, autorise encore la structure spinelle. Kamb ex-

plique ainsi, que Ag_2MoO_4, dont le paramètre des oxygènes x = 0,364 est bien inférieur à $\frac{3}{8}$, soit spinelle. Dans ce composé, en effet, tout semble indiquer que les liaisons Ag-O sont covalentes : la forte électronégativité de l'argent (1,9), et surtout le fait que les arêtes partagées entre octaèdres soient plus grandes que les non partagées.

Tableau I-1

Rapports d_B/d_A observés dans quelques composés AB_2O_4

Structure	d_B/d_A	Composés	
autre	1,83	K_2SO_4	arcanite
	1,64	$LiKSO_4$	
olivine	1,46	γ-Ca_2SiO_4	T_β →
	1,40	$LiFePO_4$	triphylite
	1,34	Ca_2GeO_4	
	1,33	Fe_2SiO_4	fayalite
	1,30	Mg_2SiO_4	forsterite
	1,23	Cr_2BeO_4	
	1,23	$LiMgVO_4$	P_{sp} →
	1,22	Mn_2GeO_4	
	1,21	$AlGaBeO_4$	
	1,18	Al_2BeO_4	chrysoberyl
spinelle	1,38	Ag_2MoO_4	
	1,28	Na_2WO_4	
	1,28	Na_2MoO_4	
	1,22	$LiNiVO_4$	
	1,15	Fe_2GeO_4	
	1,15	Mg_2GeO_4	T_{ol} →
	1,12	$MgIn_2O_4$	
	1,10	$TiFe_2O_4$	ulvöspinelle
	1,02	$MgCr_2O_4$	magnesiochromite
	0,98	$ZnAl_2O_4$	gahnite
	0,98	$MgAl_2O_4$	spinelle
	0,96	$LiCrGeO_4$	
	0,94	$MnAl_2O_4$	galaxite
	0,87	Fe_3O_4	magnetite
autre	0,81	$SrAl_2O_4$	
	0,77	$BaGa_2O_4$	

C'est pour cette raison également que Fe_2SiO_4, dont le caractère ionique est moins marqué que celui de Mg_2SiO_4, devient spinelle sous une pression de 18 kbar seulement (Ringwood, 1962), alors que dans le cas de Mg_2SiO_4, 155 kbar sont nécessaires (Akimoto, 1966).

Le mécanisme mis en jeu lors d'une transition de phase olivine-spinelle est le suivant. Sous l'action de la pression, les distances Mg-O, par exemple, diminuent, alors que les distances Si-O, beaucoup moins compressibles, restent à peu près constantes ; le rapport d_B/d_A décroît vers la valeur limite $2/\sqrt{3}$, et Mg_2SiO_4 prend la structure spinelle.

Cependant, dans ce composé, le paramètre des oxygènes x = 0,366 est encore bien inférieur à $\frac{3}{8}$. Il est donc probable, comme nous le montrons au chapitre V, que la contraction des distances Mg-O s'accompagne d'un accroissement de la covalence partielle des liaisons magnésium-oxygène ; ainsi la structure spinelle serait stabilisée dans Mg_2SiO_4 comme elle l'est dans Ag_2MoO_4.

REFERENCES DU CHAPITRE I

AKIMOTO S., IDA S., (1966) - Earth Planet. Sci. Lett., 1, 358

BELOV N.W., BELOVA E.N., ANDRIANOVA N.H., SMIRNOVA P.F., (1951) - Dokaldy Akad. Nauk. S.S.S.R., 81, 399

BRAGG W.L., BROWN G.B., (1926) - Z. Krist., 63, 122

BRAGG W.L., (1915) - Nature, 95, 561 - Phil. Mag., 30, 305

HANKE K., (1965) - Beiträge Mineral. Petrographie, 11, 535

KAMB B., (1968) - Amer. Mineral., 53, 1439

PAULING L., (1960) - The Nature of Chemical Bond, p. 561, 3e ed. Cornell Univ. Press. Ithaca

RINGWOOD A.E., (1959) - Amer. Mineral., 44, 659

WELLS A.F., (1967) - Structural Inorganic Chemistry, p. 84, 3e ed. Clarendon Press, Oxford

CHAPITRE II

APPAREILLAGES ET MESURES

L'étude qui suit fait appel à des techniques expérimentales très diverses, mais néanmoins classiques. Nous n'en rappellerons donc pas les principes, et nous nous bornerons à citer les ouvrages où elles sont développées. Le but de ce chapitre est de préciser quel appareillage a été utilisé et dans quelles conditions, afin que l'on puisse apprécier la validité des mesures qui sont rapportées.

I.- DIFFRACTION DES RAYONS X

1°) A la température ambiante

Les composés étudiés se présentaient sous forme de poudre, ou de monocristaux ; nous ne parlerons que de l'étude de ces derniers.

a - Orientation et détermination des caractéristiques cristallines

Cette étude a été faite, principalement, à l'aide d'un goniomètre à rayons X Stoe d'un type nouveau, appelé Explorer. Cet appareil a la particularité de permettre l'exploration du réseau réciproque dans les trois directions de l'espace, à partir d'un seul monocristal orienté une fois pour toute.

En effet, sa géométrie est telle que l'on peut photographier tous les plans en zone d'une rangée par la méthode de précession de Buerger, et tous les plans perpendiculaires par la méthode de De Jong - Bouman. Ces deux méthodes donnent des images non déformées, et agrandies dans un même rapport, des plans du réseau réciproque (cf. figure II-1).

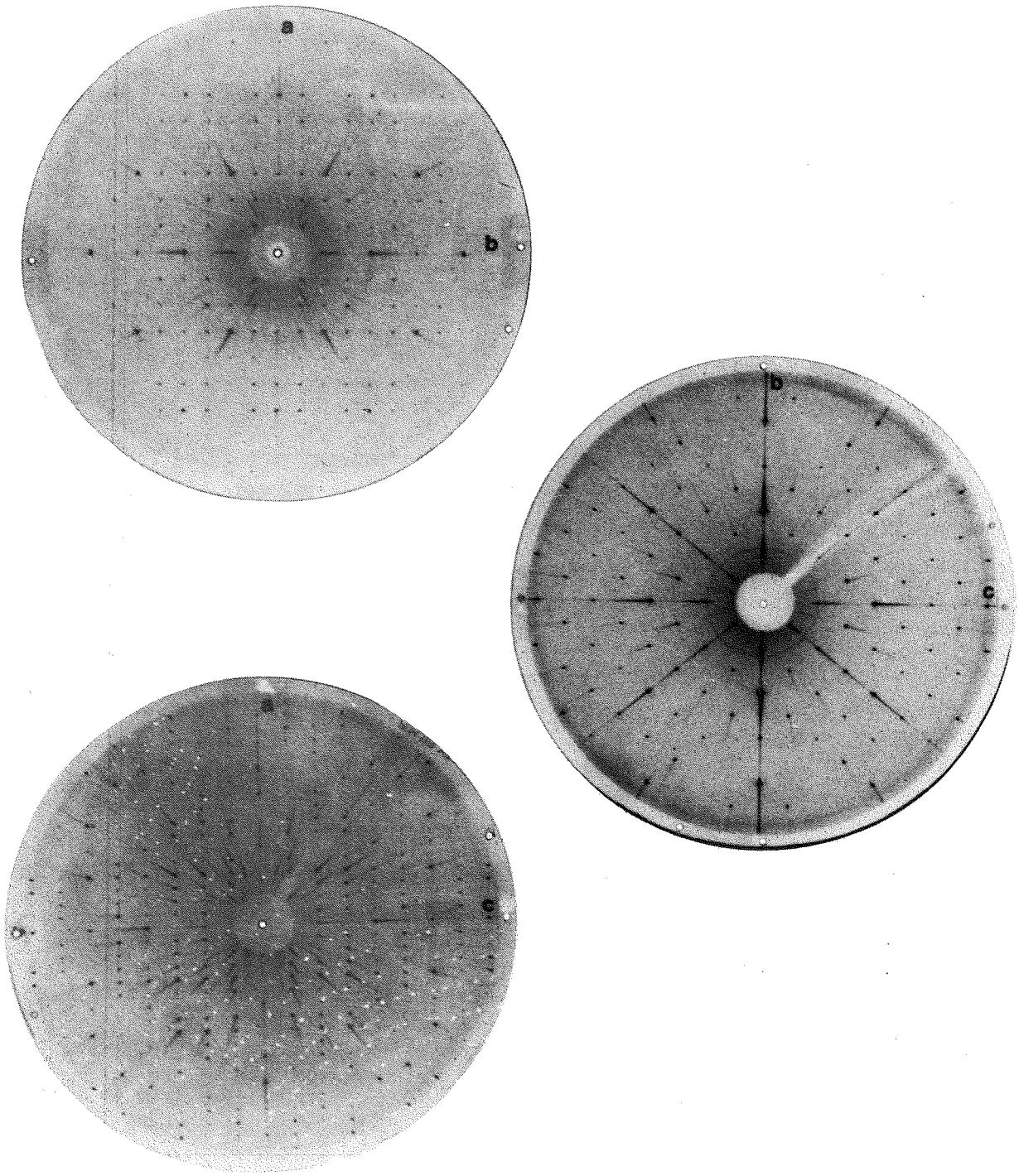


Figure II-1 : Fe_2GeS_4 ; plans de base du réseau réciproque (chambre Explorer)

La détermination du groupe d'espace et des paramètres de la maille se fait donc directement. La précision de leur mesure est de 0,3 %.

b - Mesures d'intensité

Les intensités des pics de diffraction ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Hilger et Watts à quatre cercles. Cet appareil était piloté, en temps partagé, par un ordinateur CAE 510, selon le système Lami de G. Bassi (1974).

Deux techniques de mesure ont été utilisées : mesure par intégration et mesure rapide.

La méthode de mesure par intégration est une méthode classique. Dans notre cas, le balayage du pic de diffraction était définie par un mouvement des arcs 2θ et Ω couplés ; le pas d'intégration était de 1/100e de degré ; le fond continu était mesuré au voisinage du pic considéré.

La méthode de mesure rapide est beaucoup plus récente (Bassi, 1973), nous en exposerons les points essentiels.

Si l'on considère une réflexion d'angle de Bragg θ, le rapport de son intensité intégrée à la fréquence de comptage en son sommet ne dépend que du cristal et du spectre des rayons X incidents ; soit $R(\theta)$ ce rapport :

$$R(\theta) = \frac{I_o(\theta)}{F_s(\theta)}$$

avec $I_o(\theta)$ = intensité intégrée corrigée du facteur de Lorentz-polarisation

$F_s(\theta)$ = fréquence enregistrée (coups/seconde) au sommet.

Pour un cristal sphérique $R(\theta)$ est calculable ; son expression, pour un spectre de rayons X donné, n'est fonction que de l'angle d'ouverture sous lequel est vu le cristal à partir du foyer du tube, et de l'angle de dispersion moyen de la mosaïque cristalline.

La méthode de mesure rapide consiste donc à construire expérimentalement, dans un premier temps, la courbe d'étalonnage $R(\theta)$; on utilise pour cela une trentaine de pics moyens bien mesurés, couvrant tout le domaine angulaire des réflexions à enregistrer. Afin de s'afranchir des erreurs statistiques, on détermine alors la courbe

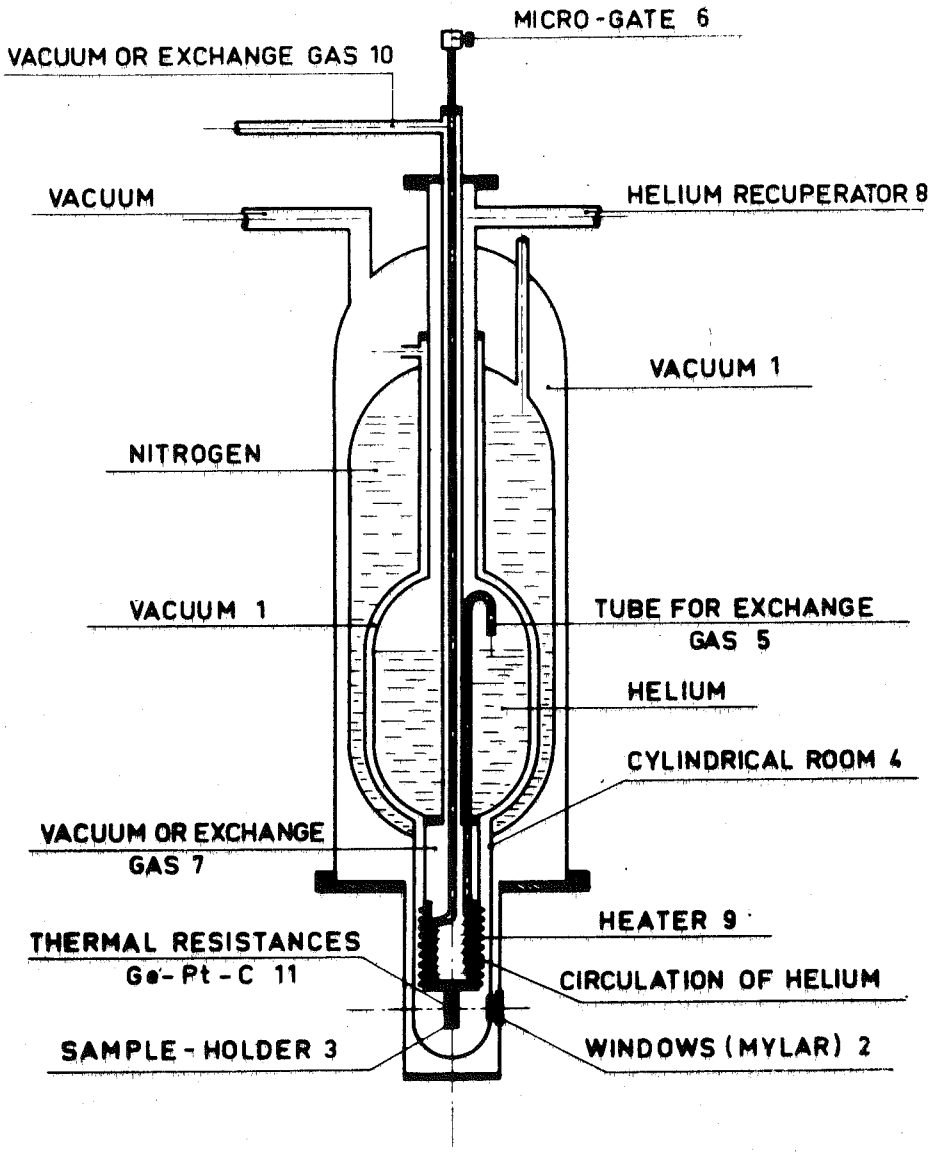


Figure II-2 : Cryostat à température variable pour rayons X

d'étalonnage théorique qui correspond aux points expérimentaux. On mesure rapidement les fréquences au sommet de toutes les réflexions, dont la courbe théorique $R(\theta)$ permet ensuite d'établir les intensités intégrées et corrigées. L'intérêt de cette méthode, outre sa rapidité, est certainement une meilleure précision de mesure des raies faibles.

Dans notre cas, un ajustement préalable du mouvement Ω sur le maximum de chaque réflexion était effectué ; le temps de comptage au sommet était de 20 secondes.

2°) *Diffraction des rayons X à basse température*

Pour ce type d'étude, nous avons utilisé le diffractomètre pour basses températures, mis au point par F. Sayetat (1974, 1975).

Le montage de diffraction des rayons X est un montage Seeman-Bohlin classique avec monochromateur de quartz. L'échantillon, sous forme de poudre, est placé dans un cryostat, centré sur un goniomètre Berthold, dont l'axe de rotation est vertical. Le mouvement du cryostat est solidaire de celui du goniomètre ; l'échantillon reste constamment centré sur l'axe de rotation de l'ensemble dont il épouse la course.

Le cryostat à température variable utilisé est représenté par la figure II-2. Sa queue est munie d'une fenêtre transparente aux rayons X de 10 mm de hauteur et dont l'ouverture permet une exploration angulaire θ comprise entre 3 et 87°. Un système électronique permet de réguler la température de l'échantillon ; la détermination de celle-ci se fait par mesure d'une résistance, de platine ou de carbone, suivant le domaine de température étudié ; on l'estime connue à 0,5 K près.

Nous avons utilisé la radiation $K_{\alpha 1}$ du chrome (λ = 2,28962 Å). Afin de réduire les pertes d'énergie par diffusion de l'air, un tube où l'on avait fait le vide était introduit entre le monochromateur et le cryostat. Les pointés angulaires ont été faits à 0,01 degré près ; la précision relative, sur la distance interréticulaire d'un pic observé à θ = 70° est donc de 6.10^{-5}.

II - DIFFRACTION DES NEUTRONS

Cette partie de notre étude a été faite à la pile Siloé du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, ainsi qu'au réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble.

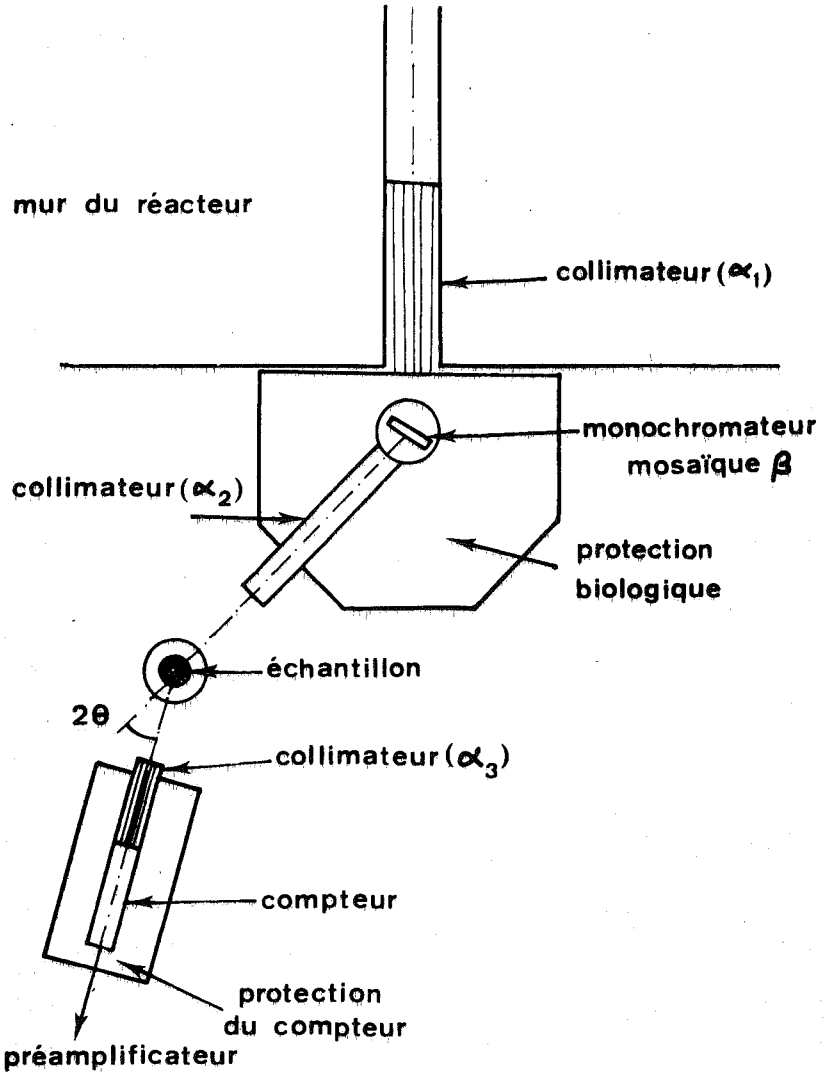


Figure II-3 : Diffraction des neutrons ; schéma du montage expérimental

Nous ne dirons rien de la théorie de la diffraction des neutrons dont on trouvera le développement dans les ouvrages de Bacon (1962) ou de Marshall (1971), par exemple.

La figure II-3 donne le schéma de principe du montage que nous avons utilisé. Un faisceau parallèle de neutrons monocinétiques est obtenu à l'aide de deux collimateurs de divergences α_1 et α_2 encadrant un cristal monochromateur. Les neutrons diffusés par l'échantillon sont détectés par un compteur au BF_3 muni de fentes de Soller (divergence α_3) qui permettent une analyse fine des pics de Bragg. Le choix des valeurs de α_1, α_2 et α_3 repose sur un compromis entre le pouvoir de résolution et la luminosité (Cagliotti, 1958). Dans le cas de Mn_2GeO_4, par exemple, où le meilleur pouvoir séparateur était recherché, la résolution finale était de 0,1 degré environ, mais le temps de comptage était de 6 minutes par point, c'est-à-dire de 2 heures par degré.

Les diffractomètres sont munis d'asservissements digitaux permettant de réaliser la commande automatique en pas à pas du compteur et de l'échantillon avec une précision de 0,01 degré. Un compteur à faible efficacité placé à la sortie du canal α_2 permet de "monitoriser" le faisceau direct et de s'affranchir ainsi des variations de flux du réacteur. A chaque pas, les angles du compteur et de l'échantillon ainsi que le contenu des échelles de comptage, du détecteur moniteur et de celui de mesure, sont imprimés, et perforés sur bande pour un dépouillement automatique des données.

Au niveau de l'échantillon, le flux de neutrons est 10^4 fois plus faible que celui des photons fournis par un tube ordinaire de rayons X. Il est donc nécessaire d'utiliser des volumes de poudre importants afin de réduire l'erreur statistique des mesures. Dans notre cas, ils étaient compris entre 10 et 20 cm^3.

Afin de ne pas entacher les diagrammes de raies parasites, le porte-échantillon est un tube de vanadium, dont la tôle ne donne pas de pic de diffraction aux neutrons, et le rayon de courbure du vase d'aluminium a été choisi suffisamment grand pour que les réflexions du métal passent de part et d'autre du compteur.

Nous avons utilisé quelques fois des cryostats à température variable. Dans ce cas, la température de l'échantillon est régulée et contrôlée en permanence à l'aide de deux thermocouples, ou bien deux résistances, fixées aux deux extrêmités du tube de vanadium. Les fluctuations de température sont inférieures à 2 degrés durant une expérience de 24 heures.

III - MESURES D'AIMANTATION

L'étude de nos composés sous champ magnétique d'intensité moyenne a été effectuée au Laboratoire de Magnétisme du C. N. R. S. Nous avons utilisé les appareillages mis au point par B. Barbara (1968), par C. Veyret (1967) et par J. Pierre.

Pour $TiMn_2O_{4\alpha}$, des mesures sous champs élevés ont été nécessaires ; nous avons bénéficié de l'appareillage mis au point par J.L. Féron (1969) et J.C. Picoche (1969) au Service National des Champs Intenses.

Dans tous les cas, la méthode que nous avons employée est celle de l'extraction axiale. Cette méthode due à P. Weiss (1905) a été développée en particulier par R. Pauthenet (1952) et G. Rimet (1961).

Les électro-aimants utilisés permettaient d'atteindre des champs de 25 kOe sous un courant de 180 ampères. La bobine sans fer du S. N. C. I. permettait d'obtenir un champ de 83 kOe sous un courant de 5 000 A environ.

Les échantillons étudiés étaient polycristallins ; leur masse était de l'ordre de 200 mg. Leur température était déterminée à 0,5 K près, par mesure d'une résistance de platine ou de carbone. Nous estimons à 0,1 u.e.m./g l'incertitude maximale de nos mesures d'aimantation.

L'interpolation de la valeur du champ appliqué, les corrections d'image magnétique, le calcul de l'aimantation et de la susceptibilité inverse, ainsi que le tracé des courbes correspondantes, étaient effectués automatiquement à l'ordinateur, selon un programme Algol établi par nos soins.

IV - MESURES DE RESISTIVITE A BASSE TEMPERATURE

Pour cette étude nous avons utilisé l'appareillage de Y. Capiomont, du Groupe des Transitions de Phases du C. N. R. S. Les mesures ont été faites avec l'aide de H. Daver de ce même laboratoire.

La figure II-4 schématise la méthode très simple utilisée. Le courant continu était fourni par une alimentation stabilisée en tension, réglée sur 50 V. L'intensité était déterminée par la mesure de la d.d.p. aux bornes d'une résistance étalon

$R = 10^7$ Ω. Le voltmètre était un milli-voltmètre numérique Dana à 5 chiffres de 10^{10} Ω de résistance interne, valeur suffisante pour éliminer toute erreur systématique. La sensibilité en courant, du montage était de $0{,}3.10^{-10}$ A, ce qui correspondait à une résistance du circuit de $1{,}7.10^{12}$ Ω environ.

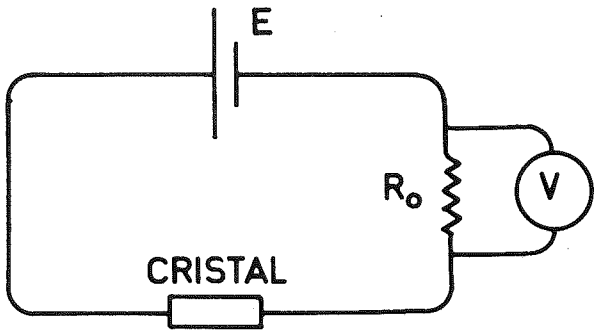


Figure II-4 : Mesure de résistivité électrique ; schéma de principe

L'échantillon monocristallin était refroidi dans une atmosphère d'hélium gazeux directement pompé au-dessus de l'hélium liquide du réservoir. La température était mesurée à l'aide d'un thermocouple AuFe-chromel dont la soudure de référence était maintenue à la température de l'azote liquide ; elle était estimée connue à 0,5 K près.

V - SPECTROMETRIE MÖSSBAUER

Cette étude a été effectuée au Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'U. S. M. G. I, grâce à la collaboration de Melle C. Meyer et de Y. Gros, de ce laboratoire.

L'appareillage utilisé est décrit en détail dans la thèse de Y. Gros (1970).

Le spectromètre Mössbauer est un appareil à vitesse constante. La source de Co^{57}, diffusé dans un réseau de cuivre, est animée d'un mouvement linéaire, alternatif uniforme. Les impulsions comptées pendant des temps égaux sont enregistrées, suivant le signe de la vitesse, dans deux échelles de comptage distinctes. Un programmateur électronique permet, pour chaque température, l'enregistrement automatique du spectre observé. La vitesse de la source est connue avec une précision de 1 % ; sa

stabilité est de 0,2 %.

Les échantillons étudiés sont des pastilles de poudre et de cellulose comprimées, de 20 mm de diamètre et dont l'épaisseur correspond à environ 10 mg/cm^2 de fer.

Le cryostat permet de faire varier la température dans un domaine de 2 à 300 K, avec une précision de 0,1 K.

VI - CALCULS

Pour les calculs numériques, ainsi que le tracé des courbes correspondantes, nous avons largement fait appel aux ordinateurs disponibles à Grenoble.

Les calculs cristallographiques qui nécessitent un nombre de mémoires important ont été effectués à l'Institut de Mathématiques Appliquées de Grenoble (I.B.M. 360-67), ou à partir de terminaux lourds reliés aux ordinateurs I.B.M. 360-91 du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, et C.D.C. 6600 de l'Université Scientifique de Paris IV.

Les calculs d'affinement de structures magnétiques ont été faits à l'Institut Laue-Langevin, en temps partagé, à l'aide du Dec-System-10 de Digital.

Pour les calculs plus modestes, et les tracés en général, nous avons utilisé l'ordinateur C.A.E. 510 du Laboratoire.

REFERENCES DU CHAPITRE II

BACON G.E., (1962) - Neutron Diffraction, Clarendon Press, Oxford

BARBARA B., (1968) - Thèse de 3e cycle, Grenoble

BASSI G., (1973) - J. Appl. Cryst., 6, 280

BASSI G., (1974) - Thèse d'Etat, Grenoble

CAGLIOTTI G., PAOLETTI A., RICCI F.P., (1958) - Nucl. Inst., 3, 223

FERON J.L., (1969) - Thèse d'Etat, Grenoble

GROS Y., (1970) - Thèse d'Etat, Grenoble

MARSHALL W., LOVESEY S.W., (1971) - Theory of Thermal Neutron Scattering, Clarendon Press, Oxford

PAUTHENET R., (1952) - Ann. Phys., 7, 710

PICOCHE J.C., (1969) - Thèse, Grenoble

RIMET G., (1961) - J. Phys. Rad., Suppl. N° 6, 22, 121 A

SAYETAT F., (1974) - Thèse d'Etat, Grenoble

SAYETAT F., (1975) - J. Appl. Phys., (à paraître)

VEYRET C., (1967) - Thèse de 3e cycle, Grenoble

WEISS P., (1905) - J. Phys. Rad., 4, 473

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISTIQUES CRISTALLINES DE DEUX SERIES DE COMPOSES : Me_2GeS_4 ET Me_2SiS_4 AVEC Me = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

I - HISTORIQUE

Nous avons tenté de montrer en introduction à ce travail en quoi l'étude des composés olivine était intéressante, tant du point de vue de la cristallographie que du point de vue du magnétisme;l'abondance des études et des résultats connus relatifs aux oxydes germanates Me_2GeO_4 et surtout silicates Me_2SiO_4 démontre cet intérêt. En ce qui concerne les sulfures du même type, c'est-à-dire les thio-germanates Me_2GeS_4 et les thio-silicates Me_2SiS_4, les travaux publiés étaient beaucoup moins nombreux et surtout moins précis.

Du point de vue de la cristallochimie, on connaissait les résultats suivants :

Rocktäschel et al. (1964) dans une étude de composés ternaires AB_2X_4 obtenus en sulfurant des alliages A_2B (A = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni ; B = Si, Ge) citent l'existence de Mg_2SiS_4, Mn_2SiS_4 et Mg_2GeS_4, composés pour lesquels, au vue des diagrammes de poudre, ils proposent la structure olivine sans étayer aucunement leur affirmation. Ils déclarent d'autre part n'avoir pu obtenir de composés ternaires avec le fer, le cobalt et le nickel.

Parallèlement, Hardy et al. (1965) préparent des poudres et des monocristaux de Mn_2SiS_4 et de Mn_2GeS_4 ; ils montrent que ces composés sont isotypes de l'olivine et en établissent la structure à partir des pics de diffraction de monocristaux enregistrés photographiquement. L'accord entre les facteurs de structure

observés et calculés est très médiocre : 32 % et 26 % respectivement pour ces deux sulfures mixtes ; ce désaccord est essentiellement dû à une erreur dans la localisation des atomes de silicium et de germanium, comme on le verra plus loin.

Viaene et al. (1968) dans leur étude du système Fer-Germanium-Soufre cite l'existence du composé ternaire Fe_2GeS_4, mais ne réussisent pas à indexer son diagramme de poudre.

Enfin, récemment, Iglesias et Steinfink (1973), dans une étude générale des composés du type AB_2X_4, déclarent que leurs tentatives de synthèse sont demeurées infructueuses dans le cas de Cr_2SiS_4, Cr_2GeS_4 ainsi que dans le cas de Fe_2SiS_4.

Du point de vue du magnétisme, aucune étude, aucun résultat relatif à un quelconque composé de ces deux séries n'ont jamais été publiés à notre connaissance.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de tous ces composés.

II - PREPARATION CHIMIQUE DES COMPOSES

1°) Préparation des sulfures mixtes en poudre

Tous ont été préparés à partir des éléments chimiques purs finement broyés et mélangés en proportions stoechiométriques, puis placés dans des ampoules de silice scellées sous vide. Après une montée lente en température, en particulier au voisinage de 450°C, point d'ébullition du soufre, les ampoules sont maintenues à 600°C pendant 24 heures afin de former les sulfures élémentaires. La combinaison de ces sulfures entre eux se fait ensuite à des températures plus élevées, comprises entre 750°C et 1100°C suivant les composés étudiés ; les temps de réaction vont de 48 heures à trois semaines suivant les cas.

Malgré les précautions prises afin de centrer le tube scellé dans une zone isotherme du four, la présence d'un gradient de température, même faible, provoque la migration du soufre d'abord, des sulfures élémentaires ensuite vers l'une ou parfois les deux extrémités opposées de l'ampoule, rendant ainsi le milieu inhomogène et empêchant les réactions d'être complètes. Afin de diminuer au maximum les effets de ce phénomène, nous avons tout d'abord comprimé en pastilles la poudre de départ, puis réduit le volume utile de l'ampoule au volume du composé lui-même, en obstruant toute

la partie vide par une tige de quartz pleine d'un diamètre très voisin du diamètre intérieur du tube. Fermer un tube sous vide est dans ces conditions très facile, et la résistance à la pression d'une ampoule ainsi obtenue est excellente, car le tube ne présente plus de parois amincies par tirage. Dans les cas difficiles, synthèse de Fe_2SiS_4 par exemple, il est parfois nécessaire de reprendre le processus : broyage, mise en ampoule, traitement thermique, mais rapidement car SiS_2 s'hydrolyse à l'air. De ce fait il est rare qu'on observe aux rayons X GeS_2 ou SiS_2 en tant qu'impureté ; ces sulfures s'hydrolysent rapidement pour donner des composés amorphes avec dégagement de H_2S ; seuls les sulfures métalliques MeS sont alors visibles.

a - Cas de Mg_2SiS_4 et de Mg_2GeS_4

48 heures à 1000°C sont suffisantes pour obtenir la combinaison des sulfures ; les poudres obtenues sont homogènes et bien cristallisées. Ces deux composés doivent cependant être protégés du contact de l'air humide car ils s'hydrolysent facilement ; une poudre de Mg_2GeS_4 conservée sans précaution ne diffracte plus aux rayons X au bout de quelques jours.

b - Cas de Mn_2SiS_4 et de Mn_2GeS_4

Ces composés se préparent également avec facilité ; le traitement thermique est analogue à celui de Hardy et al. (1965), 1000°C pendant 48 heures ; ils sont relativement stables à l'air.

c - Cas de Fe_2SiS_4 et de Fe_2GeS_4

La préparation de ces deux sulfures est beaucoup plus délicate ; celle du thiosilicate est même difficile à obtenir ; c'est ce qui explique que certains auteurs aient nié l'existence de ces composés.

Leur synthèse est réalisée à une température plus basse : 750°C, ce qui nécessite un temps de réaction beaucoup plus long ; trois semaines environ sont nécessaires pour obtenir des composés purs et bien cristallisés. Dans des conditions de pression ordinaire, c'est-à-dire en tube scellé, on observe une décomposition de Fe_2SiS_4 et de Fe_2GeS_4 à des températures plus élevées (1000°C). Leur stabilité à l'air est bonne.

d - Cas de Cr_2SiS_4, Ni_2SiS_4, Co_2SiS_4 et des thiogermanates correspondants

Malgré de nombreux essais à des températures variant de 750°C à 1100°C,

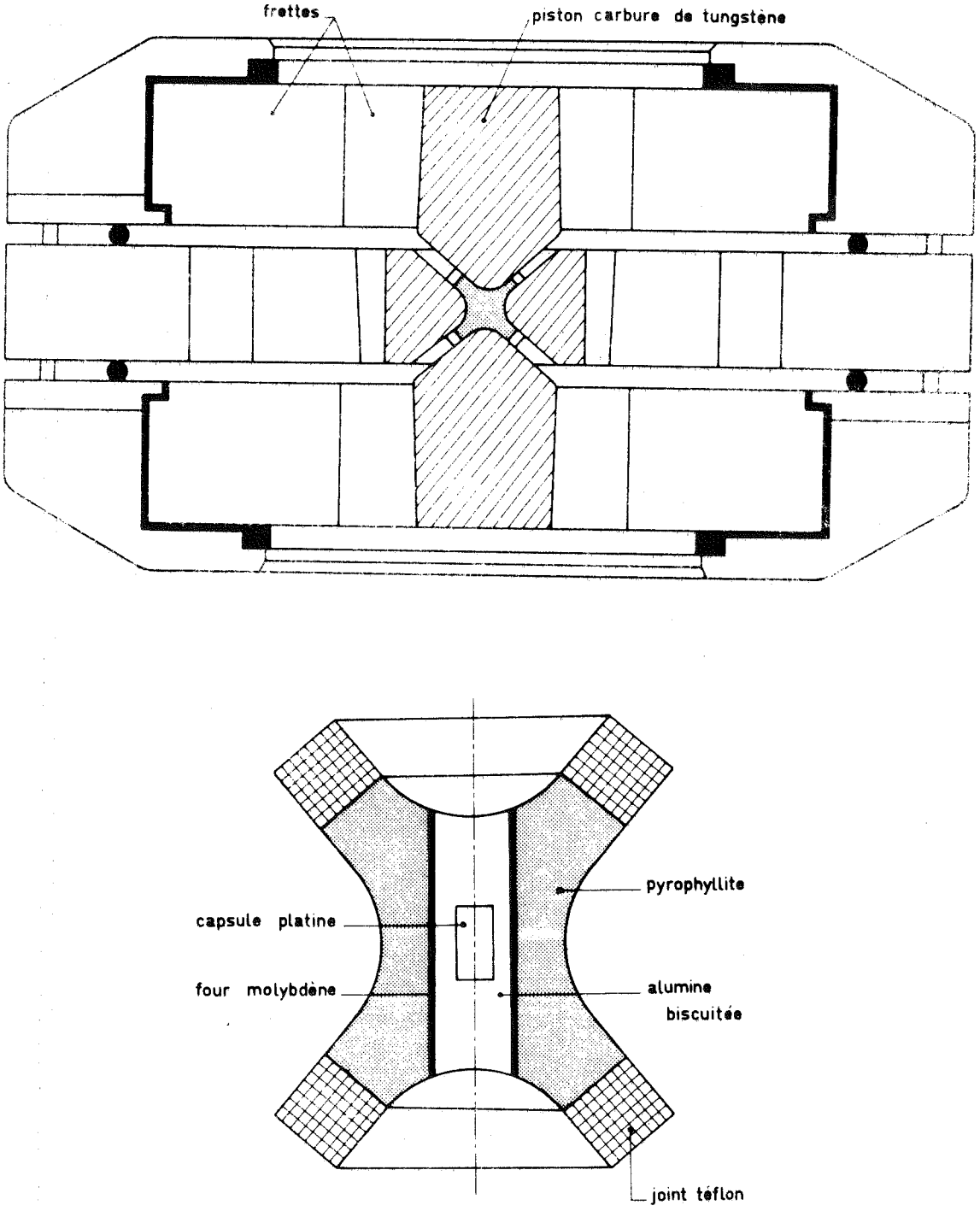


Figure III-1 : Synthèse sous haute pression ; chambre de compression Belt et sa cellule

et durant des périodes plus ou moins longues, aucun de ces composés n'a pu, par cette méthode, être préparé. On observe un mélange de plusieurs sulfures des éléments métalliques de départ, mais aucun composé ternaire n'est apparent.

2°) *Tentatives de synthèse sous haute pression*

A la suite de ces divers essais infructeux, nous avons essayé de préparer les thiosilicates et germanates de nickel et de cobalt en les soumettant à des pressions très élevées. L'appareillage utilisé est décrit en détail dans la thèse de J. Chenavas (1973) ; nous nous contenterons de le présenter en quelques lignes.

La poudre, mélange stoechiométrique des éléments chimiques de départ, est placée dans une capsule de platine. Cette capsule noyée dans une gaine d'alumine biscuitée est introduite en même temps qu'un résistor de microfour en molybdène dans une cellule, en forme de X, de pyrophillite. La cellule est alors placée dans une chambre de compression de type Belt X, elle-même introduite entre le piston et le plateau d'une presse de 300 tonnes ; l'échantillon peut ainsi être soumis à des pressions hydrostatiques atteignant 80 kbar. Un générateur de courant continu capable de débiter 1000 ampères dans le résistor du microfour permet d'obtenir des températures s'élevant jusqu'à 1300°C. La durée d'une réaction de synthèse est généralement fixée à 1 heure (figure III-1).

Plusieurs tentatives ont été effectuées pour synthétiser Ni_2SiS_4, Ni_2GeS_4 et Co_2SiS_4, Co_2GeS_4 ; les conditions de pression étaient de 20, 40, 60, 80 kbar et les températures variaient entre 900 et 1300°C. Les résultats obtenus sont peu concluants ; les diffractogrammes obtenus aux rayons X sont complexes ; plusieurs phases sont visibles, on remarque en particulier la présence de NiS_2 ou de CoS_2. Néanmoins, dans le cas de Ni_2GeS_4, un essai à 40 kbar et 900°C semble avoir conduit à un résultat positif ; on note à côté de la vaësite NiS_2 une phase dont le diagramme de poudre est très voisin de celui de Fe_2GeS_4 ; nous n'avons cependant jamais réussi à obtenir cette phase à l'état pur.

3°) *Synthèse de petits monocristaux*

La présence d'un gradient mal défini conduit, comme on l'a vu plus haut, à des composés inhomogènes et à l'obtention de monocristaux de phases diverses, correspondant surtout aux sulfures élémentaires des éléments métalliques de départ. Dans ces conditions, ne disposant pas d'un four à deux éléments chauffants permettant de contrôler de façon précise le gradient de température nous n'avons pas essayé de pré-

parer des monocristaux par réaction de transport en phase vapeur. Nous avons opéré de la façon suivante :

Le tube scellé contenant la poudre voit sa température décrire lentement (5°C par heure) plusieurs cycles successifs dont la température inférieure est de 400°C et dont les températures supérieures, maintenues en palier pendant 8 heures, augmentent régulièrement à chaque cycle de 100°C, entre 800 et 1100°C. Au terme du refroidissement final on observe dans l'ampoule de petits cristaux de forme polygonale irrégulière dont les dimensions peuvent atteindre le millimètre.

Le mécanisme mis en jeu dans cette croissance cristalline est analogue au phénomène de condensation d'un brouillard de gouttelettes d'eau. A une température donnée, la pression de vapeur saturante au voisinage de la surface d'un grain assimilé à une sphère de rayon R peut s'écrire : (Bruhat, 1968)

$$P_R = P_o \, e^{\frac{C}{R}}$$

où P_o et C sont des constantes ; autrement dit cette pression de vapeur diminue exponentiellement avec le rayon de courbure du grain. Dans une ampoule close où coexistent des grains de taille différente, la vapeur ne peut donc être en équilibre simultanément avec les gros grains et les petits grains. La pression moyenne de la vapeur est supérieure à la pression d'équilibre des gros cristaux et inférieure à celle des petits. Ces derniers vont donc se vaporiser et la vapeur va se condenser sur les gros cristaux. En élevant la température on vaporise successivement des grains de plus en plus gros au profit de grains encore plus gros ; en refroidissant, la vapeur se condense sur de gros cristaux (grand rayon de courbure), ou dans des cavités (courbure négative).

Il est intéressant de remarquer que les cristaux très irréguliers présentant une surface importante par rapport à leur volume sont défavorisés par ce mécanisme et tendent à disparaître au profit de grains présentant pour leur volume une surface minimum. Les monocristaux obtenus sont approximativement sphériques, ce qui en cristallographie est le but recherché.

D'autre part les recuits successifs améliorent considérablement la dispersion angulaire des cristallites qui constituent la mosaïque du cristal ; ces monocristaux donnent aux rayons X des pics de diffraction très fins. Nous avons ainsi préparé des monocristaux de Mg_2SiS_4, Mg_2GeS_4, Fe_2SiS_4.

Cette méthode est cependant peu rapide et ne permet pas la synthèse de gros monocristaux.

4°) *Synthèse de gros monocristaux*

Certaines ambiguïtés rencontrées dans l'étude de la spectrométrie Mössbauer de Fe_2SiS_4 et de Fe_2GeS_4, pouvant être levées par des mesures faites sur des monocristaux de grande taille, nous nous sommes adressés à des spécialistes de la cristallogénèse en phase vapeur pour les obtenir. Le Professeur R. Nitsche de Fribourg (Allemagne) a préparé pour nous des plaquettes minces de Fe_2GeS_4 dont les dimensions atteignaient 7 x 4 x 0,3 mm ; B. Malaman de Nancy a pu obtenir des cristaux de Fe_2SiS_4 d'un volume voisin de 0,5 cm^3 où nous avons taillé des lames minces.

Compte-tenu des difficultés que nous avions rencontrées dans la préparation de Fe_2SiS_4, il est intéressant de voir comment B. Malaman les a tournées.

Dans un premier temps, Malaman prépare l'alliage Fe_2Si. Un mélange stoechiométrique des deux éléments de départ est placé dans une ampoule de quartz dégazée ; un agent de transport gazeux $SiCl_4$ est alors introduit dans l'ampoule sous 80 torr à 25°C. Le tube est alors scellé et maintenu dans un four à 900°C pendant 48 heures.

Il attaque ensuite l'alliage Fe_2Si par le soufre en ampoule de quartz à 900°C pendant 24 heures, et obtient ainsi une poudre de Fe_2SiS_4.

La poudre est à nouveau placée dans une ampoule de silice dégazée, où l'on introduit de l'iode gazeux comme agent de transport. Le tube scellé est alors mis dans un four à gradient, à deux zones chauffantes dont les températures sont maintenues pendant 15 jours à : T_1 = 950°C et T_2 = 930°C ; le transport se produit du chaud vers le froid.

III - CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES

1°) *Groupe d'espace*

Pour tous ces composés, l'étude de monocristaux par les méthodes de Weissenberg, de Buerger (précession) et de De Jong-Bouman, montre : (figure II-1)

- que la symétrie de la maille est orthorhombique ;

- que les règles de non-extinction des taches observées sont les suivantes :

(h k 0)	h = 2n
(0 k 1)	k + 1 = 2n
(h 0 1) , (h k 1)	h, k, 1 quelconques.

Deux groupes d'espace conviennent :

$Pn2_1a$ (C_2^9v) et Pnma ($D_2^{16}h$)

Les tests de piézo-électricité étant négatifs, on peut considérer que Pnma est le groupe spatial le plus probable.

2°) *Paramètres de maille*

Les paramètres de maille ont été déterminés de deux façons. D'une part, à partir de clichés de poudre obtenus à l'aide d'une chambre de focalisation C.G.R. au fer, d'autre part à partir des matrices d'orientation de monocristaux, obtenues au diffractomètre automatique. Dans le premier cas, un étalon, KCl ou poudre de quartz, était mêlé à l'échantillon ; des corrections d'origine et d'étirement du film, déterminées selon une méthode de moindres carrés appliquée aux raies observées de l'étalon, ont été apportées. Dans les deux cas, des affinements de la maille ont été ensuite effectués à l'ordinateur, à partir des observations corrigées. Les résultats sont consignés dans le tableau III-1. Les programmes de calcul utilisés étaient des programmes en Algol de G. Bassi, ou en Fortran de H. Vincent (Vincent et Perrault, 1971).

Tableau III-1

Paramètres de maille des composés obtenus ; (290 K)

Me	rMe^{2+} (Å)	Me_2SiS_4 (Å)	Me_2GeS_4 (Å)
Mg	0,72	12,667(2) 7,409(1) 5,916(1)	12,773(3) 7,435(2) 6,005(2)
Mn	0,83	12,653(3) 7,426(2) 5,931(2)	12,746(3) 7,433(2) 6,013(2)
Fe	0,78	12,407(2) 7,198(1) 5,812(1)	12,467(2) 7,216(1) 5,901(1)
Ni (40 kb)	0,69		12,056(7) 6,995(4) 5,729(5)

3°) *Diagrammes de poudre*

Tous les diagrammes de poudre obtenus présentent de fortes ressemblances et montrent que tous ces composés sont vraisemblablement isotypes de l'olivine (cf. tableaux III-2 et III-3).

4°) *Anomalies des paramètres de maille*

En plus des paramètres du réseau des divers composés ternaires Me_2SiS_4 et Me_2GeS_4 obtenus, nous avons porté dans le tableau III-1 les rayons ioniques des cations Me^{2+} correspondants, déterminés par Shannon (1969). Certaines anomalies sont alors évidentes. Les thiosilicates et germanates des métaux de transition ont des mailles trop petites par rapport à celles des composés de magnésium correspondants. Mn_2SiS_4, par exemple, a une maille de taille voisine de celle de Mg_2SiS_4, alors que le rayon ionique du manganèse Mn^{2+} (0,83 Å) est considérablement plus grand que celui du magnésium Mg^{2+} (0,72 Å). De même Fe_2GeS_4, par exemple, possède une maille nettement plus petite que celle de Mg_2GeS_4 alors que d'après le rayon ionique du fer Fe^{2+} (0,78 Å) le phénomène inverse était attendu.

L'explication de ces anomalies nous a paru résider dans la nature de la liaison Me-S. Si la liaison Mg-S est certainement ionique, la liaison Fe-S par exemple peut présenter un caractère partiellement covalent plus ou moins important ; cette covalence partielle affecterait alors la distance Fe-S en la réduisant.

Dès lors la connaissance exacte des distances Me-S, et si possible, l'étude électronique de ces liaisons prenaient un certain intérêt. La détermination précise de la structure cristalline de quelques uns de ces composés était donc nécessaire.

Tableau III-2

Diagrammes de poudre des composés Me_2SiS_4

Mg_2SiS_4			Mn_2SiS_4			Fe_2SiS_4		
h k l	I_o	d_o	h k l	I_o	d_o	h k l	I_o	d_o
2 0 0	3	6,327	2 0 0	3	6,319	2 0 0	2	6,221
2 1 0	14	4,814	1 0 1	6	5,357	1 0 1	9	5,262
0 1 1	8	4,618	2 1 0	9	4,822	2 1 0	6	4,694
1 1 1 / 2 0 1	9	4,329	0 1 1	8	4,632	0 1 1	4	4,517
2 1 1	3	3,740	1 1 1 / 2 0 1	30	4,357	1 1 1 / 2 0 1	34	4,247
0 2 0	4	3,710	0 2 0	5	3,707	0 2 0	3	3,594
3 0 1	11	3,438	3 0 1	25	3,442	3 0 1	25	3,368
2 2 0 / 4 0 0	10	3,184	3 1 1	39	3,122	3 1 1	37	3,054
			1 2 1	44	3,054	1 2 1	42	2,969
3 1 1	22	3,120	2 2 1	37	2,819	2 2 1	46	2,742
1 2 1	25	3,050	4 0 1	29	2,795	4 0 1	27	2,735
0 0 2	14	2,958	1 1 2 / 2 0 2	4	2,691	1 1 2 / 2 0 2	8	2,632
4 1 0 / 1 0 2	3	2,914	2 1 2 / 3 2 1	3	2,523	2 1 2 / 3 2 1	10	2,465
2 2 1 / 4 0 1	100	2,803	2 2 2 / 4 0 2	100	2,171	1 3 1 / 5 1 1	21	2,179
1 1 2 / 2 0 2	9	2,686	4 1 2	4	2,080	2 2 2 / 4 0 2	100	2,123
3 2 1 / 2 1 2	3	2,519	6 1 0 / 3 2 2	7	2,031	4 1 2	11	2,033
3 0 2	2	2,330	3 3 1	16	2,009	3 3 1	16	1,954
2 2 2 / 4 0 2	67	2,169	5 2 1	13	1,976	5 2 1	17	1,927
2 3 1	5	2,145	1 0 3 / 4 3 0	2	1,951	1 0 3	4	1,914
4 1 2	7	2,075	2 0 3 / 1 1 3	6	1,888	4 3 0	6	1,897
6 1 0 / 3 2 2	9	2,032	0 4 0 / 4 3 1	23	3,614	1 1 3 / 2 0 3	9	1,850
3 3 1	8	2,008				0 4 0	17	1,799
5 2 1	2	1,973						

Tableau III-3

Diagrammes de poudre des composés Me_2GeS_4

Mg_2GeS_4			Fe_2GeS_4			Ni_2GeS_4 (HP)		
h k l	I_o	d_o	h k l	I_o	d_o	h k l	I_o	d_o
2 0 0	17	6,401	2 0 0	12	6,236	2 0 0	f	6,009
1 0 1	12	5,436	2 1 0	56	4,718	1 0 1	tf	5,189
2 1 0	100	4,848	0 1 1	17	4,574	2 1 0	TF	4,544
0 1 1	32	4,674	1 1 1	24	4,287	0 1 1	m	4,420
1 1 1	20	4,378	2 0 1			1 1 1	m	4,140
2 0 1			2 1 1	6	3,678	2 0 1		
2 1 1	8	3,771	0 2 0	23	3,607	2 1 1	tf	3,544
0 2 0	19	3,717	3 0 1	45	3,397	0 2 0	m	3,480
3 0 1	12	3,472	3 1 1	95	3,075	3 0 1	F	3,282
2 2 0	22	3,211	1 2 1	98	2,989	3 1 1	TF	2,970
4 0 0			1 0 2	21	2,862	1 2 1	TF	2,888
3 1 1	75	3,147	4 1 0			4 1 0	m	2,761
1 2 1	57	3,064	2 2 1	84	2,759	1 0 2		
0 0 2	5	3,003	4 0 1			2 2 1	TF	2,668
4 1 0	15	2,931	1 1 2	32	2,665	4 0 1		
1 0 2			2 0 2			1 1 2	F	2,603
2 2 1	45	2,833	3 0 2	11	2,406	2 0 2		
4 0 1	35	2,818	5 0 1	12	2,297	3 0 2	f	2,332
1 1 2	30	2,722	1 2 2	14	2,246	5 0 1	f	2,222
2 0 2			2 3 0			2 2 2	TF	2,075
3 0 2	13	2,455	2 2 2	100	2,144	4 0 2		
5 0 1	12	2,351	4 0 2			4 1 2	f	1,990
2 2 2	50	2,193	4 1 2	16	2,053	3 2 2	m	1,939
4 0 2			3 2 2	20	2,000	6 1 0		
4 1 2	10	2,099	6 1 0			3 3 1	F	1,904
3 2 2	21	2,047	3 3 1	24	1,962	6 0 1		
6 1 0			6 0 1			4 3 0	f	1,844
3 3 1	16	2,017	5 2 1	3	1,937	4 2 2	m	1,792
6 0 1			4 3 0	13	1,903			

REFERENCES DU CHAPITRE III

BRUHAT G., (1968) - Thermodynamique - Masson Edit. (Paris), p. 360

CHENAVAS J., (1973) - Thèse d'Etat (Grenoble)

HARDY A., PEREZ G., SERMENT J., (1965) - Bull. Soc. Chim. France, 8, 2638

IGLESIAS J.E., STEINFINK H., (1973) - J. Solid State Chem., 6, 119

ROCKTÄSCHEL G., RITTER W., WEISS A., (1964) - Z. Naturforschg., 19b, 958

SHANNON R.D., PREWITT C.T., (1969) - Acta Cryst., B 25, 925 ; B 26, 1046 (1970)

VIAENE W., MOREAU J., (1968) - C.R. Acad. Sci. Paris, 266 D, 1543

VINCENT H., PERRAULT G., (1971) - Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr., 94, 551

CHAPITRE IV

ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X DE LA STRUCTURE CRISTALLINE DES SULFURES MIXTES Mg_2SiS_4, Fe_2SiS_4 ET Fe_2GeS_4

I - STRUCTURE CRISTALLINE DE Mg_2SiS_4

Le monocristal de Mg_2SiS_4 que nous avons utilisé avait la forme d'un parallélépipède, approximativement rectangulaire, de petites dimensions :

0,20 x 0,17 x 0,14 mm.

Il était de nature peu absorbante aux rayons X ; son coefficient d'absorption linéaire vaut : $\mu = 19\ cm^{-1}$ pour la radiation Kα du molybdène. Si on l'assimile à une sphère de même volume on obtient une quantité $\mu R = 0,2$. Dans ces conditions les corrections d'absorption sont négligeables devant les incertitudes des mesures. Afin d'éviter toute attaque par l'air humide, le cristal était protégé par un film épais de laque cellulosique.

Les intensités des réflections ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique Hilger et Watts à 4 cercles. Tous les pics dont l'angle θ était inférieur à 35° pour la radiation MoKα ont été enregistrés. La technique de mesure utilisée était celle développée par Bassi (1973), dite de "mesures rapides". On enregistre pour chaque pic la fréquence de comptage F_S en son sommet ; une courbe d'étalonnage permet ensuite de passer de cette fréquence à la valeur de l'intensité intégrée I_o du pic considéré (cf. chapitre II). La figure IV-1 représente les points expérimentaux (I_o, F_S) associés à un certain nombre de raies de moyenne intensité couvrant tout le domaine angulaire θ balayé, ainsi que la courbe théorique la mieux adaptée au cristal. Cette courbe correspond à un angle d'ouverture, sous lequel un plan diffractant voit la

source de rayons X, de 0,10°, et à une dispersion angulaire moyenne de la mosaïque de 3/100e de degrés. L'accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique est convenable ; cette méthode de mesure était donc dans ce cas parfaitement applicable. Après avoir éliminé les raies très très faibles dont l'écart statistique était de l'ordre de la valeur mesurée, nous avons obtenu 924 intensités.

Compte-tenu de l'isomorphie prévisible de ce composé avec l'olivine, nous avons procédé immédiatement à l'affinement de la structure. Les calculs ont été faits à l'aide de l'ordinateur I.B.M. 360-67 de Saint-Martin d'Hères ; nous avons utilisé le système de programmes cristallographiques X.Ray de Stewart et al. (1970), mis au point à Grenoble par Tran Qui Duc. Les coordonnées et les facteurs de température ont été affinés à l'aide du programme de moindres carrés à matrice complète de Kundel ; les facteurs de diffusion étaient ceux établis par Cromer et Waber (1965) ; nous avons introduit les facteurs de dispersion anomale correspondants $\Delta f'$ et $\Delta f''$ calculés par Cromer (1965).

L'affinement a convergé rapidement et s'est stabilisé pour une valeur du résidu cristallographique de R = 0,044 ($R = \frac{\Sigma \| |F_o| - |F_c| \|}{\Sigma |F_o|}$ où F_o et F_c sont respectivement les facteurs de structure observés et calculés). Les paramètres de position des sites occupés et leurs coefficients d'agitation thermique anisotropes sont contenus dans le tableau IV-1 ; le tableau IV-2 permet de comparer les facteurs de structure observés et calculés correspondants.

Tableau IV-1

Paramètres de position et d'agitation thermique de Mg_2SiS_4

	S(1)	S(2)	S(3)	Si	Mg(1)	Mg(2)
Site	8d	4c	4c	4c	4a	4c
x	0,3336(1)	0,4074(1)	0,5648(1)	0,4101(1)	0	0,2297(2)
y	0,0247(1)	1/4	1/4	1/4	0	1/4
z	0,2464(2)	0,7386(3)	0,2386(3)	0,0938(3)	0	0,5082(5)
u_{11} ($Å^2$)	0,0075(3)	0,0078(6)	0,0041(5)	0,0040(7)	0,0103(10)	0,0076(10)
u_{22} ($Å^2$)	0,0064(3)	0,0075(6)	0,0081(6)	0,0052(7)	0,0109(11)	0,0125(11)
u_{33} ($Å^2$)	0,0054(4)	0,0029(6)	0,0055(6)	0,0015(7)	0,0080(10)	0,0088(11)
u_{12} ($Å^2$)	- 0,0021(3)	0	0	0	0,00156(9)	0
u_{13} ($Å^2$)	0,0005(4)	0,0001(6)	0,0003(6)	- 0,0000(6)	0,0003(9)	0,0001(9)
u_{23} ($Å^2$)	- 0,0005(4)	0	0	0	- 0,0022(10)	0

Tableau IV-2

Mg_2SiS_4 - Facteurs de structure observés et calculés (multipliés par 10)

	H,0,0		12	457	480	14	334	328	16	322	340	3	311	291	4	178	172	18	298	311
			16	311	318	16	269	267				4	218	201	5	268	257			
2	327	237				20	332	336		H,8,1		5	112	110	6	118	116		H,2,3	
4	494	415		H,8,0					2	122	134	6	643	567	7	167	175	1	308	290
6	161	145					H,3,1		3	223	204	7	303	292	8	546	557	2	1331	1397
8	345	299	0	1129	1117				4	432	420	8	93	90	10	522	519	3	111	105
10	173	164	2	281	274	0	202	175	5	203	197	9	250	237	11	172	165	4	255	238
12	1174	1167	4	123	123	1	201	201	6	103	103	10	548	515	12	150	156	5	470	449
14	134	88	6	362	365	2	421	384	7	327	316	12	168	155	16	98	109	7	128	128
16	284	291	8	124	117	3	537	522	8	250	245	13	212	208				8	135	127
18	377	391	10	155	164	4	276	240	10	85	91	14	436	423		H,8,2		9	412	399
			12	489	476	5	178	168	14	121	117	15	157	163	0	280	244	10	875	851
	H,1,0		14	127	147	6	412	390	15	170	169	16	401	411	1	110	119	13	253	246
						8	191	178				18	221	222	2	115	125	14	617	609
2	587	526		H,9,0		9	300	273		H,9,1		19	160	162	3	178	167	15	83	79
4	234	207				10	184	175							4	456	434	16	165	173
6	700	669	2	542	531	12	252	246		H,3,2					6	169	179	17	151	138
8	300	269	4	209	216	13	147	152	0	499	500				7	161	152			
10	374	353	6	299	299	14	351	349	2	100	103	1	362	337	8	407	393		H,3,3	
12	766	739	10	391	390	16	364	369	3	226	218	2	274	242	9	130	141			
14	471	464	12	362	368	19	160	169	4	145	142	4	60	64	10	144	145	0	605	565
16	95	92							6	329	327	5	374	364	12	122	121	1	232	210
18	463	474		H,10,0			H,4,1		8	365	361	6	130	109	13	133	144	2	71	56
20	288	303							9	125	126	7	252	238				3	338	300
			0	482	496	2	92	94	10	337	341	8	571	554		H,9,2		4	562	537
	H,2,0		4	216	222	3	426	412	12	255	268	9	68	62				5	165	152
			6	584	567	4	914	864				10	564	536	1	191	194	7	166	153
0	491	430	8	222	243	5	349	324		H,10,1		11	258	243	2	363	354	8	69	64
2	494	443				6	140	135				12	200	183	4	479	477	9	125	111
4	180	178		H,11,0		7	604	563	1	220	214	13	95	96	5	167	171	10	482	455
6	1802	2095				8	602	559	2	221	220	14	214	211	6	93	93	12	503	501
8	228	225	2	154	143	10	107	97	4	214	231	17	139	145	7	116	116	14	337	333
10	317	293	4	365	362	11	155	155	9	163	159	18	192	188	8	130	134	16	516	536
12	196	201	6	196	206	12	130	118	10	129	131				10	100	106	18	113	119
14	226	219	8	396	415	13	89	92	11	98	86		H,4,2		11	146	151			
16	97	108				14	330	328							12	129	144		H,4,3	
18	422	422		H,0,1		15	268	272		H,11,1		0	625	499						
						16	272	271				1	214	209		H,10,2		1	296	279
	H,3,0		2	327	251	17	99	100	0	230	252	3	262	258				2	340	324
			3	608	548	19	145	139	2	223	232	4	902	875	0	273	281	3	336	310
4	613	598	4	1336	1406				3	150	148	5	69	57	1	87	88	4	1090	1091
6	618	593	5	437	391		H,5,1		4	197	203	7	229	219	2	342	327	5	103	86
8	596	561	6	174	155				6	321	326	8	816	774	3	118	125	7	309	294
12	696	677	7	713	710	0	611	582				9	230	214	6	90	86	8	929	907
14	227	230	8	786	719	1	139	122		H,0,2		10	346	335	7	109	114	9	69	70
16	281	287	10	219	205	2	52	49				12	374	360	8	111	123	10	72	73
18	449	455	11	211	206	3	443	420	0	1083	1011	13	229	219	9	113	111	11	277	268
			12	161	146	4	134	131	1	321	268	14	141	158	10	115	113	15	229	217
	H,4,0		13	112	108	5	143	132	2	42	38	15	137	146				16	323	314
			14	450	437	6	327	304	3	351	302	16	137	133		H,11,2				
0	1814	2195	15	330	327	8	500	475	4	1144	1195	18	154	155					H,5,3	
2	268	245	16	373	371	9	243	221	5	75	63				1	126	124			
4	229	198	17	108	111	10	424	422	6	158	141		H,5,2		2	256	260	0	176	167
6	255	240	19	156	161	12	282	271	7	261	252				4	148	150	1	206	199
8	261	245	20	123	126	13	151	151	8	1026	978	1	330	309	5	155	146	2	276	256
10	165	162				14	83	73	9	261	250	2	390	377				3	271	249
12	950	934		H,1,1		16	155	156	10	450	436	4	638	609		H,0,3		4	192	172
14	105	112				18	284	288	12	502	477	5	299	285				5	95	71
16	225	238	0	457	376				13	264	255	6	104	97	1	392	361	6	639	621
18	271	289	1	250	237		H,6,1		14	238	237	7	206	188	2	279	275	7	91	88
			2	222	180				15	166	165	8	67	28	3	411	392	8	364	341
	H,5,0		3	665	578	1	438	424	16	178	174	11	238	231	4	1347	1365	9	72	81
			4	69	60	2	668	620	18	222	225	12	206	201	5	132	113	10	633	633
2	671	639	5	211	205	3	135	119	19	133	141	13	89	96	6	57	51	14	87	84
4	125	113	8	425	392	4	73	83	20	107	107	14	540	545	7	419	382	16	319	324
6	508	491	9	311	297	5	110	112				16	311	315	8	1157	1119			
10	514	499	10	368	345	6	92	87		H,1,2		17	112	114	9	91	87		H,6,3	
12	604	597	13	175	176	7	95	102				18	145	146	11	352	339			
14	547	574	14	234	221	8	132	120	1	475	399				14	78	86	1	186	168
16	89	96	15	77	77	9	349	326	2	182	154		H,6,2		15	254	251	2	929	907
18	368	391	16	278	285	10	460	441	4	493	461				16	418	413	3	79	70
			18	139	161	11	134	132	5	407	382	0	129	117	19	122	124	4	335	328
	H,6,0		19	162	171	12	152	143	6	125	94	1	151	142				5	293	276
			20	137	127	13	284	279	7	255	244	2	832	789		H,1,3		7	92	88
0	511	490				14	173	168	8	303	284	3	230	212				8	209	211
2	177	169		H,2,1		16	110	114	9	63	51	4	70	60	0	206	183	9	280	278
4	226	219							10	302	292	5	71	68	1	289	271	10	554	543
6	1305	1312	1	714	659		H,7,1		11	285	276	6	373	354	2	154	142	13	157	166
8	253	250	2	1166	1303				12	225	204	7	215	207	3	371	345	14	394	391
10	190	198	3	236	211	0	354	342	13	107	109	9	184	179	4	428	397			
14	102	108	4	116	111	1	102	93	14	454	454	10	320	316	5	160	149		H,7,3	
16	102	111	5	215	231	2	374	368	16	204	203	13	170	167	6	436	408			
			6	148	129	3	341	306	17	140	145	14	265	254	7	169	151	0	639	625
	H,7,0		7	136	138	4	299	291	18	163	181	15	129	126	8	264	243	1	101	91
			8	362	342	5	76	81				16	264	277	9	135	113	2	150	159
2	181	178	9	542	510	6	498	490		H,2,2					10	659	630	3	181	182
4	605	583	10	779	731	9	192	179					H,7,2		12	253	246	4	485	484
6	405	392	11	185	171	12	351	351	0	138	102				14	225	220	5	88	92
8	611	611	12	171	164	13	96	101	1	213	189	1	236	221	16	471	475			
10	180	183	13	416	399	14	320	333	2	1217	1357	2	389	373						

H,7,3

6	186	188
7	98	100
10	255	249
12	514	523
14	303	313

H,8,3

1	147	147
2	376	383
3	182	179
4	589	583
7	144	149
8	488	480
10	191	196
11	142	146

H,9,3

0	239	236
1	105	98
2	219	215
3	136	135
6	510	517
8	256	273
10	459	468

H,10,3

1	90	68
2	389	397
4	364	362
5	137	125
8	236	264
9	164	159

H,11,3

0	401	412
2	114	115
3	96	89
4	303	306

H,0,4

0	1526	1543
1	110	106
2	65	60
3	172	162
5	218	205
6	363	348
7	129	119
8	234	212
9	115	110
10	211	197
12	667	657
18	460	481

H,1,4

2	116	113
4	223	202
5	103	103
6	403	373
8	178	173
9	67	65
11	126	127
12	437	428
14	104	105
17	102	115
18	240	247

H,2,4

0	238	208
1	204	194
2	69	40
3	160	152
4	172	163
5	121	110
6	1168	1168
8	77	83
9	114	115
11	124	122
12	444	453
14	205	203
16	128	143
18	213	207

H,3,4

2	432	400
3	58	53
4	114	105
5	83	78
6	369	348
8	114	101
10	220	217
11	127	130
12	393	352
16	136	146

H,4,4

0	1227	1219
1	90	94
3	150	140
5	180	167
6	222	207
7	87	89
8	174	165
9	87	96
10	148	147
12	508	508

H,5,4

2	189	170
4	442	420
5	98	84
6	280	294
8	328	328
9	77	83
10	233	221
11	97	90
12	348	351
14	243	246
16	156	166

H,6,4

0	77	11
1	134	121
3	124	117
5	99	93
6	740	730
8	122	137
9	89	85
11	86	85
12	231	228
14	94	102

H,7,4

2	451	447
4	251	238
6	224	239
8	237	249
10	304	313
11	98	96
12	281	283
14	151	153

H,8,4

0	633	608
1	81	72
2	103	102
3	104	93
5	99	93
12	225	217

H,9,4

2	218	223
4	373	375
6	182	185
8	269	281
10	214	209

H,10,4

0	181	187
6	294	271

H,0,5

1	407	380
2	105	104
3	270	260
4	928	913
5	244	243
7	149	148
8	633	610
9	260	264
10	106	99
11	503	508
14	281	298
16	314	322
17	217	226

H,1,5

0	72	74
1	464	431
2	116	100
3	289	270
5	357	339
6	115	112
7	349	327
8	304	290
9	249	249
10	314	312
11	99	93
13	141	131
14	161	161
15	162	172
16	263	261

H,2,5

2	884	830
3	282	266
5	566	537
7	150	139
8	216	211
9	129	130
10	631	627
11	296	299
13	126	126
14	283	295
15	209	223
16	164	178
17	307	318

H,3,5

0	252	242
1	454	430
2	284	261
3	272	259
4	208	207
5	308	281
6	175	182
7	277	265
8	132	121
9	234	236
10	169	172
11	115	108
12	223	244
13	151	153
14	231	264
15	150	159
16	314	327

H,4,5

1	343	321
3	205	195
4	752	733
5	212	208
7	116	116
8	503	483
9	223	222
11	436	441
14	218	219
16	245	241

H,5,5

0	341	322
1	320	300
3	251	238
4	81	82
5	301	289
6	331	328
7	287	287
8	353	360
9	211	209
10	363	366
12	170	160
13	92	87
15	131	144

H,6,5

2	543	532
3	176	172
4	104	116
5	399	392
7	104	110
10	379	386
11	214	222
14	164	162

H,7,5

0	351	355
1	312	306
2	289	279
3	208	207
4	246	253
5	180	172
6	293	299
7	164	162
9	176	179
12	306	309

H,8,5

1	222	210
2	128	141
3	87	83
4	371	367
5	138	135
8	220	222
9	134	136
10	96	101

H,9,5

0	310	314
1	169	167
2	100	97
3	166	171
4	110	101
5	179	184
6	289	307
7	173	189
8	274	279

H,10,5

2	214	199

H,0,6

0	901	873
1	68	83
2	92	82
3	128	126
4	821	852
5	107	111
6	150	151
8	666	660
10	81	95
12	530	548
13	113	127
14	160	169

H,1,6

1	119	115
2	373	357
5	85	84
6	169	163
8	403	412
9	94	101
12	256	256
14	462	479

H,2,6

0	230	217
2	898	877
3	123	118
6	750	746
7	128	128
10	501	519
11	121	125
14	259	278

H,3,6

1	91	81
2	92	87
3	73	69
4	216	214
5	112	110
6	165	165
7	78	77
8	573	594
10	215	211
12	228	232
14	289	298

H,4,6

0	729	716
2	117	112
3	102	105
4	691	697
5	85	89
6	195	203
8	533	535
12	418	435
13	103	104
14	106	117

H,5,6

1	127	123
2	490	491
4	210	215
6	138	140
8	163	160
9	104	106
10	151	149
12	224	228

H,6,6

0	300	300
2	590	587
3	91	86
4	92	91
6	482	487
10	358	357
12	124	126

H,7,6

4	292	299
5	98	96
6	134	133
8	531	556
10	239	257

H,8,6

0	374	379
2	137	155
4	392	393
6	260	281
8	288	290

H,9,6

2	389	402
4	206	210

H,0,7

1	260	254
2	195	189
3	152	150
4	563	557
6	115	120
7	117	121
8	420	423
9	134	140
10	206	203
11	168	179
12	118	128

H,1,7

0	269	271
1	98	88
3	216	212
7	83	74
8	194	196
10	164	168

H,2,7

1	78	82
2	556	542
4	152	155
5	255	254
6	97	108
7	150	154
8	200	220
9	208	218
10	356	364
12	127	138
13	106	105

H,3,7

2	161	162
3	181	193
4	142	141
6	293	303
7	108	102
9	89	77
12	114	116

H,4,7

1	209	210
2	111	107
3	140	138
4	444	438
6	102	109
7	104	94
8	332	326
9	108	113
10	126	129
11	142	146
12	116	108

H,5,7

0	415	429
1	93	93
3	173	172
6	133	134
8	231	251
10	215	214

H,6,7

2	329	331
5	179	172
7	120	112
8	96	93
9	180	182

H,7,7

0	151	157
2	178	189
3	133	134
4	153	168
6	333	357
7	98	89

H,8,7

1	131	126

H,0,8

0	915	922
1	132	135
3	204	219
4	129	131
5	88	101
6	105	112
7	134	145
8	180	180
9	188	192

H,1,8

1	343	345
5	265	275
6	208	208
7	234	280
11	158	170

H,2,8

2	155	158
3	214	216
6	713	733
7	229	245
9	165	175

H,3,8

1	288	310
2	119	115
4	139	145
5	264	278
6	202	198
7	264	274
8	175	180

H,4,8

0	727	752
1	107	109
3	187	194
4	92	97
7	128	142
8	123	135

H,5,8

1	298	302
2	201	211
4	175	180
5	210	219
6	156	171
7	210	225

H,6,8

3	174	169

H,0,9

3	127	131

II - STRUCTURE CRISTALLINE DE Fe_2SiS_4

Dans le cas de Fe_2SiS_4, le monocristal utilisé avait lui aussi la forme d'un parallépipède rectangle de petites dimensions :

0,18 x 0,12 x 0,08 mm.

Relativement peu absorbant aux rayons X, son coefficient d'absorption linéaire vaut $\mu = 76\ cm^{-1}$ pour la radiation MoKα ; la quantité μR d'une sphère de volume équivalent vaut $\mu R = 0,5$. Les corrections d'absorption sont encore très faibles et de l'ordre des incertitudes de mesure ; nous avons néanmoins appliqué ces corrections en assimilant le cristal à une sphère de même dimension.

Comme précédemment, tous les pics dont l'angle de Bragg était inférieur à 35° pour la radiation MoKα ont été enregistrés. Cependant, la technique de mesure était différente : les intensités ont été mesurées de façon classique, c'est-à-dire en intégrant chaque réflexion et en lui retranchant la contribution du fond continu. Après élimination des raies mal mesurées, 857 observations ont été obtenues. Nous avons observé, au cours de ces mesures, quelques pics parasites dus à un phénomène de réflexions multiples, appelé effet Renninger. Nous avons vérifié que ces pics, interdits par la symétrie du groupe d'espace, s'évanouissaient brutalement lorsqu'on faisait tourner le cristal autour du vecteur diffusion $\vec{H}$.

Dans un premier temps, nous avons utilisé pour l'affinement de la structure le programme SFLS de C.T. Prewitt (1966). L'affinement a convergé et s'est stabilisé autour d'une valeur assez médiocre de R = 0,078. On observait alors un désaccord important chez les pics forts, aux petits angles en particulier. Systématiquement on remarquait : $|F_o| < |F_c|$ et l'écart atteignait 40 %. Attribuant ce phénomène à l'extinction secondaire, nous avons porté le rapport $|F_c| / |F_o|$ en fonction de I_c, des diffractions fortes aux petits angles.

En effet, dans le cas de l'extinction secondaire, on peut écrire si F_o et F_c sont ramenés à la même échelle (Zachariasen, 1963) :

$$F_c = F_o\ (1 + \beta(2\theta).k.I_c)$$

où :

K est une constante proportionnelle au facteur d'extinction secondaire g,

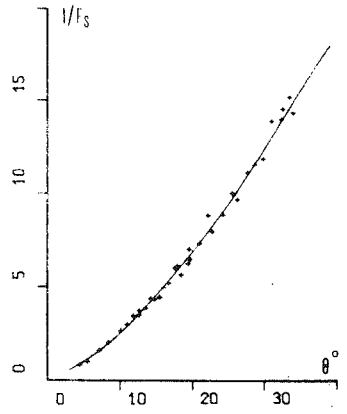


Figure IV-1 : Mg_2SiS_4 ; courbe d'étalonnage

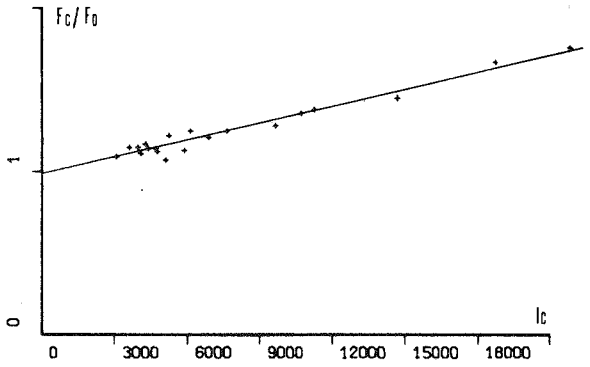


Figure IV-2 : Fe_2SiS_4 ; mise en évidence de l'extinction secondaire

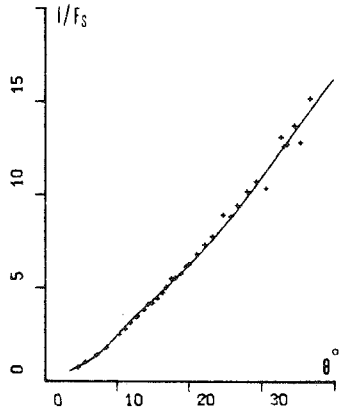


Figure IV-3 : Fe_2GeS_4 ; courbe d'étalonnage

$\beta(2\theta)$ est une fonction tenant compte de l'absorption :

$$\beta(2\theta) = \frac{2\ (1 + \cos^4 2\theta)\ A^{*\prime}\ (2\theta)}{(1 + \cos^2 2\theta)^2\ A^{*\prime}\ (0)}$$

$A^*(2\theta)$ est le facteur d'absorption appliqué à la diffraction d'angle de Bragg θ, et $A^{*\prime}(2\theta)$ la valeur de sa dérivée $\frac{\delta A}{\delta \mu}$ au point 2θ.

Dans un cristal peu absorbant et en particulier pour $\mu R = 0,5$, $\beta(2\theta)$ a une valeur constante égale à 1 jusqu'à $2\theta = 45°$ (Zachariasen, 1963). Donc aux petits angles :

$$F_c = F_o\ (1 + k\ I_c)$$

Tableau IV-3

Réflexions fortes ($F_o > 50$) de Fe_2SiS_4 avant correction d'extinction secondaire

h k l	F_o	F_c	h k l	F_o	F_c
1 2 0 0	68,5	71,2	2 2 2	78,6	106,0
6 2 0	83,7	136,8	4 4 2	60,9	72,1
6 6 0	71,6	87,2	8 4 2	52,2	55,3
0 4 0	85,4	147,6	2 6 2	56,3	62,7
0 8 0	64,1	78,0	4 0 3	59,7	63,6
3 0 1	53,6	59,8	2 2 3	62,1	68,3
7 0 1	59,9	66,0	0 0 4	78,4	103,5
2 2 1	57,3	65,1	6 2 4	70,3	76,4
4 0 2	78,5	98,1	0 4 4	70,2	82,8
8 0 2	63,3	68,7			

On peut constater, figure IV-2, que les points expérimentaux (F_c / F_o, I_c) correspondants au tableau IV-3 s'alignent effectivement sur une droite dont l'ordonnée à l'origine est 1. Celà justifie notre hypothèse. La finesse des pics de diffraction observés, et indirectement la présence d'un effet Renninger important, révélaient un cristal de très bonne qualité, dont la structure mosaïque était fine, et les cristallites de taille notable ; celà explique l'importance de l'extinction secondaire rencontrée. La version du programme SFLS dont nous disposions, ainsi que celle du programme CRYSLQ de Kundel, ne permettaient pas de tenir compte de ce phénomène ; nous avons donc utilisé le programme O.R.F.L.S. de Busing et Lévy modifié par Linus. Au bout de quel-

Tableau IV-4

Fe_2SiS_4 - Facteurs de structure observés et calculés

H	K	L	Fo	Fc
2	0	0	16.4	12.5
4	0	0	24.5	24.0
6	0	0	4.0	4.1
10	0	0	21.0	20.6
12	0	0	68.6	67.9
14	0	0	23.3	18.5
16	0	0	14.2	10.3
18	0	0	26.0	24.1
20	0	0	6.5	5.9
2	1	0	20.1	16.8
4	1	0	26.2	25.7
6	1	0	40.1	42.5
8	1	0	3.0	3.4
10	1	0	24.8	28.9
12	1	0	41.0	43.8
14	1	0	8.2	7.5
16	1	0	9.4	9.8
18	1	0	25.6	26.5
0	2	0	23.6	21.1
2	2	0	25.9	26.8
4	2	0	14.4	13.5
6	2	0	89.6	90.9
8	2	0	19.5	18.7
12	2	0	16.3	16.1
14	2	0	5.9	6.4
16	2	0	17.0	17.3
18	2	0	24.4	25.6
4	3	0	34.2	35.8
6	3	0	37.0	38.0
8	3	0	8.6	8.9
10	3	0	14.8	15.1
12	3	0	38.4	39.8
16	3	0	14.8	15.8
18	3	0	24.3	25.1
0	4	0	85.4	92.5
2	4	0	10.3	11.2
4	4	0	19.8	19.5
6	4	0	5.8	7.1
8	4	0	6.5	6.8
10	4	0	17.2	16.8
14	4	0	15.0	16.6
16	4	0	7.4	8.4
18	4	0	19.6	19.7
2	5	0	22.2	22.4
4	5	0	6.0	6.5
6	5	0	28.1	30.3
8	5	0	8.3	9.0
10	5	0	28.5	29.0
12	5	0	32.1	34.3
14	5	0	11.3	11.8
18	5	0	20.4	21.0
0	6	0	18.8	18.9
2	6	0	14.8	15.5
4	6	0	10.2	10.7
6	6	0	71.6	77.8
8	6	0	13.2	14.5
12	6	0	10.1	8.0
16	6	0	14.1	13.4
2	7	0	7.6	7.7
4	7	0	27.8	28.5
6	7	0	22.4	23.3
8	7	0	14.6	14.2
12	7	0	24.5	26.4
14	7	0	7.0	4.1
0	8	0	64.1	70.5
2	8	0	8.4	9.2
4	8	0	6.9	7.4
6	8	0	7.8	9.4
8	8	0	3.6	3.8
10	8	0	11.2	10.9
12	8	0	33.6	33.7
14	8	0	13.6	12.7
2	9	0	16.9	17.9
6	9	0	15.7	16.3
8	9	0	9.6	8.7
10	9	0	20.1	20.1
12	9	0	20.4	20.1
0	10	0	16.7	14.4
2	10	0	8.8	7.3
4	10	0	6.6	7.4
6	10	0	40.6	40.7
8	10	0	9.8	10.0
2	11	0	6.2	6.7
6	11	0	16.8	16.3
8	11	0	11.4	11.3
1	0	1	26.9	27.1
3	0	1	15.7	12.7
5	0	1	53.5	50.9
7	0	1	41.9	38.2
9	0	1	30.2	28.5
11	0	1	5.8	4.5
13	0	1	48.9	41.5
15	0	1	38.9	38.2
17	0	1	7.2	7.4
1	1	1	34.6	35.4
3	1	1	5.8	4.9
5	1	1	6.5	6.1
7	1	1	17.1	17.3
9	1	1	28.7	30.9
11	1	1	21.1	21.8
13	1	1	5.9	5.8
15	1	1	19.2	18.8
0	2	1	18.6	15.0
1	2	1	37.6	36.7
2	2	1	13.9	11.4
3	2	1	48.7	45.7
4	2	1	29.8	27.7
6	2	1	3.7	2.6
7	2	1	13.6	13.4
8	2	1	20.0	19.2
9	2	1	20.9	20.3
11	2	1	13.1	12.9
12	2	1	5.0	5.1
13	2	1	7.4	7.7
14	2	1	11.5	12.4
16	2	1	11.8	11.8
17	2	1	7.6	6.2
19	2	1	12.6	11.6
1	3	1	52.7	51.4
2	3	1	57.3	55.7
3	3	1	24.7	25.2
4	3	1	7.1	6.2
5	3	1	41.4	42.8
6	3	1	4.2	3.4
7	3	1	3.2	2.9
8	3	1	15.0	15.6
9	3	1	46.4	49.1
10	3	1	37.7	39.1
11	3	1	8.3	8.2
12	3	1	5.3	5.8
13	3	1	38.9	39.2
14	3	1	19.9	19.3
16	3	1	9.7	8.4
17	3	1	16.5	16.8
0	4	1	6.2	5.2
1	4	1	32.7	31.8
2	4	1	19.6	18.1
3	4	1	41.0	42.3
4	4	1	8.5	6.9
5	4	1	22.8	23.5
6	4	1	16.5	16.5
7	4	1	11.7	10.8
8	4	1	10.4	10.6
9	4	1	17.7	18.7
10	4	1	6.9	6.9
11	4	1	4.0	2.9
12	4	1	4.7	5.2
13	4	1	7.4	6.7
14	4	1	15.6	16.5
16	4	1	13.6	13.9
17	4	1	4.8	5.5
19	4	1	10.2	11.1
1	5	1	18.1	18.1
2	5	1	7.0	7.1
3	5	1	41.5	42.5
4	5	1	44.8	44.7
5	5	1	22.5	22.2
6	5	1	3.7	4.0
7	5	1	47.4	50.0
8	5	1	31.1	31.6
10	5	1	4.9	4.3
11	5	1	28.3	28.3
13	5	1	4.9	5.0
14	5	1	13.6	13.5
15	5	1	25.3	26.2
16	5	1	17.6	17.3
17	5	1	7.4	5.0
0	6	1	22.8	22.4
1	6	1	23.2	22.7
3	6	1	31.1	33.4
4	6	1	4.8	6.3
5	6	1	16.9	17.3
6	6	1	9.2	9.2
7	6	1	8.9	8.5
8	6	1	19.8	20.7
9	6	1	14.8	14.5
10	6	1	13.7	14.8
12	6	1	11.9	12.1
13	6	1	7.6	8.1
14	6	1	5.4	5.7
16	6	1	7.2	6.5
17	6	1	6.7	5.2
1	7	1	32.5	34.3
2	7	1	33.1	34.6
3	7	1	13.7	14.0
5	7	1	24.1	24.6
8	7	1	5.7	7.5
9	7	1	32.2	32.5
10	7	1	26.1	26.1
11	7	1	6.1	5.7
12	7	1	5.4	4.9
13	7	1	27.0	27.8
14	7	1	12.4	12.2
15	7	1	4.8	1.2
17	7	1	13.3	12.8
0	8	1	11.8	11.8
2	8	1	15.0	15.6
3	8	1	23.1	23.6
4	8	1	8.7	9.3
5	8	1	12.3	12.4
6	8	1	9.1	4.4
7	8	1	5.2	5.4
9	8	1	11.3	11.3
12	8	1	9.2	9.6
13	8	1	5.3	4.1
14	8	1	16.9	14.1
1	9	1	9.4	7.6
3	9	1	21.5	21.5
4	9	1	26.8	25.0
5	9	1	11.7	11.8
7	9	1	27.6	28.1
8	9	1	17.3	17.0
11	9	1	14.1	16.9
13	9	1	5.1	3.0
14	9	1	6.7	6.2
0	0	1	17.4	18.6
1	0	1	9.8	10.3
5	0	1	9.4	8.3
6	0	1	10.8	10.6
8	0	1	13.9	14.5
9	0	1	6.1	7.7
10	0	1	13.5	10.5
11	0	1	4.8	1.7
12	0	1	10.4	10.8
1	10	1	17.3	16.2
2	10	1	16.4	15.2
4	10	1	4.9	4.4
5	10	1	12.8	11.9
9	10	1	19.3	17.2
0	11	1	7.9	9.0
1	11	1	9.1	7.2
2	11	1	10.1	9.2
3	11	1	11.7	11.0
4	11	1	6.2	6.3
6	11	1	14.0	12.3
0	0	2	5.0	2.6
1	0	2	19.5	17.6
2	0	2	6.8	6.4
3	0	2	17.5	15.4
4	0	2	78.4	74.5
5	0	2	7.7	8.0
6	0	2	2.9	1.6
7	0	2	15.4	15.6
8	0	2	63.3	64.7
9	0	2	12.4	12.7
10	0	2	27.1	27.6
12	0	2	14.9	15.4
13	0	2	12.2	11.8
14	0	2	21.1	20.2
15	0	2	7.0	8.5
16	0	2	13.5	13.7
18	0	2	7.2	5.9
1	1	2	25.2	22.4
2	1	2	11.5	10.4
4	1	2	32.6	32.0
5	1	2	24.0	23.7
6	1	2	9.7	10.4
7	1	2	12.3	12.6
8	1	2	24.0	24.3
10	1	2	29.1	29.7
11	1	2	17.1	17.3
12	1	2	4.2	2.8
14	1	2	26.4	25.1
17	1	2	8.5	8.9
18	1	2	6.0	1.6
0	2	2	8.7	7.4
1	2	2	17.0	15.0
2	2	2	78.5	77.1
3	2	2	15.7	14.5
4	2	2	12.7	12.0
5	2	2	8.3	8.1
6	2	2	4.9	1.9
7	2	2	16.7	16.1
8	2	2	12.4	12.5
9	2	2	12.2	12.3
10	2	2	41.9	43.2
12	2	2	6.3	4.8
13	2	2	10.6	10.3
14	2	2	27.4	28.7
15	2	2	7.0	8.0
16	2	2	27.6	27.8
18	2	2	11.9	11.4
19	2	2	7.0	6.4
1	3	2	19.7	19.1
2	3	2	5.6	5.4
4	3	2	15.8	16.0
5	3	2	21.0	21.6
6	3	2	7.9	7.4
7	3	2	11.2	11.9
8	3	2	30.5	31.6
10	3	2	34.5	35.7
11	3	2	15.3	15.5
14	3	2	16.6	16.2
16	3	2	11.4	11.9
17	3	2	9.1	8.4
0	4	2	5.5	6.5
1	4	2	13.3	13.4
3	4	2	12.9	12.7
4	4	2	60.8	46.3
5	4	2	6.8	6.2
7	4	2	12.8	12.7
8	4	2	57.1	44.2
9	4	2	11.0	10.6
10	4	2	22.3	21.9
12	4	2	12.4	12.2
13	4	2	9.4	10.0
14	4	2	14.5	18.0
15	4	2	7.6	7.2
16	4	2	11.5	11.4
1	5	2	15.4	16.3
2	5	2	15.8	16.3
4	5	2	31.2	32.0
5	5	2	17.0	17.2
6	5	2	5.1	5.8
7	5	2	9.8	9.6
8	5	2	9.3	8.5
10	5	2	14.4	14.2
11	5	2	13.6	13.4
14	5	2	25.5	25.4
16	5	2	21.3	20.4
17	5	2	7.1	6.9
1	6	2	9.4	9.4
2	6	2	58.2	59.3
3	6	2	10.8	10.1
4	6	2	30.4	27.9
5	6	2	4.2	5.1
6	6	2	5.8	4.1
7	6	2	10.6	10.9
8	6	2	7.4	5.4
9	6	2	9.5	8.6
10	6	2	28.2	29.1
12	6	2	6.7	5.9
13	6	2	7.0	7.3
14	6	2	19.7	19.4
15	6	2	6.8	5.8
16	6	2	19.4	20.2
1	7	2	11.3	11.8
2	7	2	12.1	12.0
4	7	2	13.8	13.8
0	8	2	27.5	28.8
1	8	2	9.6	9.9
4	8	2	7.6	6.8
7	8	2	9.1	7.5
1	9	2	5.6	7.3
2	9	2	3.8	1.8
3	9	2	8.2	7.5
4	9	2	37.0	36.1
7	9	2	7.9	7.4
8	9	2	28.0	30.9
9	9	2	6.8	6.2
10	9	2	12.6	11.7
12	9	2	6.7	6.5
1	0	3	9.0	9.0
2	0	3	14.2	13.7
4	0	3	20.6	22.2
5	0	3	9.4	9.2
7	0	3	5.6	5.2
11	0	3	7.4	7.8
0	10	3	6.3	5.0
2	10	3	28.8	29.2
3	10	3	5.3	5.1
7	10	3	6.3	5.6
1	11	3	5.9	5.5
2	11	3	9.7	8.7
1	0	3	30.5	31.4
2	0	3	14.4	14.7
3	0	3	44.7	45.0
4	0	3	59.7	59.6
5	0	3	17.0	15.2
6	0	3	6.0	3.8
7	0	3	44.6	44.7
8	0	3	54.3	56.5
9	0	3	4.2	2.5
11	0	3	35.3	35.1
12	0	3	5.3	2.9
15	0	3	27.9	28.7
16	0	3	21.6	21.3
0	1	3	5.4	6.0
1	1	3	30.0	30.1
2	1	3	10.7	11.2
3	1	3	37.4	37.6
4	1	3	21.7	21.5
5	1	3	21.3	20.7
6	1	3	15.7	14.9
7	1	3	13.8	13.9
8	1	3	8.3	8.3
9	1	3	14.9	14.7
10	1	3	26.3	26.2
12	1	3	9.2	9.1
13	1	3	5.2	2.5
14	1	3	10.7	11.0
16	1	3	18.9	18.2
18	1	3	10.3	10.7
1	2	3	37.8	37.0
2	2	3	62.1	62.8
3	2	3	19.0	17.8
4	2	3	9.3	9.3
5	2	3	43.4	42.6
6	2	3	4.2	3.4
7	2	3	6.9	7.2
8	2	3	9.7	9.7
9	2	3	42.8	42.8
10	2	3	39.7	40.7
11	2	3	3.9	2.9
13	2	3	27.6	28.6
14	2	3	32.0	32.8
16	2	3	5.3	5.2
17	2	3	17.0	17.5
0	3	3	21.2	20.2
1	3	3	26.2	25.7
2	3	3	3.6	3.1
3	3	3	34.4	33.0
4	3	3	24.7	25.0
5	3	3	18.7	18.0
7	3	3	12.5	12.1
8	3	3	3.6	1.9
9	3	3	14.0	13.6
10	3	3	20.9	20.0
14	3	3	12.6	14.5
16	3	3	19.7	19.3
17	3	3	7.2	6.1
18	3	3	5.6	4.6
12	3	3	18.2	17.5
1	4	3	23.4	23.5
2	4	3	14.0	14.2
3	4	3	35.7	34.9
4	4	3	49.8	51.4
5	4	3	12.7	11.9
6	4	3	3.8	3.3
7	4	3	35.5	35.6
8	4	3	44.9	47.6
11	4	3	29.6	28.7
15	4	3	24.7	24.6
16	4	3	16.8	17.1
0	5	3	7.2	6.9
1	5	3	19.8	19.6
2	5	3	13.4	13.0
3	5	3	26.3	26.6
4	5	3	11.8	10.9
5	5	3	13.9	13.2
6	5	3	21.8	21.9
7	5	3	9.8	9.3
8	5	3	11.8	11.8
9	5	3	11.0	10.8
10	5	3	24.9	24.0
14	5	3	6.4	5.3
16	5	3	13.2	12.4
1	6	3	22.9	22.4
2	6	3	44.1	46.0
3	6	3	10.1	10.3
4	6	3	10.3	10.2
5	6	3	27.0	26.8

H	K	L	Fo	Fc
4	6	3	4.5	1.5
7	6	3	6.0	4.7
8	6	3	9.3	9.1
10	6	3	26.9	27.3
14	6	3	23.5	22.4
15	6	3	5.6	2.8
0	7	3	23.0	21.7
1	7	3	13.6	13.6
3	7	3	19.6	19.5
4	7	3	20.0	19.6
5	7	3	11.8	10.0
6	7	3	7.9	7.5
7	7	3	5.0	6.8
9	7	3	9.2	8.9
12	7	3	17.1	17.2
14	7	3	11.5	12.3
1	8	3	12.5	12.2
2	8	3	11.6	12.2
3	8	3	18.6	18.8
4	8	3	28.5	29.5
5	8	3	6.3	6.6
7	8	3	20.4	20.4
8	8	3	27.3	27.1
11	8	3	17.1	17.8
13	8	3	5.6	0.7
0	9	3	10.4	9.7
1	9	3	9.0	9.5
2	9	3	8.6	9.3
3	9	3	14.1	14.1
5	9	3	6.8	6.5
6	9	3	18.2	17.2
8	9	3	9.3	9.1
9	9	3	7.5	6.0
10	9	3	15.7	15.7
1	10	3	11.1	11.2
2	10	3	23.8	21.5
3	10	3	5.9	5.1
4	10	3	9.6	9.1
5	10	3	13.3	13.8
0	11	3	14.3	13.5
0	0	4	78.4	84.1
1	0	4	8.3	10.1
2	0	4	5.8	3.5
4	0	4	28.7	29.3
5	0	4	11.0	11.4
6	0	4	20.6	21.0
7	0	4	4.3	5.1
8	0	4	8.7	8.5
9	0	4	3.6	2.8
10	0	4	5.2	0.8
11	0	4	5.1	4.7
12	0	4	43.2	41.9
14	0	4	12.9	13.6
18	0	4	28.4	27.0
2	1	4	12.8	12.2
3	1	4	3.6	1.8
6	1	4	26.9	25.1
7	1	4	5.6	5.9
8	1	4	20.6	20.6
10	1	4	7.7	8.9
11	1	4	4.0	5.2
12	1	4	29.5	26.9
13	1	4	5.5	4.0
14	1	4	7.5	7.3
18	1	4	16.5	15.3
1	2	4	10.7	11.0
2	2	4	27.5	27.2
4	2	4	5.5	5.8
5	2	4	8.1	8.9
6	2	4	70.3	71.3
7	2	4	3.6	3.6
8	2	4	8.9	8.1
10	2	4	11.5	11.9
11	2	4	5.8	6.2
12	2	4	25.0	26.9
14	2	4	5.2	4.7
16	2	4	6.4	4.0
2	3	4	21.6	21.3
4	3	4	7.9	7.9
5	3	4	5.2	3.2
6	3	4	23.3	22.9
7	3	4	5.3	5.1
8	3	4	9.5	9.9
11	3	4	4.8	4.5
12	3	4	24.0	24.4
14	3	4	11.3	12.2
16	3	4	8.0	8.1
0	4	4	70.2	75.1
1	4	4	7.5	7.7
2	4	4	4.4	1.6
4	4	4	23.0	22.2
5	4	4	9.0	9.2
6	4	4	15.3	15.0
7	4	4	5.3	3.9
8	4	4	6.0	6.9
11	4	4	6.2	4.0
12	4	4	35.0	34.5
14	4	4	12.6	12.4
4	5	4	12.3	11.8
6	5	4	19.6	18.5
8	5	4	23.0	22.0
10	5	4	12.8	13.4
12	5	4	21.0	21.5
14	5	4	5.0	1.4

H	K	L	Fo	Fc
1	6	4	7.3	7.0
2	6	4	17.1	16.4
5	6	4	6.6	5.9
6	6	4	92.2	90.5
8	6	4	7.2	7.5
10	6	4	9.6	8.9
12	6	4	17.3	17.1
2	7	4	19.3	19.8
4	7	4	11.0	10.9
6	7	4	15.0	14.7
10	7	4	5.4	5.9
12	7	4	14.5	16.6
0	8	4	43.2	45.2
4	8	4	13.8	13.1
5	8	4	5.5	5.4
8	8	4	5.4	5.6
4	9	4	9.0	11.1
6	9	4	9.6	10.6
8	9	4	17.0	15.5
5	10	4	5.2	3.1
1	0	5	32.8	33.8
2	0	5	8.8	9.1
3	0	5	27.1	27.8
4	0	5	41.7	42.9
5	0	5	9.0	8.2
7	0	5	24.3	24.2
8	0	5	26.4	25.2
9	0	5	12.0	11.8
10	0	5	3.9	2.2
11	0	5	39.7	40.6
14	0	5	15.2	14.4
15	0	5	13.3	12.0
1	1	5	34.3	35.3
4	1	5	4.2	4.1
5	1	5	25.5	25.8
6	1	5	4.3	3.4
7	1	5	25.1	24.9
8	1	5	14.8	14.7
9	1	5	11.4	11.6
10	1	5	9.6	8.7
11	1	5	6.7	6.9
13	1	5	6.8	8.4
15	1	5	12.1	12.5
16	1	5	9.7	9.5
1	2	5	11.4	11.0
2	2	5	36.5	36.6
3	2	5	19.0	18.6
5	2	5	45.4	44.7
7	2	5	13.0	12.0
8	2	5	13.3	13.6
9	2	5	23.0	21.8
10	2	5	30.8	32.2
11	2	5	12.7	13.6
13	2	5	19.8	20.2
14	2	5	11.6	11.5
15	2	5	9.2	9.5
0	3	5	9.8	9.6
1	3	5	31.9	32.1
2	3	5	15.2	15.6
3	3	5	5.7	6.1
5	3	5	22.9	23.4
6	3	5	6.4	6.5
7	3	5	21.9	22.3
8	3	5	9.0	8.2
9	3	5	9.5	10.7
11	3	5	6.2	6.2
12	3	5	5.5	4.9
13	3	5	8.8	8.1
14	3	5	10.7	10.7
15	3	5	11.1	11.7
16	3	5	10.5	11.2
1	4	5	28.0	27.5
2	4	5	4.2	5.7
3	4	5	22.0	22.1
4	4	5	35.9	35.4
5	4	5	6.8	7.1
8	4	5	19.6	20.5
9	4	5	11.0	10.0
11	4	5	34.5	34.7
16	4	5	12.2	11.5
15	4	5	10.2	10.5
0	5	5	15.4	10.0
1	5	5	25.9	26.2
3	5	5	6.2	5.7
4	5	5	6.3	7.4
5	5	5	20.4	19.5
6	5	5	10.3	10.4
7	5	5	18.3	19.3
8	5	5	15.6	16.0
9	5	5	8.2	9.3
10	5	5	10.2	10.3
11	5	5	6.5	5.5
12	5	5	8.0	7.4
13	5	5	7.8	6.3
14	5	5	9.4	2.7
1	6	5	6.5	7.0
2	6	5	24.6	24.0
3	6	5	12.7	12.9
5	6	5	31.5	30.5
8	6	5	7.4	7.1
9	6	5	15.5	15.8
10	6	5	21.4	22.0
11	6	5	9.8	9.9
13	6	5	15.2	15.2

H	K	L	Fo	Fc
0	7	5	12.4	12.4
1	7	5	20.7	20.7
2	7	5	12.2	13.8
3	7	5	5.5	4.8
4	7	5	4.1	5.0
5	7	5	14.1	15.1
6	7	5	8.0	10.3
7	7	5	15.1	14.4
9	7	5	8.6	7.1
11	7	5	4.9	4.2
1	8	5	16.7	16.3
3	8	5	13.6	13.0
4	8	5	19.7	19.2
5	8	5	5.1	4.3
7	8	5	12.8	12.3
8	8	5	11.2	10.3
0	9	5	7.1	6.3
0	0	5	9.7	9.5
1	0	5	14.6	14.7
4	0	5	5.9	6.4
5	0	5	12.0	11.3
0	0	6	18.5	18.4
1	0	6	8.9	8.9
3	0	6	4.7	5.4
4	0	6	52.7	54.5
6	0	6	8.8	8.1
7	0	6	6.7	6.7
8	0	6	39.3	42.1
10	0	6	10.4	10.0
12	0	6	18.1	17.7
13	0	6	7.1	5.8
14	0	6	12.3	12.8
1	1	6	8.4	8.6
2	1	6	15.2	15.7
4	1	6	7.2	6.3
5	1	6	10.6	11.5
8	1	6	21.0	22.1
10	1	6	9.0	9.9
11	1	6	9.1	9.1
14	1	6	22.7	22.0
0	2	6	8.0	7.1
1	2	6	7.5	6.4
2	2	6	54.7	56.1
3	2	6	5.1	5.3
6	2	6	19.2	18.6
7	2	6	8.6	8.8
8	2	6	5.6	5.1
10	2	6	32.5	32.4
12	2	6	9.1	8.7
14	2	6	19.9	18.7
8	3	6	26.8	27.0
1	3	6	7.6	7.4
2	3	6	5.4	6.0
3	3	6	3.7	2.1
5	3	6	12.4	11.3
0	3	6	6.5	4.7
10	3	6	5.1	4.4
11	3	6	7.6	7.9
14	3	6	17.0	16.0
0	4	6	14.8	15.2
1	4	6	8.0	7.4
4	4	6	42.6	45.7
6	4	6	7.7	8.4
7	4	6	7.0	5.7
8	4	6	34.8	35.2
10	4	6	6.4	8.1
12	4	6	14.5	13.8
13	4	6	6.6	4.9
1	5	6	8.1	7.5
2	5	6	17.2	18.7
4	5	6	11.3	11.5
5	5	6	8.9	8.6
8	5	6	11.4	11.7
11	5	6	7.0	7.7
12	5	6	5.7	1.9
0	6	6	8.8	8.0
1	6	6	5.4	4.4
2	6	6	37.9	39.6
3	6	6	5.4	3.6
6	6	6	12.4	11.2
7	6	6	5.1	6.4
10	6	6	24.1	23.2
5	7	6	9.7	8.1
8	7	6	23.0	22.5
0	8	6	8.2	6.3
6	8	6	28.9	27.9
6	8	6	6.8	8.4
1	0	7	14.1	15.6
2	0	7	8.8	10.2
3	0	7	19.4	20.0
4	0	7	20.8	20.9
5	0	7	6.5	6.8
6	0	7	7.5	7.4
7	0	7	19.3	18.7
8	0	7	20.9	21.0
10	0	7	12.1	12.2
11	0	7	17.6	18.7
12	0	7	8.8	9.0
0	1	7	17.0	18.0
1	1	7	9.5	9.7
3	1	7	17.5	19.5
5	1	7	5.7	6.3
6	1	7	10.1	9.6
8	1	7	5.5	6.0

H	K	L	Fo	Fc
9	1	7	9.0	9.0
10	1	7	5.4	4.5
12	1	7	7.3	5.4
1	2	7	14.2	14.3
2	2	7	22.4	23.4
3	2	7	6.8	6.1
4	2	7	10.6	11.5
5	2	7	20.6	20.7
6	2	7	8.5	7.2
7	2	7	6.1	6.9
8	2	7	7.2	8.2
9	2	7	23.4	23.7
10	2	7	13.3	12.3
12	2	7	7.4	8.5
0	3	7	8.2	8.1
1	3	7	9.8	8.6
3	3	7	17.1	18.0
5	3	7	6.2	6.0
6	3	7	16.0	16.4
7	3	7	4.9	4.7
9	3	7	7.6	8.6
1	4	7	12.4	13.2
2	4	7	6.7	7.3
3	4	7	17.5	17.0
4	4	7	17.5	16.7
5	4	7	7.7	5.8
6	4	7	6.9	6.4
7	4	7	16.9	16.1
8	4	7	18.2	17.0
10	4	7	10.3	9.3
11	4	7	15.7	16.3
0	5	7	20.6	21.1
1	5	7	6.5	7.6
3	5	7	14.9	15.5
7	5	7	5.5	3.9
8	5	5	11.3	10.3
9	5	7	8.4	7.0
10	5	7	5.0	5.5
1	6	8	5.3	4.5
2	6	7	15.7	15.3
3	6	7	5.2	4.5
4	6	7	28.4	27.9
5	6	7	16.0	15.3
6	6	7	7.0	5.1
3	8	7	12.5	11.2
4	7	7	6.9	5.9
0	0	8	44.4	47.5
2	0	8	5.4	1.1
3	0	8	15.1	15.5
4	0	8	10.3	8.9
5	0	8	5.0	4.5
6	0	8	11.4	10.6
8	0	8	5.0	2.7
9	0	8	11.0	10.6
1	1	8	16.7	17.3
5	1	8	13.3	12.8
6	1	8	11.0	10.8
7	1	8	14.5	16.5
8	1	8	4.8	7.7
10	1	8	6.7	5.2
0	2	8	7.0	7.1
2	2	8	8.9	8.0
3	2	8	16.0	15.2
6	2	8	38.5	38.0
7	2	8	8.6	7.1
9	2	8	7.5	9.4
1	3	8	15.7	16.4
2	3	8	8.1	8.4
4	3	8	5.9	4.9
5	3	8	11.8	11.6
6	3	8	11.6	10.2
7	3	8	13.6	15.0
9	3	8	6.5	6.3
0	4	8	38.7	40.1
3	4	8	11.6	13.3
4	4	8	9.3	8.4
6	4	8	7.7	8.0
7	4	8	5.7	5.2
1	5	8	13.7	13.5
4	5	8	6.2	5.1
5	5	8	11.1	10.3
1	0	9	7.9	7.8
3	0	9	11.8	11.4
4	0	9	24.6	23.8
5	0	9	4.9	2.2
0	1	9	7.6	6.5
1	1	9	12.3	11.9
5	1	9	10.9	9.5
1	2	9	10.5	9.8
2	2	9	19.9	19.7
8	0	0	11.8	11.3

ques cycles d'affinement le résidu cristallographique tombe à R = 0,052 et l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés est convenable (cf. tableau IV-4). Les paramètres de position des sites occupés et leurs coefficients d'agitation thermique isotropes et anisotropes, résultants de cet affinement, sont contenus dans le tableau IV-5. La valeur du facteur d'extinction secondaire observé est $g = 0,68\ 10^{-4}$, c'est l'ordre de grandeur habituel. La dispersion angulaire moyenne de la mosaïque est de 8,6 secondes d'arc, ou encore, si l'on attribue ce phénomène à la grosseur des blocs, à un rayon moyen des cristallites de 4800 Å.

Tableau IV-5

Paramètres de position et coefficients d'agitation thermique de Fe_2SiS_4

	S(1)	S(2)	S(3)	Si	Fe(1)	Fe(2)
Site	8d	4c	4c	4c	4a	4c
x	0,3335(1)	0,4079(2)	0,5692(1)	0,4111(2)	0	0,2299(1)
y	0,0173(2)	1/4	1/4	1/4	0	1/4
z	0,2487(2)	0,7284(3)	0,2383(3)	0,0916(4)	0	0,5098(2)
u_{11} ($Å^2$)	0,0094(5)	0,0105(7)	0,0071(6)	0,0064(7)	0,0107(5)	0,0092(5)
u_{22} ($Å^2$)	0,0108(5)	0,0118(8)	0,0118(7)	0,0086(8)	0,0123(5)	0,0122(5)
u_{33} ($Å^2$)	0,0092(5)	0,0072(7)	0,0096(7)	0,0055(8)	0,0109(5)	0,0104(5)
u_{12} ($Å^2$)	- 0,0012(4)	0	0	0	- 0,0002(4)	0
u_{13} ($Å^2$)	0,0005(4)	0,0004(7)	- 0,0010(6)	- 0,0005(8)	0,0005(4)	0,0000(4)
u_{23} ($Å^2$)	0,0001(4)	0	0	0	- 0,0013(4)	0

III - STRUCTURE CRISTALLINE DE Fe_2GeS_4

Afin d'éviter la présence d'une extinction secondaire importante, peut-être due aux recuits successifs de notre mode de préparation, nous avons utilisé un éclat d'un gros monocristal que nous avait préparé R. Nitsche pour l'étude Mössbauer de ce composé. Le coefficient linéaire d'absorption de Fe_2GeS_4 est plus important : $\mu = 128\ cm^{-1}$. Disposant d'un cristal de taille respectable nous avons tourné une sphère de 0,10 mm de rayon à l'aide d'un polisseur Nonius. La quantité μR vaut alors : $\mu R = 1,3$; les corrections d'absorption ont donc été prises en compte lors de l'affinement.

Tous les pics de diffraction dont l'angle de Bragg était inférieur à 38° ont été enregistrés à l'aide du diffractomètre automatique. La technique de mesure uti-

Tableau IV-7

Fe_2GeS_4 - Facteurs de structure observés et calculés (multipliés par 10)

H, 1, 0

2	603	582
6	720	671
10	888	858
12	1828	1833
14	385	354
16	498	481
18	259	270
20	155	147

H, 1, 0

2	973	873
4	1110	1043
6	1009	955
8	418	397
10	849	804
12	1021	1006
14	358	360
16	257	271
18	658	672
20	295	308

H, 2, 0

0	1111	1057
2	236	229
4	737	692
6	2840	3317
8	439	423
10	394	379
14	168	173
16	673	685
18	765	757
20	214	235

H, 3, 0

2	636	597
4	1136	1089
6	886	837
8	481	479
10	613	585
12	916	905
14	266	274
16	349	345
18	614	647
20	321	318

H, 4, 0

0	2865	3534
2	427	407
6	590	564
10	730	701
12	1537	1551
14	308	309
16	415	419
18	226	233

H, 5, 0

2	776	736
4	607	594
6	688	653
8	249	242
10	713	701
12	786	801
14	337	346
16	144	143
18	538	544

H, 6, 0

0	714	703
2	109	90
4	472	458
6	2119	2182
8	304	293
10	203	306
16	526	533
18	578	579

H, 7, 0

2	289	278
4	762	742
6	514	519
8	422	416
10	287	275
12	616	610
14	146	152
16	315	321

H, 8, 0

0	1913	1949
2	261	251
6	374	363
10	437	447
12	1002	996
14	229	231
16	260	286

H, 9, 0

2	510	493
4	219	227
6	315	361
10	504	488
12	512	507
14	252	250

H, 10, 0

0	424	398
4	266	260
6	1193	1183
8	190	187
10	172	170

H, 11, 0

4	351	445
6	273	281
8	209	265

H, 12, 0

0	980	972
2	158	149
6	230	216

H, 0, 1

1	88	108
2	591	511
3	1260	1238
4	1232	1149
5	1069	1007
7	1628	1659
8	605	566
9	145	139
10	274	284
11	422	392
12	164	165
13	267	262
14	390	379
15	734	736
16	450	438
17	310	320
19	450	455

H, 1, 1

0	658	587
1	522	474
2	397	346
3	1538	1530
4	210	186
5	384	344
6	397	383
8	406	381
9	788	749
12	295	291
13	365	379
14	236	265
15	201	189
19	372	397
20	190	186

H, 2, 1

1	1583	1613
2	1151	1049
3	438	403
4	421	379
5	491	452
6	110	111
7	360	347
8	479	449
9	1152	1114
10	728	678
11	470	461
13	957	937
14	312	313
15	151	153
16	208	203
17	172	166
18	146	145
20	260	270
21	357	369

H, 3, 1

0	319	309
1	379	352
2	385	389
3	1358	1331
4	88	103
5	310	288
6	526	496
8	262	260
9	718	679
12	158	155
13	329	340
14	303	319
15	168	166
18	182	173
19	376	382

H, 4, 1

2	396	382
3	925	893
4	824	735
5	841	789
7	1334	1281
8	541	502
9	112	111
10	235	225
11	334	312
12	127	134
13	234	220
14	323	320
15	617	636
16	370	372
17	273	282
19	399	408

H, 5, 1

0	579	540
1	258	232
2	151	150
3	1078	1035
4	211	197
5	219	196
6	152	145
8	390	376
9	577	542
12	332	321
13	265	303
14	151	154
15	149	159
17	168	125
19	366	330

H, 6, 1

1	998	958
2	612	580
3	236	223
4	240	222
5	236	223
7	242	234
8	310	291
9	764	734
10	528	501
11	341	329
13	688	688
14	223	233

H, 7, 1

1	166	151
2	310	295
3	777	744
5	158	151
6	423	416
8	152	114
9	459	435
13	226	229
14	265	274

H, 8, 1

2	200	185
3	467	459
4	517	476
5	469	444
7	758	732
8	341	332
11	188	199
13	149	143
14	195	202
15	438	446
16	254	227

H, 9, 1

0	406	384
3	546	539
8	283	271
9	301	312
12	260	253
13	199	199

H, 10, 1

1	496	490
2	311	322
8	159	142
9	370	426
10	295	263
11	209	200

H, 11, 1

2	206	183
3	404	383
6	164	271
9	254	251

H, 12, 1

3	219	246
4	248	213
5	229	240

H, 0, 2

0	371	355
1	675	618
2	307	274
3	984	942
4	1717	1766
5	322	345
6	328	315
7	679	651
8	1383	1331
9	706	669
10	670	648
13	472	466
14	442	449
15	380	385
16	172	157
19	303	309
20	248	245
21	214	197

H, 1, 2

1	1011	927
2	222	191
4	952	878
5	984	936
6	314	320
7	593	568
8	184	177
9	215	207
10	803	778
11	709	677
12	200	181
13	276	262
14	224	246
15	216	221
16	485	491
17	390	395
21	190	185

H, 2, 2

0	558	518
1	657	606
2	1901	1974
3	943	881
4	429	399
5	323	296
6	222	250
7	629	592
8	388	361
9	669	637
10	726	707
13	489	466
14	601	601
15	342	373
16	633	633
18	216	221
19	287	289
20	368	384

H, 3, 2

1	842	803
2	345	327
4	656	626
5	882	837
6	244	244
7	547	516
8	242	267
9	191	185
10	844	813
11	640	620
12	192	192
13	247	244
14	151	153
15	207	209
16	395	387
17	370	370

H, 4, 2

0	374	401
1	497	475
2	226	206
3	776	746
4	1379	1307
5	296	276
6	273	249
7	570	535
8	1128	1080
9	581	558
10	556	532
12	157	165
13	415	399
14	379	379
15	320	334
16	182	139
19	279	274
20	207	210

H, 5, 2

1	682	652
4	760	725
5	726	688
6	231	215
7	459	431
9	169	165
10	502	493
11	564	529
13	194	209
14	257	266
16	454	464
17	318	327

H, 6, 2

0	325	305
1	384	393
2	1222	1181
3	609	591
4	259	252
5	195	196
6	132	49
7	429	412
8	222	228
9	503	453
10	536	509
13	357	348
14	441	441
15	276	285
16	481	493

H, 7, 2

1	520	498
2	302	307
4	280	270
5	555	533
6	121	103
7	336	338
8	249	252
10	635	617
11	394	425
12	141	148
13	178	170
15	162	153
16	236	235
17	255	276

H, 8, 2

0	137	100
1	282	275
3	452	444
4	775	748
5	175	162
6	138	121
7	340	329
8	682	653
9	327	352
10	331	333
13	263	268
14	245	247
15	232	231

H, 9, 2

1	335	367
4	465	475
5	405	396
7	249	253
10	239	243
11	304	329
13	156	134
14	217	214

H, 10, 2

1	225	212
2	640	623
3	345	324
7	237	234
8	152	115
9	267	264
10	309	302

H, 11, 2

1	279	264
2	228	207
5	274	289
7	185	187

H, 12, 2

3	229	234
4	398	390

H, 0, 3

1	458	429
2	780	749
3	1014	981
4	1670	1693
5	456	413
7	1058	1004
8	1562	1553
10	253	236
11	611	588
14	333	331
15	658	651
16	604	615
19	300	298
20	489	494

H, 1, 3

0	711	694
1	551	520
2	423	388
3	914	851
4	690	653
5	405	391
6	714	681
7	142	159
9	369	352
12	421	412
13	163	166
14	228	224
16	513	522
18	281	287
19	212	233
20	259	255

H, 2, 3

1	883	866
2	1820	1821
3	404	362
4	568	530
5	756	701
8	615	585
9	980	935
10	1102	1086
11	135	138
12	127	133
13	624	618
14	953	934
17	297	307

H, 3, 3

0	808	782
1	471	445
2	290	267
3	816	741
4	662	645
5	369	338
6	506	476
9	349	331
10	616	596
12	501	483
13	150	145
14	271	271
16	504	504
18	171	209
19	231	229
20	191	199

H, 4, 3

1	332	308
2	635	613
3	802	746
4	1450	1402
5	365	336
7	843	799
8	1369	1310
10	222	207
11	514	485
14	290	291
15	578	570
16	531	528
19	188	270

H, 5, 3

0	384	375
1	350	322
2	351	342
3	648	604
4	451	430
5	269	259
6	658	632
7	127	105
9	285	269
10	599	572
12	243	238
13	145	145
16	423	416
18	304	297

H, 6, 3

1	567	545
2	1292	1270
3	246	221
4	401	379
5	449	421
8	434	420
9	664	655
10	806	791
13	453	468
14	726	704
17	239	251

H, 7, 3

0	628	603
1	244	236
3	481	456
4	463	458
5	200	193
6	198	204
9	232	231
10	386	385
12	419	411
14	228	235
16	375	381

H, 8, 3

1	156	153
2	326	383
3	442	423
4	892	865
5	192	212
7	506	487
8	851	826
10	153	157
11	326	328
14	202	216
15	400	405

H, 9, 3

1	152	159
3	320	347
4	214	216
6	468	447
9	167	163
10	388	376

H,10,3

2	774	693
4	251	238
5	242	234
8	279	265
9	347	396
10	465	440

H,11,3

0	351	382
3	259	249
4	278	273

H,0,4

0	1765	1826
1	394	367
2	217	198
3	387	378
4	768	735
5	254	226
6	647	624
7	254	242
8	216	196
9	313	306
11	126	134
12	772	749
13	170	160
14	278	281
15	225	221
18	597	607

H,1,4

1	316	316
2	582	531
4	251	226
5	390	374
6	429	405
7	176	167
8	680	652
11	282	298
12	441	446
14	353	373
17	204	199
18	238	249

H,2,4

0	543	518
1	299	294
2	672	651
4	254	233
5	290	263
6	1411	1361
7	283	272
9	297	293
10	362	350
12	661	652
15	217	212
18	258	263

H,3,4

1	278	270
2	620	591
5	372	335
6	400	376
7	159	155
8	507	506
11	261	268
12	391	394
14	386	398
17	195	191
18	236	248

H,4,4

0	1488	1484
1	313	289
2	179	156
3	280	301
4	581	553
5	192	183
6	936	907
7	190	192
8	171	146
9	242	293
12	652	643
13	154	137
14	246	254
15	180	194
18	925	938

H,5,4

1	193	223
2	328	291
4	329	297
5	263	259
6	272	297
7	119	117
8	568	569
11	241	236
12	362	367
14	259	261
17	169	167

H,6,4

0	362	342
1	160	186
2	388	381
3	241	233
4	194	158
6	1016	966
7	179	183
9	175	208
10	254	252
12	478	479
15	165	166

H,7,4

1	165	152
2	478	462
5	219	208
6	213	255
8	269	274
10	159	135
11	179	183
12	279	273
14	298	330

H,8,4

0	910	900
1	170	167
3	158	174
4	296	320
6	300	298
9	156	161
12	436	416
14	189	200

H,9,4

4	198	243
6	195	176
8	379	395
10	156	130
11	168	157
12	256	243

H,10,4

0	160	170
2	227	232
6	574	543

H,11,4

2	314	292

H,0,5

1	1084	1094
2	509	496
3	480	480
4	581	565
5	543	524
7	242	231
8	256	252
9	257	269
10	185	211
11	1152	1152
12	132	149
13	187	218
14	386	417
16	348	347
17	337	331

H,1,5

0	457	444
1	941	908
2	367	334
3	486	463
4	316	291
5	619	587
6	351	343
7	799	746
8	316	382
9	486	503
11	128	113
12	256	293
13	393	398
14	141	148
15	435	439
17	154	164

H,2,5

1	142	134
2	449	419
3	371	344
4	355	331
5	1338	1320
7	557	527
8	503	496
9	320	323
10	537	503
11	533	529
13	302	301
15	260	264
17	702	705

H,3,5

0	291	287
1	846	819
2	387	375
3	449	436
4	226	209
5	576	543
6	429	426
7	706	686
8	219	211
9	470	462
12	180	192
13	376	375
14	199	193
15	413	420
18	198	188

H,4,5

1	929	908
2	418	408
3	381	367
4	510	486
5	458	448
7	189	185
8	239	219
11	973	999
13	184	192
14	352	362
16	303	296
17	301	294

H,5,5

0	462	454
1	722	692
2	192	197
3	398	378
4	275	270
5	478	443
6	153	175
7	609	588
8	320	301
9	405	411
12	302	308
13	305	325
15	358	360

H,6,5

2	338	315
3	257	243
4	235	224
5	960	951
7	402	391
8	349	356
9	215	239
10	374	365
11	400	402
13	229	239
15	204	209

H,7,5

1	552	540
2	312	301
3	318	312
5	278	373
6	377	378
7	498	477
9	330	323
13	291	278
14	189	175

H,8,5

1	604	579
2	244	240
3	235	231
4	315	301
5	297	292
9	170	160
11	646	694

H,9,5

0	343	337
1	435	425
3	224	233
4	184	194
5	251	271
7	384	373
8	222	222
9	281	266

H,10,5

2	156	158
3	157	150
5	596	579
7	206	243

H,0,6

0	570	573
1	169	172
2	127	125
4	1232	1270
5	118	111
6	399	384
7	254	245
8	939	943
12	537	546
14	257	263
16	396	399

H,1,6

1	250	238
2	469	458
5	275	306
8	586	594
10	133	130
11	247	251
14	529	536

H,2,6

0	360	355
1	238	225
2	1295	1283
3	176	185
4	132	121
6	560	570
7	188	185
9	131	107
10	800	789
12	370	372
13	146	169
14	448	450
16	168	166

H,3,6

1	197	223
2	307	326
4	206	127
5	296	286
8	637	627
10	200	196
11	217	235
14	454	454

H,4,6

0	499	499
1	144	147
2	131	108
4	1099	1077
6	331	336
7	219	213
8	818	809
12	462	467
14	226	230
16	349	399

H,5,6

1	198	196
2	446	436
5	239	248
8	416	412
11	210	207
14	483	498

H,6,6

0	260	274
2	950	935
3	263	84
6	435	414
7	159	142
10	615	609
12	297	311
14	325	342

H,7,6

1	141	159
2	158	158
4	152	152
5	211	204
8	500	506
10	190	191
11	177	172

H,8,6

0	335	303
4	726	712
6	229	251
7	155	144
8	520	540

H,9,6

2	269	326
5	158	157
8	250	241

H,10,6

0	190	197
2	560	563

H,0,7

1	474	464
2	407	406
3	443	436
4	260	283
6	147	165
7	222	252
8	210	220
10	315	310
11	558	564
12	248	252
14	287	285
15	349	348

H,1,7

0	563	561
1	363	393
2	133	133
4	136	142
5	225	252
6	421	419
7	256	252
8	175	167
12	275	270
15	170	164

H,2,7

2	279	273
3	218	216
4	382	381
5	603	598
6	177	180
7	220	229
8	290	340
9	469	466
10	217	228
11	165	147
12	177	213
13	218	231

H,3,7

0	429	424
1	344	331
2	146	170
5	212	232
6	492	478
7	163	226
12	179	189
14	160	155

H,4,7

1	396	398
2	289	344
3	392	377
4	242	238
7	224	222
8	196	186
10	265	266
11	471	504
12	165	220
14	256	249

H,5,7

0	543	536
1	214	276
4	141	146
5	182	207
6	255	265
7	219	214
8	182	175
12	264	281

H,6,7

2	198	194
3	170	165
4	269	276
5	461	460
7	185	180
9	369	368
10	167	156

H,7,7

0	225	235
1	225	243
2	159	151
5	179	169
6	402	405
7	183	163

H,8,7

1	281	278
2	221	217
3	254	263
7	162	164

H,9,7

0	256	394
1	172	184

H,0,8

0	710	707
2	161	155
3	510	514
4	380	396
6	490	482
7	235	305
9	363	374
10	152	156
12	327	332
13	285	295

H,1,8

1	411	473
2	397	397
4	253	249
5	431	431
6	144	136
7	395	402
8	453	466
9	192	188
11	326	318
12	159	158
13	214	245

H,2,8

0	440	449
1	288	194
2	313	350
3	498	498
4	199	221
6	349	344
7	238	246
9	348	348
10	304	306
12	411	468
13	315	322

H,3,8

1	446	449
2	427	435
4	169	163
5	402	397
7	342	372
8	367	390
9	172	179
11	297	309

H,4,8

0	615	612
3	433	491
4	346	359
6	415	418
7	280	268
9	308	332

H,5,8

1	373	383
2	204	270
4	267	262
5	350	361
7	340	340
8	357	431

H,6,8

0	339	336
1	153	149
2	231	252
3	359	389
4	182	163
6	437	428
7	196	194

H,7,8

1	351	334
2	356	362
5	256	288

H,0,9

1	236	262
3	206	210
4	539	570
7	270	305
8	391	399

H,1,9

0	175	167
1	270	267
5	188	194
6	173	172
7	191	191

H,2,9

1	177	177
2	505	507
5	370	389
9	205	217

H,3,9

0	223	220
1	294	247
5	207	198
7	195	182

H,4,9

1	191	234
3	184	190
4	493	497

lisée était celle des "mesures rapides" décrite précédemment. L'examen de la courbe d'étalonnage obtenue, figure IV-3, montre que cette méthode était applicable à notre cristal. Les paramètres caractéristiques de la courbe théorique, à savoir l'angle d'ouverture et la dispersion angulaire moyenne de la mosaïque valent respectivement : 0,11° et 0,01°.

L'affinement de la structure basé sur les 1022 intensités effectivement observées a convergé rapidement ; le résidu cristallographique final vaut R = 0,043. Les paramètres de position des sites occupés et leurs coefficients d'agitation thermique figurent dans le tableau IV-6. Le tableau IV-7 permet de comparer F_o et F_c. Tous les calculs relatifs à cette dernière partie ont été faits sur l'ordinateur I.B.M. 360 de Saclay, en utilisant le système X-Ray de Stewart.

Tableau IV-6

Paramètres de position et d'agitation thermique de Fe_2GeS_4

	S(1)	S(2)	S(3)	Ge	Fe(1)	Fe(2)
Site	8d	4c	4c	4c	4a	4c
x	0,3325(1)	0,4076(2)	0,5729(2)	0,4110(1)	0	0,2294(1)
y	0,0099(2)	1/4	1/4	1/4	0	1/4
z	0,2520(3)	0,7113(4)	0,2441(5)	0,0832(2)	0	0,5067(3)
u_{11} ($Å^2$)	0,0092(6)	0,0084(9)	0,0060(8)	0,0062(4)	0,0092(6)	0,0069(6)
u_{22} ($Å^2$)	0,0097(6)	0,0093(9)	0,0108(9)	0,0078(4)	0,0097(6)	0,0105(6)
u_{33} ($Å^2$)	0,0089(6)	0,0073(9)	0,0098(9)	0,0058(4)	0,0092(6)	0,0103(6)
u_{12} ($Å^2$)	- 0,0021(6)	0	0	0	0,0012(5)	0
u_{13} ($Å^2$)	0,0002(5)	0,0005(8)	0,0002(8)	0,0003(4)	- 0,0000(5)	- 0,0003(5)
u_{23} ($Å^2$)	- 0,0002(6)	0	0	0	- 0,0005(6)	0

IV - DISCUSSION DES STRUCTURES CRISTALLINES ETUDIEES

L'isomorphie de tous ces composés avec l'olivine est maintenant clairement démontrée ; les atomes de silicium ou de germanium occupent évidemment les tétraèdres A ; les octaèdres B(1) situés aux centres d'inversion, et les octaèdres B(2) placés dans les miroirs de symétrie m, sont occupés eux par les atomes de magnésium ou de fer. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, et comme le montre la figure IV-4, chaque octaèdre B(1) partage :

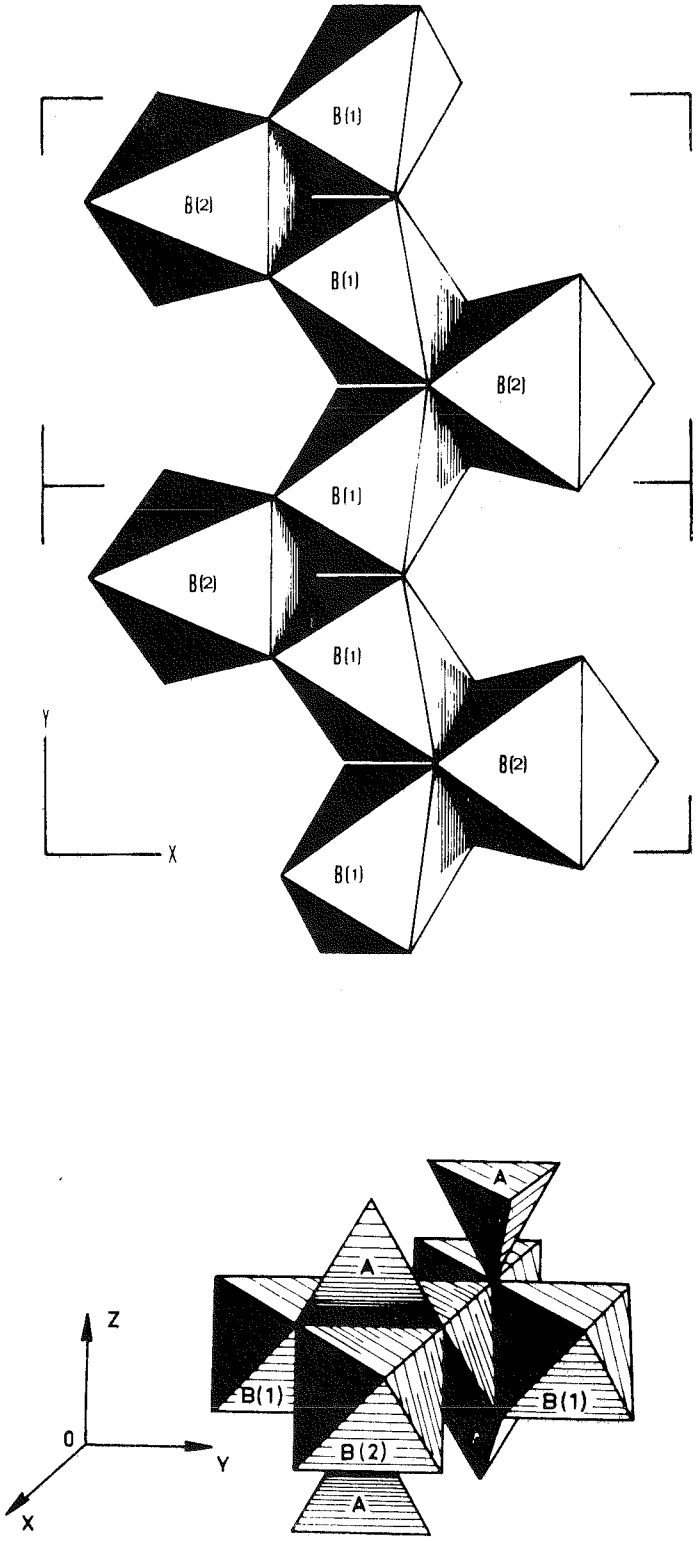


Figure IV-4 : Structure olivine ; les arêtes partagées et leur contraction

- 2 arêtes avec 2 octaèdres B(1)
- 2 arêtes avec 2 octaèdres B(2)
- 2 arêtes avec 2 tétraèdres A.

Chaque octaèdre B(2) partage :

- 2 arêtes avec 2 octaèdres B(1)
- 1 arête avec 1 tétraèdre A.

Les tétraèdres A ne partagent, entre eux, aucune arête donc ne possèdent en commun que :

- 2 arêtes avec 2 octaèdres B(1)
- 1 arête avec 1 octaèdre B(2).

1°) Distances soufre-soufre

L'examen des distances entre les anions qui constituent les octaèdres et les tétraèdres occupés, est très intéressant. On sait en effet que dans les composés ioniques, les arêtes communes à deux polyèdres contenant des cations sont plus courtes que les arêtes non communes (3e règle de Pauling). L'importance du raccourcissement des arêtes partagées est même proposée par Pauling (1960) comme un test permettant d'apprécier l'ionicité des liaisons dans un solide.

Pour Mg_2SiS_4, Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4, les arêtes partagées sont très sensiblement plus courtes que les non partagées, ces composés sont donc principalement ioniques (cf. tableau IV-8). La différence relative entre la moyenne des arêtes communes et la moyenne des arêtes non communes est dans l'ordre :

	Pour les tétraèdres A,	les octaèdres B(1),	les octaèdres B(2)	
de	8 %	8 %	7 %	Fe_2GeS_4
	6 %	10 %	9 %	Mg_2SiS_4
	6 %	8 %	8 %	Fe_2SiS_4

A titre de comparaison ces mêmes quantités valent :

6 %	16 %	11 %	dans Fe_2SiO_4

Tableau IV-8

Distances soufre-soufre

(* désigne une arête commune à deux polyèdres occupés)

Arête	x	Mg_2SiS_4	Fe_2SiS_4	Fe_2GeS_4
		Tétraèdre A (Å)		
S(1)-S(1) *	1	3,339(1)	3,347(1)	3,467(1)
S(1)-S(3) *	2	3,371(1)	3,369(1)	3,465(1)
S(1)-S(2)	2	3,562(1)	3,578(1)	3,755(2)
S(2)-S(3)	1	3,567(1)	3,576(1)	3,765(1)
<S-S> *		3,360(1)	3,362(1)	3,466(1)
<S-S>		3,564(1)	3,577(1)	3,758(2)
		Octaèdre B(1) (Å)		
Arête	x	Mg_2SiS_4	Fe_2SiS_4	Fe_2GeS_4
S(1)-S(2) *	2	3,484(1)	3,380(1)	3,355(1)
S(2)-S(3) *	2	3,567(1)	3,481(1)	3,447(1)
S(1)-S(3) *	2	3,371(1)	3,369(1)	3,465(1)
S(1)-S(2)	2	3,862(2)	3,742(2)	3,753(2)
S(1)-S(3)	2	3,884(2)	3,748(2)	3,713(2)
S(2)-S(3)	2	3,724(2)	3,614(2)	3,628(1)
<S-S> *		3,474(1)	3,431(1)	3,422(1)
<S-S>		3,823(2)	3,701(2)	3,698(2)
		Octaèdre B(2) (Å)		
Arête	x	Mg_2SiS_4	Fe_2SiS_4	Fe_2GeS_4
S(1)-S(2) *	2	3,484(1)	3,380(1)	3,355(1)
S(1)-S(1) *	1	3,339(1)	3,347(1)	3,467(1)
S(1)-S(1)	1	4,070(2)	3,848(2)	3,753(2)
S(1)-S(1)	2	3,656(2)	3,579(2)	3,605(2)
S(1)-S(2)	2	3,669(2)	3,562(2)	3,544(2)
S(1)-S(3)	2	3,745(2)	3,629(2)	3,676(2)
S(2)-S(3)	2	3,793(2)	3,684(2)	3,674(1)
<S-S> *		3,436(1)	3,369(1)	3,392(1)
<S-S>		3,756(2)	3,639(2)	3,640(2)

On remarque que si les déformations des tétraèdres de silicium sont comparables, celles des octaèdres de fer sont considérablement plus grandes dans la fayalite Fe_2SiO_4. Dans la mesure où la déformation des polyèdres est due à la répulsion électrostatique des cations, celà nous paraît normal car les distances cation-cation sont beaucoup plus grandes dans les sulfures que dans les oxydes de même structure ; exemple : la distance Fe-Fe minimum vaut 3,598 Å dans Fe_2SiS_4 et 3,050 Å dans Fe_2SiO_4.

Une deuxième remarque est que les octaèdres de magnésium sont plus déformés que ceux de fer dans les deux thiosilicates, ce qui confirme que la liaison Mg-S est plus ionique que la liaison Fe-S ; compte-tenu des électronégativités respectives, 1,2 et 1,7 selon Gordy et al. (1956) des éléments Mg et Fe celà n'est pas surprenant.

2°) *Distances métal-soufre*

Si l'on examine le tableau IV-9, on peut constater que les sites occupés sont plus réguliers que dans les oxydes. Dans les tétraèdres, 3 distances Si-S, ou Ge-S, sont pratiquement égales entre elles (2,136 Å pour les unes, et 2,230 pour les autres), la 4e est un peu plus courte (2,107 et 2,199 respectivement). Les trois distances les plus grandes correspondent aux trois atomes de soufre appartenant aux trois arêtes partagées du tétraèdre. On peut faire une remarque semblable pour l'octaèdre B(2) dont trois sommets d'une face appartiennent à des arêtes partagées, on observe trois distances courtes d'un côté et trois distances longues de l'autre ; par exemple, dans le cas de Fe_2GeS_4 : 2,452 et 2,494 Å (x 2) par rapport à 2,532 et 2,632 Å (x 2). L'octaèdre B(1) où les six sommets appartiennent à des arêtes communes, est à ce point de vue plus régulier, les distances Fe-S sont comprises entre 2,479 et 2,554 Å toujours pour Fe_2GeS_4.

Ce recul des cations par rapport aux arêtes communes a déjà été observé chez de nombreux oxydes de structure olivine (Hanke, 1965) ; dû à la répulsion électrostatique entre cations occupant des polyèdres voisins, il serait donc caractéristique des composés ioniques. En fait, cette explication générale et traditionnelle est certainement inexacte dans le cas des composés étudiés. Dans le tableau IV-9, il apparaît clairement que le recul (< B - S > - < B - S >*) de Mg(2) est de 0,05 Å seulement, alors que ceux de Fe(2) dépassent 0,1 Å ; or Mg_2SiS_4 est plus ionique que Fe_2SiS_4 ou Fe_2GeS_4, le phénomène inverse devrait donc être observé. Comme nous le montrons plus loin au paragraphe V, des distances Fe-S différentes traduisent en fait des liaisons Fe-S de nature différente ; les 3 liaisons longues sont principalement ioniques, les trois liaisons courtes sont plutôt covalentes.

Tableau IV-9

Distances métal-soufre et angles de valence

(* indique une liaison courte)

Tétraèdre A (Å et degrés)	x	Mg_2SiS_4	Fe_2SiS_4	Fe_2GeS_4
A-S(1)	2	2,1314(5)	2,1362(6)	2,2273(5)
A-S(3)	1	2,1380(5)	2,1381(6)	2,2330(5)
A-S(2) *	1	2,1021(5)	2,1123(6)	2,1991(5)
< A-S >		2,1269(5)	2,1307(6)	2,2217(5)
S(1)-A-S(2)	2	114,57	114,76	116,08
S(2)-A-S(3)	1	114,58	114,58	116,30
S(1)-A-S(3)	2	104,31	104,06	101,95
S(1)-A-S(1)	1	103,13	103,20	102,22
Octaèdre B(1) (Å et degrés)				
	x	Mg_2SiS_4	Fe_2SiS_4	Fe_2GeS_4
B-S(1)	2	2,594(1)	2,532(1)	2,554(1)
B-S(2)	2	2,608(1)	2,510(1)	2,479(1)
B-S(3)	2	2,549(1)	2,507(1)	2,525(1)
< B-S >		2,584(1)	2,516(1)	2,519(1)
S(1)-B-S(2)	2	95,89	95,83	96,42
S(1)-B-S(2)	2	84,11	84,17	83,58
S(1)-B-S(3)	2	98,08	96,10	93,96
S(1)-B-S(3)	2	81,92	83,90	86,04
S(2)-B-S(3)	2	92,46	92,15	92,93
S(2)-B-S(3)	2	87,54	87,85	87,07
S(i)-B-S(i)	3	180	180	180
Octaèdre B(2) (Å et degrés)				
	x	Mg_2SiS_4	Fe_2SiS_4	Fe_2GeS_4
B-S(1)	2	2,630(1)	2,600(1)	2,632(1)
B-S(2)	1	2,631(1)	2,547(1)	2,532(1)
B-S(1) *	2	2,602(1)	2,500(1)	2,494(1)
B-S(3) *	1	2,548(1)	2,461(1)	2,452(1)
< B-S >		2,630(1)	2,582(1)	2,599(1)
< B-S > *		2,584(1)	2,487(1)	2,480(1)
S(1)-B-S(1)	2	88,66	89,12	89,35
S(1)-B-S(1)	1	102,92	100,64	90,95
S(1)-B-S(1)	1	78,80	80,15	82,39
S(1)-B-S(2)	2	82,94	82,09	81,01
S(1)-B-S(2)	2	89,03	89,79	89,68
S(1)-B-S(3)	2	93,31	93,35	92,50
S(1)-B-S(3)	2	94,17	94,02	89,34
S(1)-B-S(1)	2	165,82	167,31	168,39
S(2)-B-S(3)	1	176,25	174,02	171,34

Les distances < Si - S > et < Ge - S > correspondent à des liaisons ioniques ; elles sont comparables à la somme des rayons ioniques établis par Pauling ($r\ S^{2-} = 1,84$ Å) et Shannon ($r\ Mg^{2+} = 0,72$ Å, $r\ Fe^{2+} = 0,78$ Å, $r\ Si^{4+} = 0,26$ Å et $r\ Ge^{4+} = 0,40$ Å).

En effet :

$$< Si - S > = 2,128\ Å \simeq 1,84 + 0,26\ Å = 2.10\ Å$$

$$< Ge - S > = 2,222\ Å \simeq 1,84 + 0,40\ Å = 2,24\ Å$$

En ce qui concerne les distances < Mg - S > et < Fe - S > directement comparables dans les deux thiosilicates, une remarque importante peut être faite : < Mg - S > = 2,594 Å est plus grande que < Fe - S > = 2,524 Å. Si l'on considère que les distances < Si - S > sont quasiment identiques dans ces deux composés, on peut conclure que les anomalies de maille signalées sont bien dues et uniquement dues à une inversion dans l'ordre des distances < Mg - X > et < Fe - X > lorsque x = 0, puis S. On peut même préciser que cette inversion a pour origine une réduction très sensible de la distance < Fe - S > par rapport à la distance théorique calculée, alors que la distance < Mg - S > est comparable à la somme des rayons ioniques correspondants. En effet :

$$< Mg - S > = 2,594\ Å \simeq 1,84 + 0,72\ Å = 2,56\ Å$$

alors que

$$< Fe - S > = 2,524\ Å < 1,84 + 0,78\ Å = 2,62\ Å$$

Cette différence de 0,1 Å est significative ; en effet dans le cas de Fe_2SiO_4 par exemple, la distance < Fe - O > observée (Birle et al., 1968) est de 2,169 Å et diffère donc de la somme :

$$r\ O^{2-} + r\ Fe^{2+} = 1,40 + 0,78 = 2,18\ Å,\ \text{de}\ 0,01\ Å\ \text{seulement.}$$

3°) *Ellipsoïdes d'agitation thermique*

L'expression générale du facteur de température diffère d'un auteur à l'autre, ou d'un programme à l'autre. Afin de clarifier la situation, nous allons rappeler brièvement comment sont définis les divers paramètres d'agitation thermique rencontrés dans l'expression du facteur de température.

Pour une famille de plans (h k l) donnés, le facteur de température dépend de leur distance inter-réticulaire d et de l'amplitude de vibration perpendiculaire à ces plans. Dans le cas isotrope, ce facteur de température s'écrit :

$$\exp.\ [-\ B/4\ .\ (1/d)^2] \qquad \text{E.1}$$

où le coefficient d'agitation thermique isotrope $B = 8\pi^2\ \overline{u^2}$; $\overline{u^2}$ est le carré de l'amplitude quadratique moyenne de la vibration exprimée en $\mathring{A}^2$.

Dans le cas anisotrope, l'expression générale du facteur de température devient :

$$\exp.\ [-\ 1/4(B_{11}h^2a^{*2}+B_{22}k^2b^{*2}+B_{33}l^2c^{*2}+2B_{12}hka^*b^*+2B_{13}hla^*c^*+2B_{23}klb^*c^*)] \qquad \text{E.2}$$

où les coefficients d'agitation thermique anisotropes B_{ij} ont la même dimension que le coefficient B, et lui sont directement comparables.

Certains auteurs contractent l'expression E.2 en introduisant des coefficients thermiques β_{ij}, tels que le facteur de température s'écrit :

$$\exp.\ [-\ (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] \qquad \text{E.3}$$

Enfin, d'autres, et c'est notre cas, préfèrent exprimer le facteur de température d'une famille de plans (hkl) directement en fonction des carrés des composantes de l'amplitude quadratique moyenne :

$$\exp.\ [-\ 2\pi^2(u_{11}h^2a^{*2}+u_{22}k^2b^{*2}+u_{33}l^2c^{*2}+2u_{12}hka^*b^*+2u_{13}hla^*c^*+2u_{23}klb^*c^*)] \qquad \text{E.4}$$

Ce sont les u_{ij} qui figurent dans les tableaux IV-1, 5, 6.

Chaque tenseur de u_{ij} décrit dans le repère cristallographique normé et dans notre cas ortho-normé, l'ellipsoïde de la distribution électronique d'un atome vibrant de façon anisotrope. En diagonalisant ce tenseur on obtient alors les carrés des amplitudes moyennes de vibration selon chaque axe de l'ellipsoïde, et la direction de ces axes dans le repère cristallin. Les résultats de ces calculs effectués à l'ordinateur figurent dans le tableau IV-10.

On constate que l'agitation thermique se traduit de façon très comparable chez ces trois composés. Tous les atomes vibrent de manière assez anisotrope, particu-

Tableau IV-10

Ellipsoïdes de vibration thermique

ATOMES	AXES	Mg_2SiS_4 AMPLITUDES (Å)	Mg_2SiS_4 ANGLES (°) u_i/Ox	u_i/Oy	u_i/Oz	Fe_2SiS_4 AMPLITUDES (Å)	Fe_2SiS_4 ANGLES (°) u_i/Ox	u_i/Oy	u_i/Oz	Fe_2GeS_4 AMPLITUDES (Å)	Fe_2GeS_4 ANGLES (°) u_i/Ox	u_i/Oy	u_i/Oz
S(1)	u_1	0,095	37	127	89	0,110	125	35	94	0,107	131	42	97
	u_2	0,077	70	60	37	0,097	75	75	21	0,094	93	82	8
	u_3	0,067	61	51	127	0,090	39	59	110	0,087	41	49	93
S(2)	u_1	0,089	4	90	86	0,109	90	0	90	0,096	90	0	90
	u_2	0,087	90	0	90	0,103	8	90	83	0,093	23	90	67
	u_3	0,053	94	90	4	0,085	96	90	8	0,084	113	90	23
S(3)	u_1	0,090	90	0	90	0,109	90	0	90	0,104	90	0	90
	u_2	0,075	77	90	13	0,100	111	90	21	0,099	87	90	3
	u_3	0,064	13	90	103	0,082	21	90	69	0,077	3	90	93
A	u_1	0,072	90	0	90	0,093	90	0	90	0,089	90	0	90
	u_2	0,063	0	90	90	0,081	18	90	108	0,081	35	90	55
	u_3	0,038	90	90	0	0,073	72	90	18	0,074	125	90	35
B(1)	u_1	0,113	62	35	111	0,114	97	33	122	0,104	53	40	102
	u_2	0,100	33	106	62	0,105	33	68	66	0,096	71	90	19
	u_3	0,081	106	59	36	0,100	122	67	42	0,090	43	130	105
B(2)	u_1	0,112	90	0	90	0,111	90	0	90	0,102	90	0	90
	u_2	0,094	85	90	5	0,102	90	90	0	0,102	96	90	6
	u_3	0,087	5	90	95	0,097	0	90	90	0,083	6	90	84

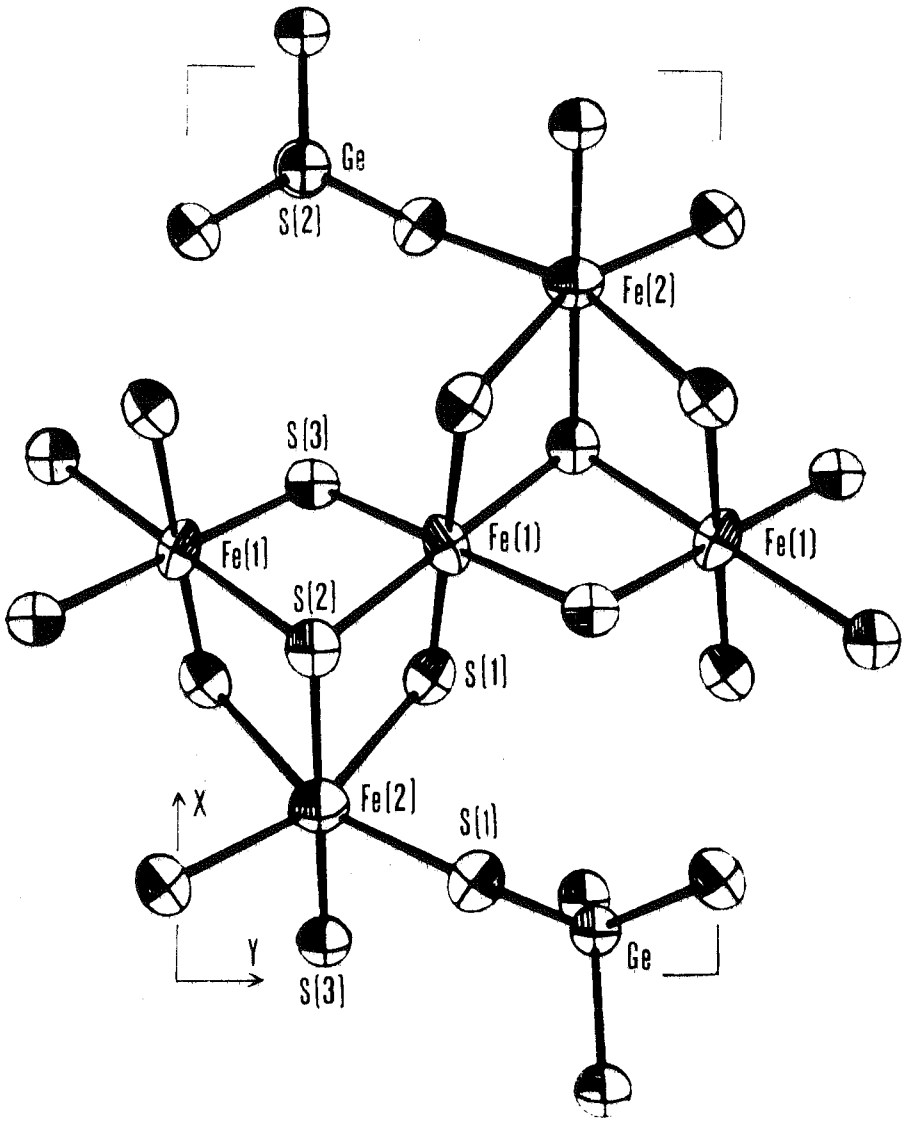


Figure IV-5 : Fe_2GeS_4 ; structure cristalline et ellipsoïdes d'agitation thermique (vue selon Oz)

lièrement dans Mg_2SiS_4 où les ellipsoïdes de vibration des cations sont relativement aplatis. Les comportements de Fe_2SiS_4 et de Fe_2GeS_4 sont pratiquement identiques. Si les amplitudes moyennes de vibration sont approximativement 7 % plus grandes dans Fe_2SiS_4, c'est vraisemblablement parce que les corrections d'extinction secondaire y ont été trop énergiques, et que les facteurs de température doivent rattraper un relèvement des intensités un peu trop généreux aux petits angles.

Quatre atomes sur six (S(2), S(3), A, B(2)) sont situés dans des miroirs de symétrie m_y. Leurs ellipsoïdes d'agitation thermique respectent évidemment cette symétrie ; l'un de leurs axes, et l'on remarquera que dans tous les cas c'est l'axe le plus grand u_1, est donc perpendiculaire à m_y, c'est-à-dire selon Oy. Les deux autres axes u_2 et u_3 ont des directions très voisines de Ox et de Oz.

a - Site tétraédrique A

C'est le site le plus anisotrope ; les atomes Si ou Ge vibrent principalement dans un plan (xoy), c'est-à-dire parallèlement au plan de base, du tétraèdre, constitué par les trois liaisons S-S partagées. Autrement dit, les atomes A voient leur mouvement bloqué suivant Oz, direction de la résultante des forces de répulsion électrostatique des atomes B immédiatement voisins. La dissymétrie des liaisons A-S, mentionnée plus haut, est donc maintenue constamment (3 liaisons longues, 1 courte). Cette anisotropie est naturellement plus importante dans Mg_2SiS_4, composé le plus ionique où cette dissymétrie des liaisons Si-S est d'ailleurs particulièrement marquée.

b - Site octaédrique B(2)

Une remarque semblable peut être faite pour le site B(2). Les atomes Mg ou Fe vibrent, presque de façon isotrope d'ailleurs ($u_1 \simeq u_2$), dans un plan (yOz), donc parallèlement au plan de base, de l'octaèdre de soufre, formé par les trois arêtes partagées avec les autres polyèdres. Là aussi, la dissymétrie des liaisons B(2)-S (trois liaisons longues, trois courtes) tend donc à être maintenu à chaque instant, le mouvement dans la direction Ox qui pourrait la réduire est d'amplitude plus faible.

c - Site octaédrique B(1)

A la différence des deux sites précédents, B(1) n'est pas situé dans les miroirs de symétrie m_y mais occupe les centres d'inversion. Son ellipsoïde de vibration peut donc à priori être orienté de façon quelconque. On constate que ses axes sont, en gros, dirigés selon les axes 3 de l'octaèdre B(1). L'axe le plus court de l'ellipsoïde

correspond à peu près à l'axe 3 perpendiculaire aux deux faces parallèles de l'octaèdre limitées par les six arêtes que partage B(1) avec les sites A et B(2).

On peut donc constater que dans ces trois olivines les cations vibrent de façon anisotrope, principalement dans des plans parallèles aux faces des polyèdres limitées par les arêtes partagées. La direction de difficile vibration semble être définie par la résultante des forces de répulsion des cations immédiatement voisins.

d - Anions soufre

On peut faire deux remarques au sujet de l'agitation thermique des anions. La première est que l'amplitude de vibration des atomes de soufre dans Fe_2GeS_4, par exemple, est environ 15 % plus forte que celle observée dans Mg_2SiS_4. Celà est peut-être dû à une distribution électronique moyenne effectivement moins localisée autour du noyau des atomes de soufre dans le premier composé, plus covalent, mais aussi, et c'est plus probable, au fait que la courbe de diffusion de S^{2-} est moins adaptée à Fe_2GeS_4 qu'à Mg_2SiS_4, composé plus ionique. En effet, dans Fe_2GeS_4, les ions soufre du fait de la covalence des liaisons Fe - S sont dans un état intermédiaire entre S et S^{2-} ; calculer les intensités avec un facteur de diffusion correspondant à S^{2-} revient à les calculer trop fortes, dès lors le facteur de température est lui-même calculé trop fort afin de ramener les intensités calculées au niveau des intensités observées.

La deuxième remarque concerne l'anisotropie des sites S(2) et S(3). Comme pour tous les sites situés dans les miroirs m_y, les axes des ellipsoïdes thermiques sont orientés exactement ou presque selon les axes cristallins Ox, Oy, Oz ; de la même manière, ces ellipsoïdes sont aplatis suivant un de leur axe u_3. Pour S(2), u_3 est dirigé selon Oz, alors que pour S(3), u_3 est parallèle à Ox. Ces constatations différentes traduisent en fait un comportement identique : S(2) - A constitue la liaison courte du tétraèdre A, elle est dirigée selon Oz ; S(3) - B(2) constitue l'une des trois liaisons courtes de l'octaèdre B(2), elle est dirigée approximativement selon Ox.

Les atomes de soufre S(2) et S(3) vibrent donc essentiellement dans les plans perpendiculaires aux liaisons courtes de la même façon que, comme on l'a vu plus haut, les atomes A et B(2). Ces liaisons courtes paraissent donc être plus rigides que les autres et sont certainement plus affectées par la covalence.

V - ETUDE DE LA DISTRIBUTION DES ELECTRONS DE VALENCE DANS Fe_2GeS_4

La covalence se traduit, on l'a vu, par une contraction sensible des distances moyennes < Fe - S > ; il est probable en ce qui concerne les sites Fe(2) que les trois liaisons Fe - S courtes, conséquence du recul du cation mentionné plus haut, soient particulièrement affectées par la covalence. Les conclusions tirées de l'étude des ellipsoïdes d'agitation thermique vont dans ce sens ; une autre constatation semble également l'indiquer : Fe_2GeS_4 se clive en lamelles perpendiculairement à la direction Ox. Dans l'hypothèse d'un octaèdre Fe(2) dissymétrique, constitué de trois liaisons Fe - S courtes et fortement covalentes opposées à trois liaisons longues et plus lâches, le plan (yOz) qui sépare ces deux types de liaison constituerait naturellement un plan de rupture. Afin de visualiser la distribution des électrons impliqués dans ces liaisons nous avons décidé de procéder à des synthèses de Fourier différence

1°) *Procédure suivie*

Nous nous sommes inspirés de la méthode proposée par Naud et Van Dijck (1971) que nous avons essayé d'améliorer. On considère dans chaque atome deux entités distinctes, la première est composée des électrons internes ou "coeur", et la deuxième des électrons externes ou de valence. Si l'on connaît la contribution des électrons du coeur à la diffraction des rayons X, la densité des électrons de valence en un point, $\rho(\vec{r})$, peut être déterminée facilement, du moins en théorie, par :

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\nu} (F_{obs.}(\vec{h}_\nu) - F_{coeur}(\vec{h}_\nu)) e^{-2\pi i \vec{h}_\nu . \vec{r}} \qquad E.5$$

où V = volume de la maille

$F_{obs.}(\vec{h}_\nu)$ = facteur de structure observé, associé au vecteur $\vec{h}_\nu$ du réseau réciproque

$F_{coeur}(\vec{h}_\nu)$ = facteur de structure calculé, en ne tenant compte que de la contribution électronique du coeur de chaque atome.

a - *Facteurs de diffusion de coeur des atomes*

Différentes solutions ont été proposées pour résoudre le problème de la contribution électronique des coeurs d'atome à la diffraction des rayons X. Certains comme Weiss et Demarco (1957), Attard et Azaroff (1963) ont utilisé les facteurs de diffusion atomique des gaz nobles ou ceux des ions métalliques. D'autres, plus nombreux, proposent des représentations analytiques permettant la décomposition des facteurs de diffusion atomique en plusieurs parties. Watson et Freemann (1961) ont calculé à par-

tir des fonctions d'onde de Hartree-Fock les facteurs de diffusion électronique du coeur des éléments de transition 3d. Amoros et Canut-Amoros (1968) ont développé une méthode, dite SES (Selected-Electron-Shell) qui permet une représentation des facteurs de diffusion atomique par plusieurs fonctions de Gauss associées aux différentes orbitales électroniques des atomes. De Ranter et Van Dijck (1971) ont proposé, eux, l'utilisation d'une seule fonction de Gauss pour décrire les orbitales entièrement occupées. Enfin, on peut citer les travaux de R.F. Stewart, qui, dans le cadre beaucoup plus vaste des "facteurs de structure généralisés", a calculé les facteurs de diffusion associés aux électrons des couches K et L des éléments de la première rangée du tableau de Mendeliev (1970).

En ce qui nous concerne, nous avons calculé la contribution électronique interne des atomes de Fe_2GeS_4, de la façon suivante. Pour le fer, nous avons adopté les facteurs de diffusion du coeur atomique Fe (configuration $3S^2\ 3P^6$) calculés par Watson et Freemann (1971). Pour le soufre nous avons retenu les valeurs de Naud et Van Dijck établies à l'aide de la méthode de De Ranter (1971) pour la diffusion des électrons $2S^2\ 2P^6$ du coeur de S. Pour le germanium nous avons adopté les facteurs de diffusion de l'ion Ge^{4+} dont la configuration ($3S^2\ 3P^6\ 3d^{10}$) correspond à celle du coeur de Ge.

b - Localisation des coeurs atomiques

La diffraction des neutrons est certainement la meilleure méthode pour localiser les noyaux atomiques et par conséquent le centre de gravité des couches électroniques internes de l'atome ; cependant la diffraction des rayons X aux grands angles de Bragg doit permettre de situer avec assez de précision le coeur de ces atomes. En effet, la diffusion des électrons de valence aux grands angles Θ est quasiment nulle, seuls y contribuent les électrons des couches internes. De même seules les réflexions aux grands angles doivent permettre de déterminer correctement les coefficients d'agitation thermique associés aux coeurs atomiques.

Nous avons donc procédé à un nouvel affinement de la structure, en ne conservant que les réflexions telles que :

$$\frac{\sin\Theta}{\lambda} > 0{,}65\ \text{Å}^{-1}$$

soit 480 diffractions, un peu moins de la moitié des pics effectivement mesurés. Le résidu cristallographique final vaut R = 0,040 ; les paramètres de position et les coefficients d'agitation thermique correspondants figurent dans le tableau IV-11.

Tableau IV-11

Paramètres de position et d'agitation thermique de Fe_2GeS_4

(diffractions aux grands angles seulement)

	S(1)	S(2)	S(3)	Ge	Fe(1)	Fe(2)
Site	8d	4c	4c	4c	4a	4c
x	0,3325(1)	0,4075(2)	0,5731(2)	0,4111(1)	0	0,2293(1)
y	0,0092(2)	1/4	1/4	1/4	0	1/4
z	0,2519(3)	0,7125(3)	0,2444(4)	0,0830(1)	0	0,5062(3)
u_{11} ($Å^2$)	0,0097(6)	0,0096(8)	0,0073(7)	0,0073(5)	0,0107(6)	0,0082(6)
u_{22} ($Å^2$)	0,0102(6)	0,0086(8)	0,0100(8)	0,0089(5)	0,0106(6)	0,0118(6)
u_{33} ($Å^2$)	0,0104(6)	0,0087(8)	0,0110(8)	0,0076(5)	0,0107(6)	0,0121(6)
u_{12} ($Å^2$)	- 0,0022(4)	0	0	0	0,0014(4)	0
u_{13} ($Å^2$)	0,0004(4)	0,0000(6)	0,0000(5)	0,0003(3)	- 0,0001(4)	- 0,0004(4)
u_{23} ($Å^2$)	0,0001(5)	0	0	0	- 0,0007(4)	0

c - *Synthèses de Fourier différence*

La densité des électrons de valence a été déterminée dans les trois dimensions de l'espace, selon l'expression E.5, en utilisant les programmes du système X-Ray, et l'ordinateur I.B.M. 360-91 de Saclay. Le fait que les réflexions de la sphère d'Ewald n'aient pas été toutes enregistrées, provoque en général après synthèse de Fourier, l'apparition de parasites dans la densité électronique. Ce phénomène est très réduit dans les synthèses de Fourier différence , cependant afin de diminuer encore ses effets, et bien que les diffractions aux grands angles apportent peu d'information sur les électrons de valence, nous avons tenu compte de toutes les réflexions mesurées.

2°) *Résultats*

Le système X-Ray ne permet pas, actuellement, d'explorer la densité électronique autrement que par sections perpendiculaires aux axes cristallographiques ; ce qui exclut toute analyse suivant une direction oblique quelconque définie par une liaison chimique particulière.

Dans ces conditions les plans miroirs m (x 1/4 z) ou (x 3/4 z) sont les plus adéquats pour comparer les liaisons, courtes Fe(2) - S(3) et longues Fe(2) - S(2). La figure IV-6 représente la section (x 1/4 z). Il apparaît clairement que ces deux

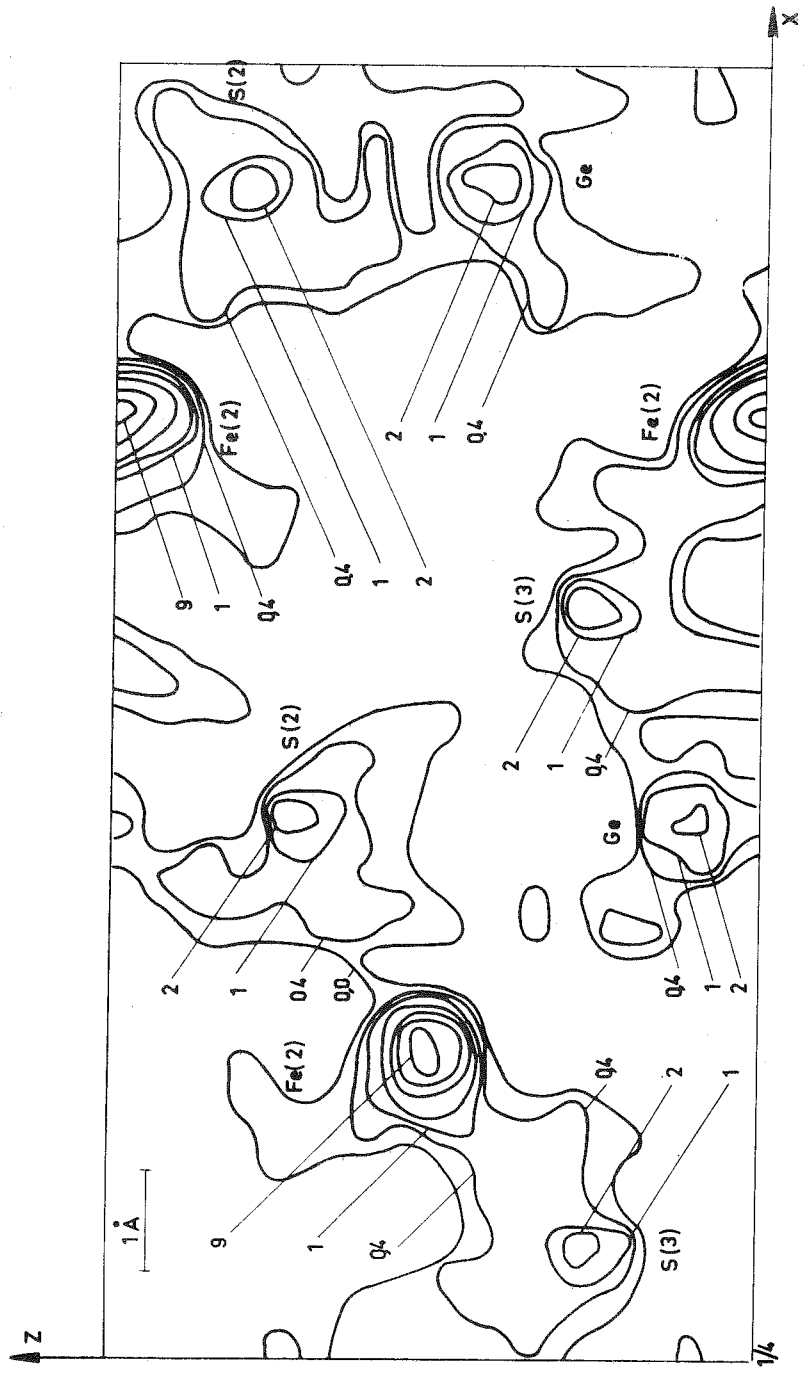


Figure IV-6 : Fe_2GeS_4 ; section (x 1/4 z) ; densité des électrons de valence en électrons par $Å^3$. (Pour les atomes de fer l'écart entre deux courbes de niveau successives est de 2 $e^-/Å^3$)

types de liaison sont différents. Une densité électronique forte (0,50 e^- / $\mathring{A}^3$ en moyenne) s'étend de façon continue entre les atomes Fe(2) et S(3) ; au contraire les électrons externes sont plus fortement concentrés autour de S(2) et la densité électronique est pratiquement interrompue entre Fe(2) et S(2). De même on constate la présence de lobes en direction des atomes de soufre S(1) situés de part et d'autre du plan de section en z ≈ 3/4, et qui correspondent aux deux autres liaisons courtes ; par contre, la densité électronique est interrompue en direction des deux autres anions S(1) en z ≈ 1/4 correspondant aux deux autres liaisons longues. Notre hypothèse d'un octaèdre Fe(2) dissymétrique avec 3 liaisons Fe-S fortes et covalentes et 3 liaisons plus ioniques et plus lâches est donc vérifiée.

Les 6 électrons d de Fe^{2+} sont bien localisés sur l'atome lui-même ; la densité électronique passe de 10 e^- / $\mathring{A}^3$ au centre à 0,4 e^- / $\mathring{A}^3$ à la périphérie d'un cercle de 0,8 $\mathring{A}$ de rayon. Nous avons essayé de calculer la charge totale constituée par les électrons de valence du fer en admettant une symétrie sphérique :

$$q = \int_0^R 4\pi\, r^2\, \rho(r)\, d\, r$$

et en estimant $\rho(r)$ dans le plan de section. Suivant la décomposition de $\rho(r)$, q_{Fe} est compris entre 5 et 8 électrons. L'ordre de grandeur du résultat est correct, cependant, compte-tenu de l'imprécision de $\rho(r)$, il est impossible de dire combien d'électrons de Fe participent aux liaisons covalentes. Pour le germanium, la densité électronique passe de 2,7 e^- / $\mathring{A}^3$ à 0,4 e^- / $\mathring{A}^3$, du centre au pourtour d'un cercle de 0,5 $\mathring{A}$ de rayon ; ce qui correspond à une charge de 0,7 e^- environ, transferrée des anions S. En ce qui concerne les atomes de soufre, les électrons de valence sont distribués de façon très anisotrope et constituent des lobes de près de 2 $\mathring{A}$ de longueur en direction des cations surtout, mais aussi des anions proches voisins ; la densité électronique au centre est de 2,7 e^- / $\mathring{A}^3$ seulement, mais s'étale très loin tout en restant relativement dense $\sim$ 0,6 - 0,5 e^- / $\mathring{A}^3$.

Un autre intérêt de ces synthèses de Fourier différence est de mettre en évidence les recouvrements d'orbitales métal-ligande, et de visualiser ainsi les échanges magnétiques auxquels les intégrales de Heisenberg-Néel sont associées. La figure IV-6 montre que le triple échange, ici : Fe(2) - S(2) - Ge - S(3) - Fe(2), proposé par Mays (1963) dans l'olivine PO_4LiFe, est tout-à-fait possible. La section (0,03 y z) de la figure IV-7 met en évidence les super-échanges magnétiques à angle droit : Fe(1) - S(3) - Fe(1), et Fe(1) - S(2) - Fe(1) auxquels nous associons l'intégrale d'échange I, au chapitre VI ; Fe(1), S(2) et S(3) sont en fait légèrement de part et d'autre du plan de section. De même la section (1/4 y z) de la figure IV-8 visualise le super-

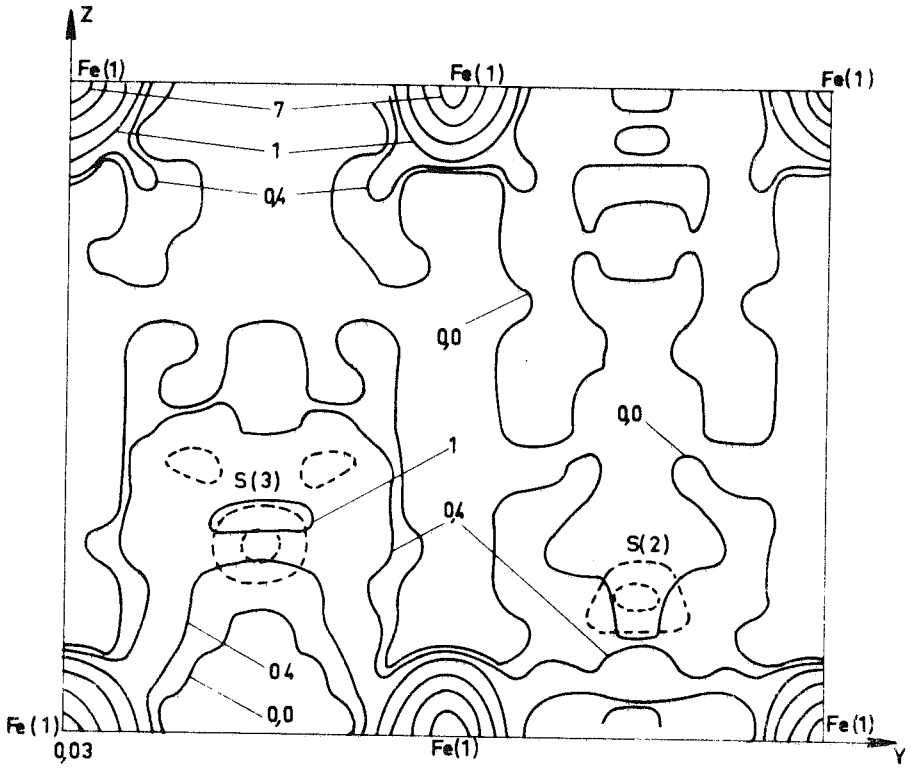


Figure IV-7 : Fe_2GeS_4 ; section (0,03 y z) ; densité des électrons de valence ; super-échange Fe(1)-S-Fe(1)

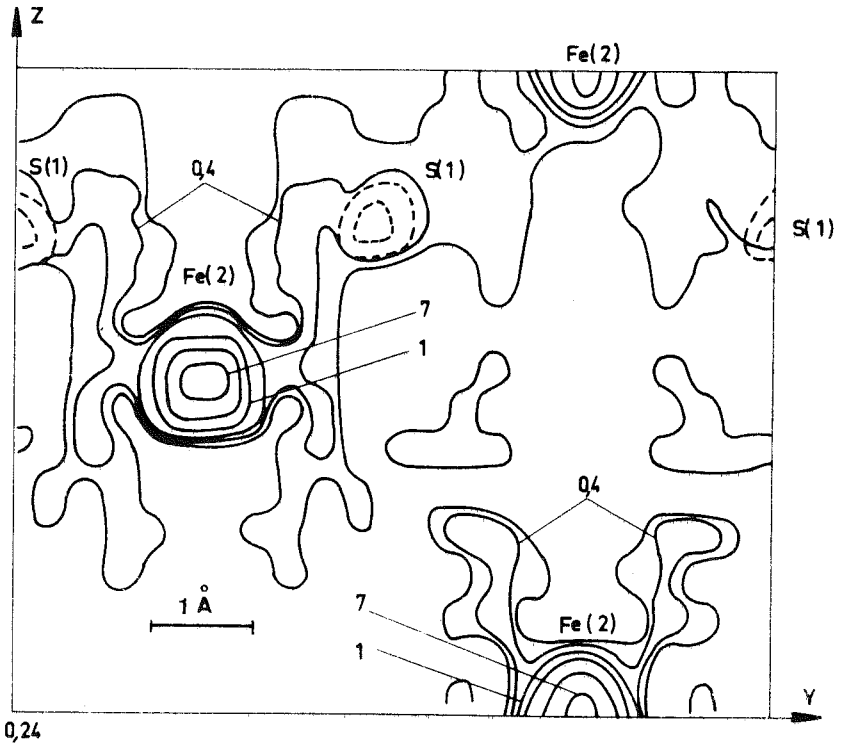


Figure IV-8 ; Fe_2GeS_4 ; section (1/4 y z) ; densité des électrons de valence ; super-échange Fe(2)-S-F(2)

échange à angle obtu Fe(2) - S(1) - Fe(2) dont nous appelons l'intégrale d'échange J, au chapitre VI ; ici encore S(1) est en fait un peu en dehors du plan de section.

VI - ETUDE DES DISTORSIONS DES POLYEDRES OCCUPES, RENCONTREES DANS LES COMPOSES DE STRUCTURE OLIVINE

La stabilité d'une structure est directement liée à la déformation de ses polyèdres occupés. Les composés olivines existent souvent sous un autre type de structure, spinelle en particulier, où l'on observe d'autres déformations. Dans ce qui suit, nous étudions les distorsions observées dans les composés olivines en général, puis dans Me_2SiS_4 et Me_2GeS_4, en relation avec leur stabilité.

Dans notre discussion relative aux distorsions des polyèdres, nous n'avons fait intervenir, jusqu'à présent, que la 3e règle de Pauling et les forces de répulsion électrostatique. Baur (1972) suggère qu'en fait, le raccourcissement des arêtes partagées n'est dû qu'en faible partie à la répulsion des cations ; la cause principale des déformations de l'empilement d'anions réside, selon lui, dans les contraintes d'ajustement entre polyèdres de taille différente.

Afin d'essayer de vérifier cette remarque, nous avons calculé et porté sur un graphique (figure IV-9) le taux de déformation DI(XX) des octaèdres B(1), B(2) et des tétraèdres A des divers composés de type olivine dont la structure est connue avec précision, en fonction d'un paramètre DI(AB) décrivant la différence de taille entre octaèdre et tétraèdre. En nous inspirant des notations de Baur (1974) nous définissons :

$$DI(XX) = \sum_{i}^{n} |XX_i - XX_m| \; / \; n.XX_m$$

où XX_i = longueur de l'arête i du polyèdre d'anions X

XX_m = < X - X > du polyèdre

n = nombre d'arêtes du polyèdre

et $$DI(AB) = |BX_m - AX_m| \; / \; BX_m$$

avec BX_m = (< B(1) - X > + < B(2) - X >) / 2

AX_m = < A - x >

Comme le montrent le tableau IV-12 et la figure IV-9, DI(XX) semble varier

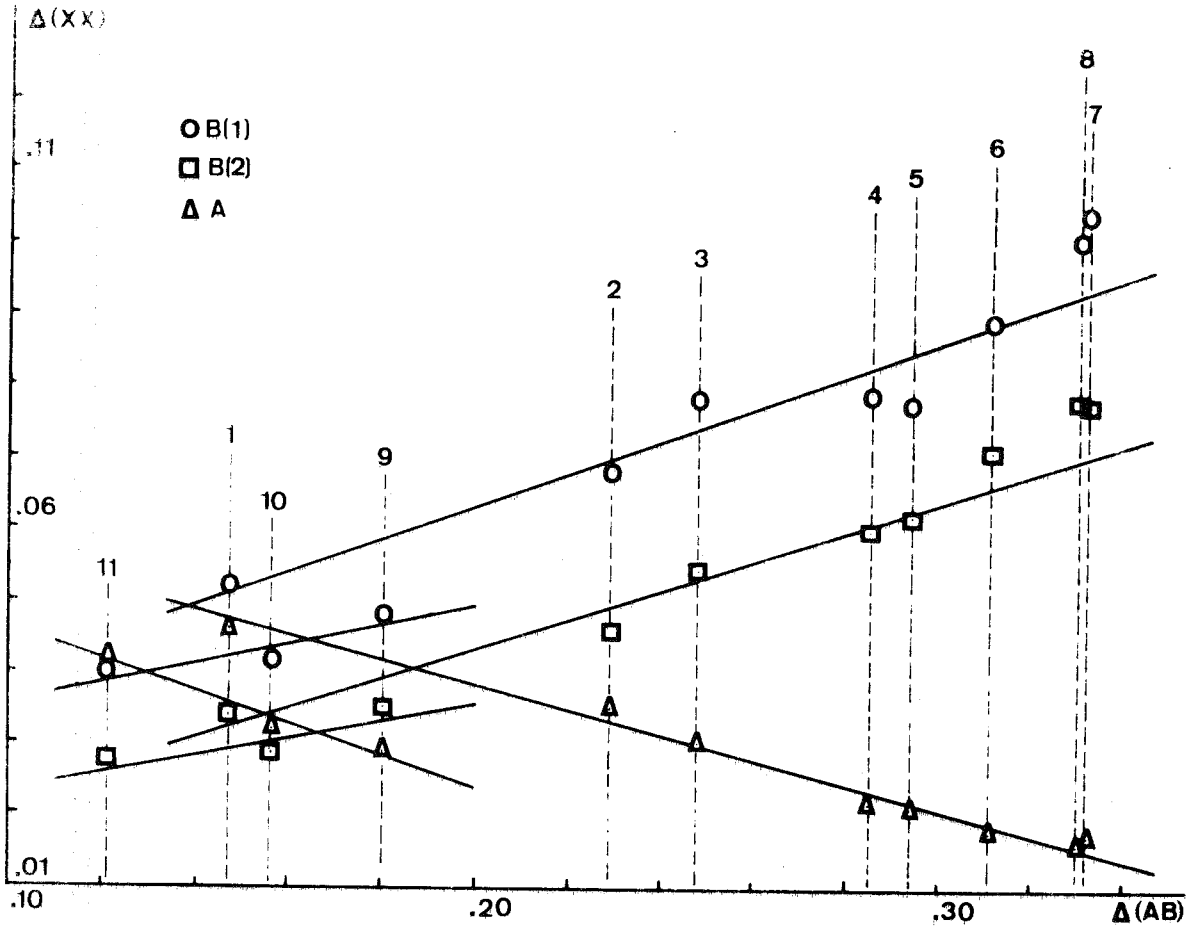


Figure IV-9 : Distorsions des polyèdres occupés dans les olivines

1 : Al_2BeO_4	7 : Na_2BeF_4
2 : Mg_2SiO_4	8 : $NaMnPO_4$
3 : Fe_2SiO_4	
4 : $LiFePO_4$	9 : Mg_2SiS_4
5 : $LiMnPO_4$	10 : Fe_2SiS_4
6 : Ca_2SiO_4	11 : Fe_2GeS_4

régulièrement et linéairement en première approximation, avec DI(AB) ce qui confirme qualitativement les constatations de Baur.

Une première remarque est donc que la déformation des octaèdres B(1) et B(2) augmente régulièrement avec la différence de taille des octaèdres et des tétraèdres, pour un anion donné ; les pentes des droites sont d'ailleurs comparables pour les deux sites B. Les points correspondants à la natrophilite $NaMnPO_4$ s'écartent un peu des droites, rappelons cependant que ce composé se classe à part ; c'est la seule olivine dont les sites B(1) soient occupés par le cation le plus gros et certaines arêtes partagées y sont plus longues que certaines autres non partagées.

Une deuxième remarque, plus intéressante, est que la déformation des tétraèdres varie exactement en sens inverse ; elle diminue linéairement en fonction du même paramètre ; celà n'était pas du tout évident au départ. Kamb (1968) montre que dans la structure olivine le raccourcissement des arêtes partagées des tétraèdres entraîne en même temps le raccourcissement des arêtes partagées entre octaèdres, d'où il conclut que ce mécanisme favorise beaucoup la structure olivine quant à sa stabilité. Ce raisonnement basé sur la 3e règle de Pauling, donc ne faisant intervenir que des forces électrostatiques, présente les déformations des octaèdres et des tétraèdres comme parallèles et cumulatives ; on constate qu'il n'en est rien. Il convient donc de le compléter en tenant compte cette fois de l'encombrement des cations.

Le raccourcissement des arêtes partagées entre les octaèdres tend à aplatir l'octaèdre B(1) suivant Oz, et compte-tenu de la taille importante des cations qui l'occupent, provoque un allongement de toutes les arêtes parallèles au plan (xOy) y compris celles qui sont partagées avec les tétraèdres, donc s'oppose en fait au mécanisme décrit par Kamb. Celà apparaît nettement dans le tableau IV-12, si l'on considère les silicates Mg_2SiO_4, Fe_2SiO_4, Ca_2SiO_4γ. Dans les tétraèdres SiO_4, la moyenne des arêtes partagées croît constamment (2,566 ; 2,585 ; 2,611 Å) alors que la moyenne des arêtes non partagées reste constante (2,752 ; 2,747 ; 2,753 Å) ; autrement dit le raccourcissement des arêtes partagées entre octaèdres s'oppose et limite le raccourcissement des arêtes partagées avec les tétraèdres.

A ce point de vue, le comportement de Fe_2SiS_4, Mg_2SiS_4 et Fe_2GeS_4 n'est pas très différent. La différence DI(AB) entre la taille moyenne des octaèdres et des tétraèdres y est plus faible que dans les oxydes. La déformation des polyèdres DI(XX) est plus faible également, plus faible même qu'elle ne serait dans des oxydes pour la même valeur DI(AB), les droites correspondant à chaque site sont en effet décalées vers les valeurs faibles de DI(XX). Celà traduit, encore une fois, que l'empilement des atomes

Tableau IV-12

Distances interatomiques moyennes et distorsions des polyèdres occupés des composés de structure olivine

(* arêtes partagées)

Composé	<A-X>	<B(1)-X>	<B(2)-X>	<X-X> et <X-X> A	B(1)	B(2)	DI(AB)	DI(XX) A	B(1)	B(2)	Référence
Na_2BeF_4	1,551	2,300	2,331	2,490* 2,570	2,902* 3,552	2,910* 3,298	0,330	0,016	0,101	0,078	Hanke, 1965
$LiFePO_4$	1,544	2,154	2,163	2,467* 2,571	2,789* 3,272	2,752* 3,129	0,285	0,021	0,079	0,060	Finger, 1972 Moore, 1972
$LiMnPO_4$	1,541	2,166	2,201	2,462* 2,568	2,813* 3,282	2,774* 3,194	0,294	0,021	0,077	0,062	Geller, 1960
$NaMnPO_4$	1,545	2,374	2,253	2,478* 2,563	2,986* 3,662	2,903* 3,189	0,332	0,017	0,104	0,072	Moore, 1972
Al_2BeO_4	1,632	1,890	1,938	2,550* 2,768	2,528* 2,810	2,535* 2,789	0,147	0,046	0,052	0,034	Farrell, 1963
Mg_2SiO_4	1,634	2,103	2,135	2,566* 2,752	2,790* 3,171	2,767* 3,080	0,229	0,035	0,068	0,046	Birle, 1968
Fe_2SiO_4	1,638	2,159	2,178	2,585* 2,747	2,803* 3,276	2,806* 3,139	0,247	0,030	0,078	0,054	Birle, 1968
Ca_2SiO_4	1,647	2,376	2,411	2,611* 2,753	2,974* 3,629	2,978* 3,489	0,312	0,018	0,089	0,099	Smith, 1965
Mg_2SiS_4	2,126	2,584	2,607	3,360* 3,564	3,474* 3,823	3,436* 3,755	0,180	0,029	0,048	0,035	Vincent, 1975
Fe_2SiS_4	2,130	2,516	2,534	3,362* 3,577	3,431* 3,701	3,369* 3,639	0,156	0,032	0,041	0,029	Vincent, 1975
Fe_2GeS_4	2,222	2,519	2,539	3,466* 3,758	3,422* 3,698	3,392* 3,638	0,121	0,040	0,039	0,028	Vincent, 1975

de soufre est plus régulier que celui des oxygènes et tend à devenir un empilement hexagonal parfait. Notons que, dans le cas idéal, on aurait :

$$A - X_i \;/\; B - X_i = \sqrt{3} \;/\; 2 \qquad \text{quelque soit i}$$

et qu'on observerait alors pour DI(AB) = $1 - \sqrt{3} / 2 = 0{,}134$, des déformations DI(XX) Ξ 0, pour tous les polyèdres de la structure ; ce n'est évidemment pas le cas, comme le montre la figure IV-9, des olivines connues où le raccourcissement des arêtes partagées stabilise la structure.

Il est une différence, cependant, entre le comportement des oxydes et des sulfures de structure olivine : les octaèdres de Fe_2SiO_4 sont plus déformés que ceux de Mg_2SiO_4, par contre ceux de Fe_2SiS_4 sont moins déformés que ceux de Mg_2SiS_4. Deux explications sont possibles. La première, un peu compliquée, consiste à dire que dans les deux oxydes l'ionicité et les forces de répulsion sont comparables, et que l'ion Fe^{2+} de configuration électronique $3d^6$ étant moins symétrique que l'ion Mg^{2+} ($2p^6$), l'octaèdre de Fe est plus déformé que celui de Mg. Par contre, dans les deux sulfures les liaisons Me-S présentent un caractère plus covalent pour Fe_2SiS_4 que pour Mg_2SiS_4 ; les forces de répulsion sont donc plus faibles dans Fe_2SiS_4, et bien que les ions soufre soient certainement plus sensibles que les oxygènes à la dissymétrie électronique des cations, du fait d'une hybridation plus grande des orbitales du métal et les ligandes, la déformation des octaèdres de Fe reste plus faible que celle des octaèdres de Mg.

La deuxième explication, beaucoup plus simple, consiste à dire, comme le propose Baur, que la déformation des octaèdres est proportionnelle aux contraintes d'ajustement entre les divers types de polyèdres, donc, au paramètre DI(AB) ; dès lors comme le montre la figure IV-9, l'ordre d'importance des déformations est parfaitement cohérent.

Il convient cependant de remarquer que ces deux explications ne sont pas, en fait, indépendantes ; les forces de répulsion, comme l'encombrement des cations sont fonction, tous deux, du taux de covalence des liaisons métal-ligande. Les deux thiosilicates, étudiés ci-dessus, en sont un bon exemple. Fe_2SiS_4 est plus covalent que Mg_2SiS_4, donc :

- forces de répulsion et déformation des octaèdres plus faible chez le premier composé ; mais aussi :

- $< Fe - S > = 2{,}525$ Å plus petit que $< Mg - S > = 2{,}595$ Å, d'où contraintes

d'ajustement et déformation des octaèdres également plus faible.

VII - STABILITE DES SULFURES MIXTES DE STRUCTURE OLIVINE SOUS HAUTE PRESSION

Ce qui caractérise la structure olivine est une contraction des tétraèdres d'une part, et une dilatation des octaèdres d'autre part. La structure spinelle est caractérisée par le phénomène inverse. Un composé peut donc posséder la structure olivine si le rapport :

$$dB / dA = < B - X > / < A - X >$$

est plus grand qu'une certaine valeur limite, et spinelle s'il est plus petit (Kamb, 1968). La valeur théorique limite est celle qui correspond à un empilement compact de sphères non déformé, c'est-à-dire :

$$dB / dA = 2 / \sqrt{3} = 1,155$$

valeur indépendante du rayon des sphères. Kamb montre qu'en fait dans les oxydes, cette limite est toujours supérieure à sa valeur théorique, elle est d'autant plus élevée, en d'autres termes, le domaine de stabilité de la structure olivine est d'autant plus réduit, que la charge du cation A est forte, ou que le taux de covalence des liaisons B - O est important.

Les sulfures mixtes étudiés se distinguent par des valeurs dB / dA très proches de la valeur limite théorique : 1,155 ; Fe_2GeS_4 possède même un rapport dB / dA nettement inférieur : dB / dA = 1,138. Si l'on considère qu'en outre les liaisons Fe - S y ont un caractère covalent affirmé, Fe_2GeS_4 devrait posséder la structure spinelle. Nous avons donc soumis ce composé à des pressions élevées ; à 40 kbar et 800°C la structure olivine est toujours stable ; à 80 kbar et 800°C on observe une décomposition de l'olivine avec formation de la pyrite FeS_2 et aucune trace de spinelle. Cette remarquable stabilité de la structure olivine est encore observée pour Mn_2GeS_4 et Mg_2SiS_4 qui, à 900°C et sous 60 kbar, sont toujours isotypes de l'olivine.

Il semble donc que les relations de stabilité des structures olivine et spinelle établies par Kamb chez les oxydes ne s'appliquent pas aux sulfures (Vincent, Bertaut, Baur et Shannon, 1975).

REFERENCES DU CHAPITRE IV

AMOROS J.L., CANUT-AMOROS M., (1968) - Z. Kristallogr., 127, 5

BASSI G., (1973) - J. Appl. Cryst., 6, 280

BAUR W.H., (1972) - Amer. Mineral., 57, 709

BAUR W.H., (1974) - Acta Cryst., B 30, 1195

BIRLE J.D., GIBBS G.V., MOORE P.B., SMITH J.V., (1968) - Amer. Miner., 53, 807

CROMER D.T., WABER J.T., (1965) - Acta Cryst., 18, 104

CROMER D.T., (1965) - Acta Cryst., 18, 17

DE RANTER C., VAN DIJCK M., (1971) - Z. Kristallogr., 134, 97

FARRELL E.F., FANG J.H., NEWHAM R.E., (1963) - Amer. Miner., 82, 285

FINGER L.W., RAPP G.R., (1970) - Ann. Carnegie Inst. Wash., 68, 290

GELLER S., DURAND J.L., (1960) - Acta Cryst., 13, 325

GORDY W., THOMAS W.J., (1956) - J. Chem. Phys., 24, 439

HANKE K., (1965) - Beitr. Mineral. Petrogr., 11, 535

KAMB B., (1968) - Amer. Mineral., 53, 1439

MAYS J.N., (1963) - Phys. Rev., 131, 38

MOORE P.B., (1972) - Amer. Mineral., 57, 1333

NAUD J., VAN DIJCK J., (1971) - 2e colloque inter. Méth. Analytiques R.X., Toulouse,

PAULING L., (1960) - The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press. New York

PREWITT C.T., (1966) - Fortran IV full matrix crystallogr. least-square program S.F.L.S.5

SMITH D.K., MAJUMBAR A., ORDWAY F., (1965) - Acta Cryst., 18, 787

STEWART J.M., KRUGER G., AMMON H., DICKINSON C., HALL S.R., (1972) - Univ. Maryland Comput. Sci. Tech. Reports. TR. 192

STEWART R.F., (1970) - J. Chem. Phys., 53, 1, 205

VINCENT H., BERTAUT E.F., BAUR W.H. and SHANNON R.D., (1975) - Acta Cryst. (sous presse)

VINCENT H., BERTAUT E.F., (1973) - IV Inter. Conf. Solid Compounds Transition Elements Geneva, April, 200

WATSON R.E., FREEMAN A.J., (1961) - Acta Cryst., 14, 27

ZACHARIASEN W.H., (1963) - Acta Cryst., 16, 1139

C H A P I T R E V

ETUDE GENERALE DES RELATIONS EXISTANT ENTRE LA COVALENCE, LES DISTANCES INTERATOMIQUES ET LES PROPRIETES MAGNETIQUES, DANS LES HALOGENURES ET LES CHALCOGENURES DES ELEMENTS DE TRANSITION 3d

L'étude cristallographique précédente a montré que la covalence partielle des liaisons Me-S (Me = Mn, Fe) provoque une diminution des distances <Me-S> par rapport aux distances ioniques calculées, entraînant une contraction de la maille toute entière. L'examen de la densité des électrons de valence de Fe_2GeS_4 a montré que, dans un octaèdre irrégulier, les liaisons les plus courtes correspondent à un recouvrement des orbitales du fer et du soufre plus important, donc à un taux de covalence plus élevé que celui des liaisons longues. Il était donc naturel de voir si des constatations semblables pouvaient être faites dans d'autres composés, et éventuellement s'il était possible d'établir une relation entre la longueur d'une liaison Me-X et son taux de covalence.

I - RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Une étude bibliographique de ce sujet donne des résultats assez contradictoires.

Il existe tout d'abord une règle proposée par Shoemaker et Stevenson (1941) qui dit expressément le contraire de ce que nous avons constaté :

$$D_{A-B} = r_A + r_B - C\,|\chi_A - \chi_B|$$

où

D_{A-B} = distance interatomique entre les atomes A et B

r_A et r_B = rayons covalents de A et de B

χ_A et χ_B = électronégativités de A et de B

C = constante positive.

En effet, dans ce cas, une liaison partiellement ionique ($\chi_A \neq \chi_B$) est plus courte que la liaison covalente correspondante. Pauling (1960) cite les exemples de CuF, BeO, AlN et SiC, où la longueur des liaisons observées est plus courte que la somme des rayons covalents ; il attribue cette différence au caractère partiellement ionique de ces liaisons.

Il est clair cependant que cette règle, sérieusement critiquée par Wells (1949), est un non-sens si l'on considère, tout au moins, les halogénures et chalcogénures des métaux de transition. Le tableau V-1 montre clairement que pour Ni, Fe, Co par exemple, les distances Me-X observées et calculées en faisant la somme des rayons ioniques correspondants sont nettement supérieures aux mêmes distances calculées en sommant les rayons covalents.

Roth (1967) en comparant les distances interatomiques observées dans les chalcogénures de Sn, Cd et Hg avec leurs sommes des rayons ioniques, conclut que ces distances diminuent lorsque le taux de covalence augmente. Shannon (1971) et Shannon et Calvo (1973) attribuent à des effets de covalence les distances V-O apparemment trop courtes observées dans Ca_2VO_4Cl et certains autres composés. De même, Vincent et Perrault (1971) expliquent les anomalies de maille et de distances interatomiques observées dans Fe_2GeS_4 et Mg_2GeS_4, par la covalence des liaisons Fe-S ; covalence que confirme la réduction de spin mesurée par diffraction des neutrons dans Fe_2GeS_4 (Vincent et Bertaut, 1973).

Enfin, de nombreux auteurs ont signalé des anomalies concernant des paramètres de réseau ou des distances anion-cation, dans divers composés minéraux, mais sans formuler d'hypothèse pour les expliquer. Patrie et Chevalier (1966) observent dans la série de composés ML_2S_4 où M = Mg, Fe, Cr, Mn et L = terre rare, un comportement des paramètres de maille identique à celui dont nous avons parlé pour les sulfures mixtes Me_2SiS_4. Longo et Kafalas (1969) dans les pérovskites $CsMF_3$, Shannon et Prewitt (1970) dans les rutiles MF_2, où M = Ni, Mg, Co, Fe et Mn, constatent que dans chaque série isotype, le volume de la maille du composé contenant Ni^{2+} est plus grand que celui du composé contenant Mg^{2+} ; celà est en contradiction avec la taille relative des cations Ni^{2+} et Mg^{2+} : 0,70 et 0,72 Å respectivement (Shannon, 1969).

Bien plus, Biggar (1969) a calculé les rapports des volumes de maille de nombreux composés isotypes contenant les cations Ni^{2+} et Mg^{2+}, afin de redéterminer leur rayon ionique. Il constate que les rapports calculés $V(Ni^{2+}) / V(Mg^{2+})$ sont différents, selon qu'il s'agit d'oxydes, de fluorures, de chlorures, bromures, ou iodures ; néanmoins, il conclut que $r(Ni^{2+}) = 0,97.r(Mg^{2+})$ et que les écarts observés sont dus à de mauvaises mesures. Nous allons voir qu'il n'en était rien.

Tableau V-1

Distances covalentes et ioniques calculées

a) selon Pauling (1960) b) selon Ahrens (1952)

Liaison	distance covalente a)	distance ionique a)	distance ionique b)	distance moyenne observée
Ni-F	2,03	2,08	2,02	2,00
Ni-Cl	2,38	2,53	2,50	
Ni-Br	2,50	2,67	2,65	
Ni-I	2,67	2,88	2,89	
Ni-O	2,05	2,12	2,09	2,084
Ni-S	2,43	2,56	2,53	
Ni-Se	2,53	2,70	2,67	
Fe-F	1,87	2,12	2,07	2,08
Fe-Cl	2,22	2,57	2,55	
Fe-Br	2,34	2,71	2,70	
Fe-I	2,51	2,92	2,94	
Fe-O	1,89	2,16	2,14	2,16
Fe-S	2,27	2,60	2,58	2,54
Fe-Se	2,37	2,74	2,72	
Co-F	1,96	2,10	2,05	2,04
Co-Cl	2,31	2,55	2,53	
Co-Br	2,43	2,69	2,68	
Co-I	2,60	2,90	2,92	
Co-O	1,98	2,14	2,10	2,133
Co-S	2,36	2,58	2,56	
Co-Se	2,46	2,72	2,70	

II - EFFETS DE LA COVALENCE SUR LES DISTANCES ANION-CATION ; ETUDE QUALITATIVE

1°) Méthode suivie

On considère un cation M_i entouré d'anions X. Afin de mettre en évidence les effets de la covalence des liaisons M_i-X sur la distance moyenne $\langle M_i\text{-}X\rangle$, nous allons la comparer à la distance moyenne $\langle M_o\text{-}X\rangle$ d'un autre cation M_o de très faible électronégativité, dont les liaisons M_o-X seront beaucoup plus ioniques, quelque soit X. Pour que cette comparaison soit aussi serrée que possible, il est préférable que les composés (M_i, X) et (M_o, X) soient isomorphes, ce qui nécessite que les cations M_i et M_o aient des rayons ioniques voisins. Pour les cations M_i^{2+} des éléments de transition 3d tels que : Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} et Zn^{2+} auxquels nous avons joint Cd^{2+}, le seul cation M_o^{2+} respectant la double condition précédente est Mg^{2+} ; notons que c'est déjà lui qui nous a servi d'élément de comparaison.

Nous définissons maintenant deux paramètres R_V et R_d que nous appellerons "rapports de contraction covalente". $R_V = V(M_i, X)/V(Mg, X)$ est le rapport des volumes des mailles respectives de deux composés isotypes (M_i, X) et (M_o, X) ;
$Rd = (\langle M_i\text{-}X\rangle/\langle Mg\text{-}X\rangle)^3$ est le cube du rapport des distances moyennes anion-cation dans deux composés de formule chimique semblable. Le second rapport a l'avantage de comparer directement la longueur moyenne d'une liaison M_i-X dont la covalence varie avec l'anion X, à la longueur moyenne de la liaison Mg-X peu affectée par la covalence. En outre, il est possible de comparer deux distances provenant de structures différentes, si certaines précautions sont prises. Malheureusement, le nombre de données utilisables est limité par le nombre finalement réduit de structures de composés minéraux, connues avec suffisamment de précision. En revanche le premier rapport R_V permet d'utiliser un nombre de données considérables, tirées des ouvrages de Wyckoff (1960), de Donnay et Ondik (1973) et du fichier A.S.T.M. Il existe une restriction cependant : les composés comparés (M_i, X) et (Mg, X) doivent être isotypes, c'est-à-dire de formule chimique semblable et de structure cristalline identique.

Lorsqu'un composé contient plus d'un cation, le rapport R_V dépend sensiblement de la proportion du cation M_i par rapport aux autres cations. Nous avons corrigé ce rapport empiriquement toutes les fois que c'était possible. Par exemple, dans le cas des sulfures mixtes contenant Mn^{2+} et Mg^{2+}, nous avons appliqué la correction :

$$R_V = R'_V + 0{,}0002 \cdot P_M$$

où R'_V est le rapport brut défini plus haut et P_M le pourcentage de Mn ou de Mg par rap-

port à tous les autres cations. La valeur 0,0002 a été déduite des différentes séries de sulfures du tableau V-2. Il en est de même pour les fluorures de cobalt et de magnésium, pour lesquels :

$$R_V = R'_V + 0{,}001 \cdot P_M$$

Quand plus d'une valeur R_V était disponible, nous avons pris leur valeur moyenne $\bar{R}_V$ pour caractériser la liaison étudiée. Lorsque le nombre de données était insuffisant pour déterminer R_V à partir de R'_V, nous avons retenu la valeur moyenne de R'_V. Dans certains oxydes mixtes $M_{im}A_nO_p$, nous avons remarqué que la valeur de R'_V calculée dépendait de la nature de la liaison A-O, dans ces cas là nous avons utilisé la valeur R_V de l'oxyde pur M O. Naturellement, pour un même composé, les valeurs de R_V et de R_d doivent être très voisines.

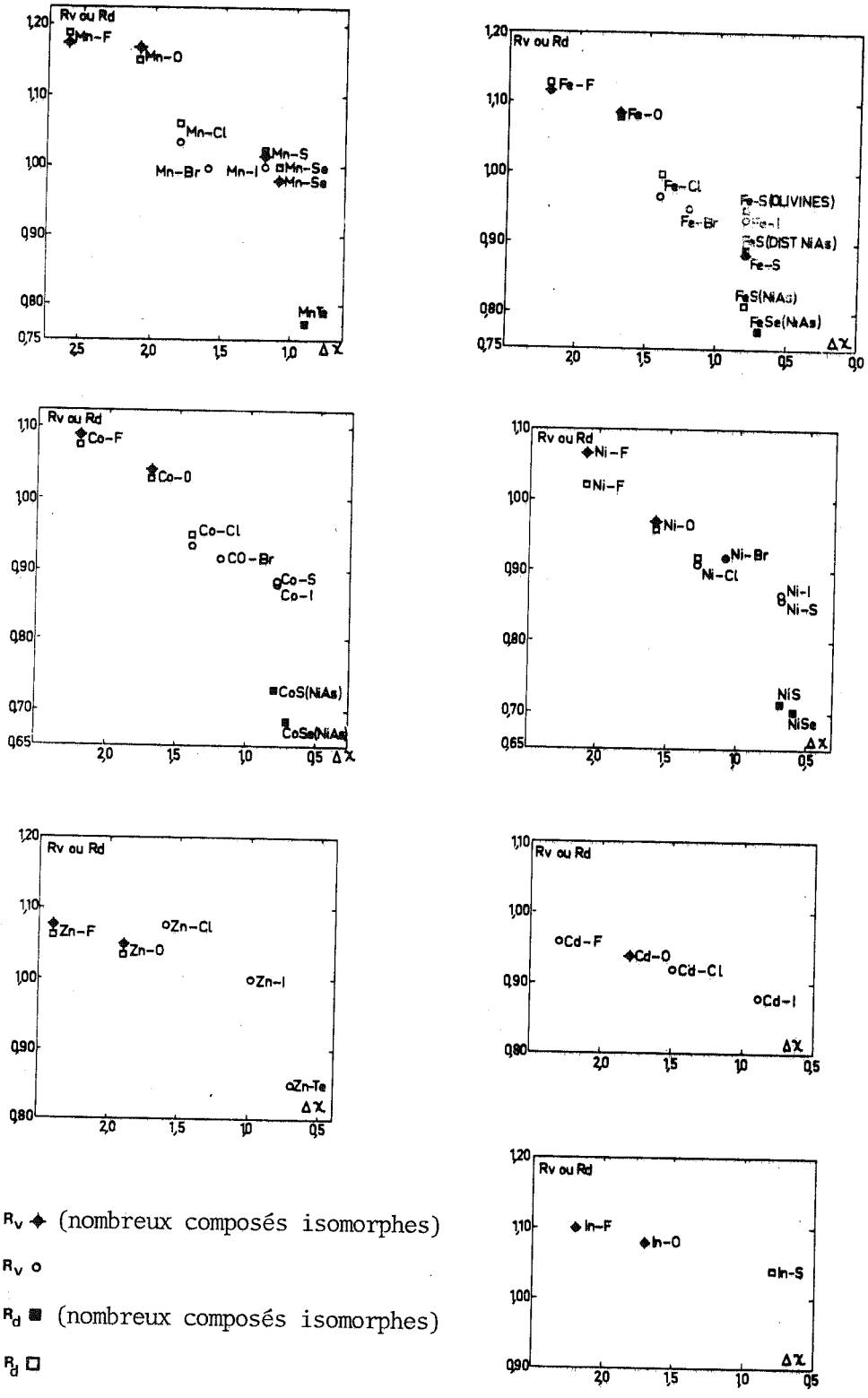
Les tableaux V-2 contiennent les volumes des mailles et les rapports R_V de 310 halogénures, chalcogénures et hydroxydes de Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd et Mg, ainsi que 6 composés d'indium In^{3+} que nous avons comparés à 6 composés de scandium Sc^{3+}. Le tableau V-3 donne les distances moyennes anion-cation et les rapports R_d de 74 composés ; (voir page 97).

2°) *Résultats et discussion*

a - *Contraction des liaisons en fonction de l'électronégativité de X*

Nous avons alors considéré la différence d'électronégativité $\Delta\chi = (\chi_X - \chi_{M_i})$ pour estimer, pendant un premier temps, la covalence de la liaison M_i-X ; cette liaison est naturellement d'autant plus covalente que la différence $\Delta\chi$ est faible. Le tableau V-4 montre que les paramètres de contraction covalente R_V et R_d varient, considérablement et de la même façon, avec l'anion X. Les figures V-1, où R_V et R_d sont portés en fonction de $\Delta\chi$, font apparaître clairement qu'une liaison M_i-X se contracte, se raccourcit par rapport à la liaison Mg-X, d'autant plus que l'électronégativité de l'anion X est faible, c'est-à-dire d'autant plus que la liaison Mi-X est covalente.

A l'exception de composés fortement covalents comme certains sulfures, séléniures, ou tellurures, de structure NiAs, et pour lesquels la contraction des distances est particulièrement forte, les rapports R varient à peu près linéairement en fonction de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$. Les pentes des droites $R(\Delta\chi)$ sont comparables dans le cas de Mn, Fe, Cs, Ni et sensiblement plus faibles dans le cas de



R_v ✦ (nombreux composés isomorphes)

R_v ○

R_d ■ (nombreux composés isomorphes)

R_d □

Figures V-1 : Rapports de contraction covalente R, en fonction de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre anion et cation

Zn, Cd et In.

Lorsque les anions X ont une électronégativité relativement faible, il est vraisemblable que le taux de covalence d'une liaison M_i-X dépend du type de structure où elle se trouve ; par exemple une liaison Fe-S n'est pas la même suivant qu'elle est observée dans une structure olivine nécessairement ionique pour être stable, ou dans une structure NiAs où les liaisons sont plus complexes, comme en témoigne la conductivité électrique généralement élevée des composés de ce type. Celà explique les différentes valeurs de R_d obtenues : 0,95 dans l'olivine Fe_2GeS_4, 0,89 dans FeS de type NiAs déformé, et 0,80 dans FeS de structure NiAs.

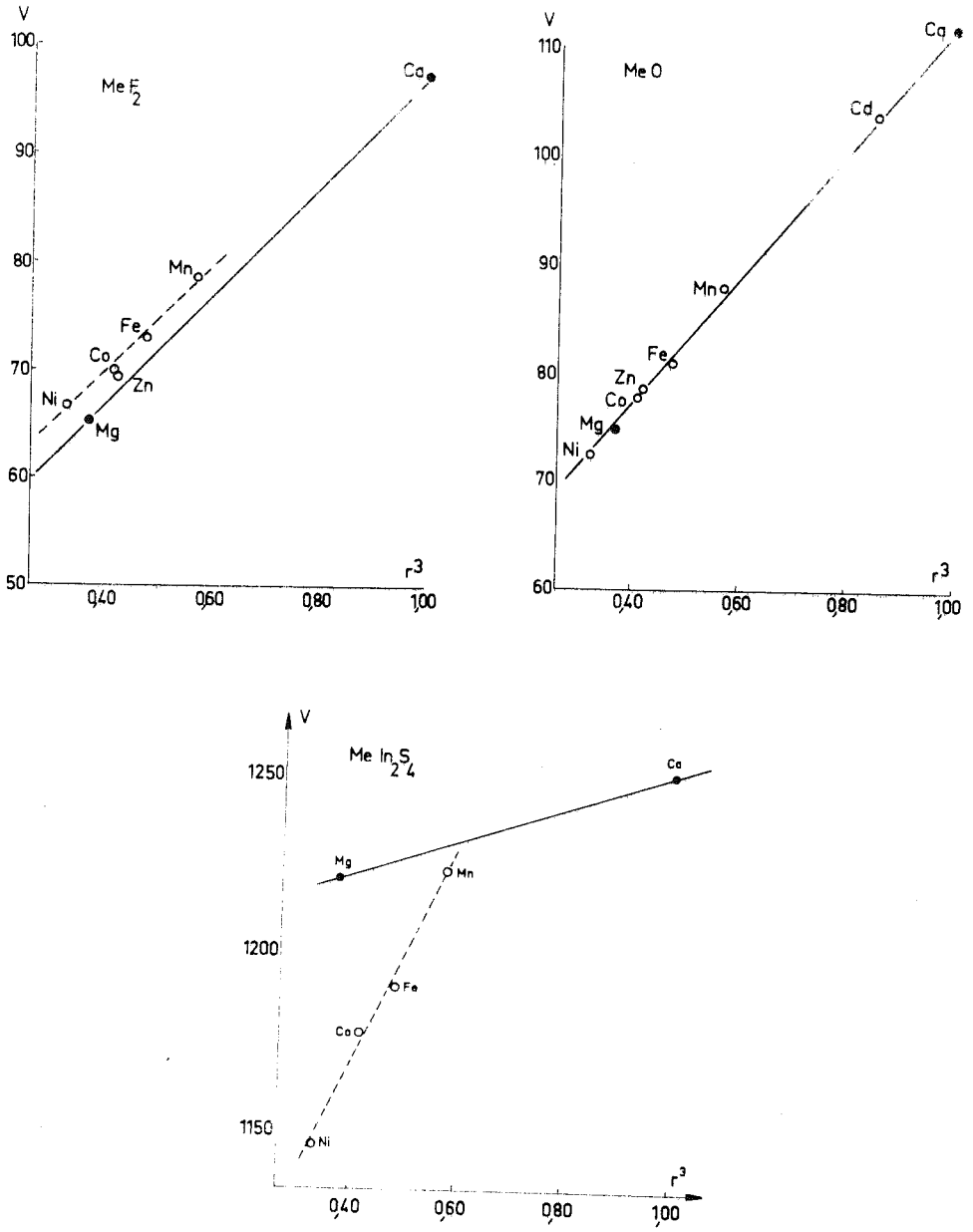
b - Anomalies de maille

Dans le cas des métaux de transition 3d, le phénomène de contraction des liaisons est important ; R_v et R_d passent de valeurs supérieures à 1 à des valeurs plus petites que 1. C'est ce renversement dans l'ordre des distances M_i-X / Mg-X qui provoque la constatation flagrante des anomalies que nous avons citées. Ainsi pour le nickel les rapports R deviennent égaux à 1 lorsque X passe du fluor à l'oxygène, les anomalies constatées le sont donc dans les fluorures ; pour le fer, l'égalité à 1 se fait lorsque X passe de l'oxygène au chlore, les anomalies déjà apparentes dans les chlorures deviennent évidentes dans les sulfures. Dans le cas du manganèse, il faut attendre les séléniures et dans le cas du zinc, les tellurures, pour qu'un comportement anormal soit très apparent.

La figure V-2 où sont portés les volumes cellulaires des fluorures MF_2, des oxydes MO, et des sulfures mixtes MIn_2S_4, en fonction des rayons ioniques des cations M^{2+} (M = M_i ou Mg), montre bien les effets de la covalence sur les dimensions de la maille de ces composés et illustre en quelque sorte la remarque précédente. Les points représentant les éléments de transition s'alignent sur des droites, en général distinctes de celles qui correspondent aux alcalino-terreux Mg et Ca.

Dans les fluorures la droite des éléments 3d est située au-dessus de la droite Mg-Ca, et l'on constate : $V(NiF_2) > V(MgF_2)$ alors que $rNi^{2+} < rMg^{2+}$.

Dans les oxydes les deux droites sont confondues, ce qui est normal puisque les rayons ioniques en général, et en particulier ceux de Shannon et Prewitt que nous utilisons ici, ont été déterminés principalement à partir des oxydes ; autrement dit les rayons ioniques utilisés tiennent déjà compte de la contraction covalente dans les oxydes, et sont donc ceux qui existent vraiment dans les composés étudiés.



Figures V-2 : Volume des mailles en fonction de $r^3(Me^{2+})$

a) composés rutiles MeF_2 b) oxydes de type NaCl MO c) sulfures $MeIn_2S_4$

Dans les sulfures, la droite des éléments 3d est située au-dessous ; la contraction des liaisons devient très importante, comme le montre la pente très forte de la droite "3d". Mn et Mg possèdent maintenant des encombrements stériques pratiquement égaux, alors que Fe, Co, Ni sont devenus beaucoup plus petits que Mg. Dans les séléniures les volumes des composés du manganèse sont inférieurs à ceux du magnésium.

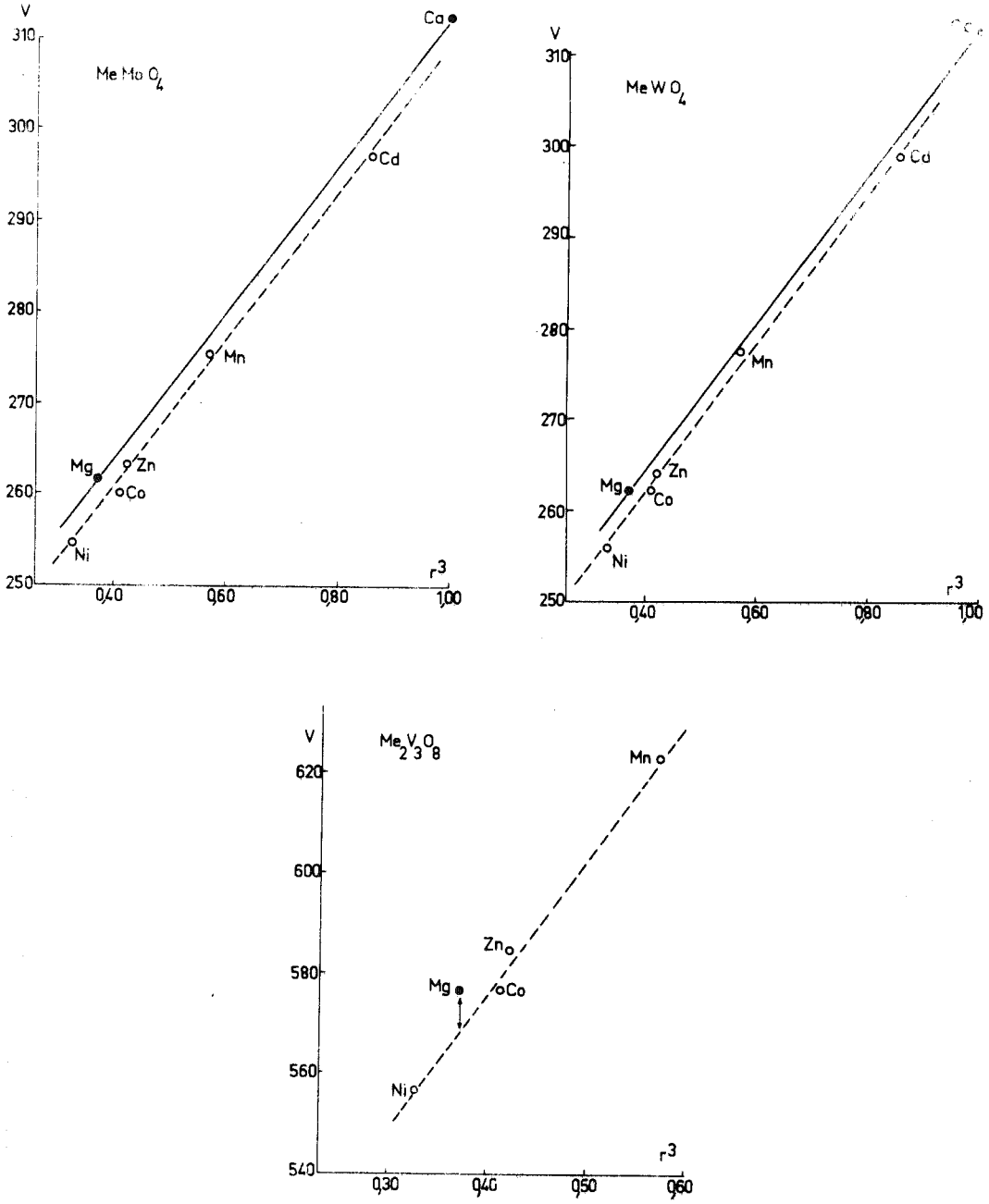
c - *Cas des oxydes mixtes*

L'encombrement stérique d'un cation 3d dépend, on vient de le voir, de la nature des anions X qui l'environnent. On peut pousser plus loin cette analyse, en considérant les oxydes mixtes $M_mA_nO_p$. La figure V-3 illustre le comportement des composés $M_3V_2O_8$, $MMoO_4$, et MWO_4. Dans chaque série, les points représentant les éléments de transition s'alignent sur une droite située au-dessous de celle joignant les points qui correspondent aux éléments alcalino-terreux Mg et Ca ; rappelons que dans les oxydes purs MO tous les points étaient alignés (cf. figure V-2).

Nous attribuons cette contraction de volume des oxydes mixtes par rapport aux oxydes purs, à une augmentation de la covalence des liaisons M-O. Nous pensons qu'une liaison M-O est plus covalente, lorsque son oxygène O est aussi lié à un cation très électronégatif tel que W^{6+}, M^{6+} ou V^{5+}. Il y a apparemment une analogie entre les anions S^{2-}, Se^{2-} et les radicaux WO_4^{2-}, MO_4^{2-}, VO_4^{3-}, VO_5^{5-} et VO_6^{7-}. La position des composés de Mg par rapport à celle des composés de Ni et de Co indique que l'électronégativité effective des oxygènes, dans ces anions complexes, est intermédiaire entre celle des oxydes simples et des sulfures. Ce concept permet de comprendre pourquoi une liaison Mn-O possède un taux de covalence différent dans MnO et dans $MnCO_3$, comme nous le verrons plus loin.

3°) *Conclusion*

La covalence affecte de façon importante les distances inter-atomiques anion-cation des métaux de transition doublement ionisés. Le concept de rayon ionique tel que l'entendent les cristallographes trouve donc là des limites. Un rayon ionique rMe^{2+} *traduisant bien la réalité dans le cas des oxydes, la représente moins bien dans le cas des fluorures, et devient certainement incorrect dans le cas des sulfures. Des corrections doivent donc lui être apportées suivant le type d'anions qui l'environnent.*



Figures V-3 : Volumes des mailles en fonction de $r^3(Me^{2+})$

a) $MeMoO_4$ de type Scheelite b) $MeWO_4$ de type Scheelite c) $Me_3V_2O_8$

Tableau V-2

Volumes de maille et paramètres de contraction covalente

A. Ni and Mg

Compound	V	R'_v	R_v[a]	$\bar{R}_v$
Halides				
NiF_2	33.4	1.024	1.024	1.066
MgF_2	32.6			
$NaNiF_3$	57.0	1.018	1.07	
$NaMgF_3$	56.0			
$KNiF_3$	64.6	1.030	1.080	
$KMgF_3$	62.7			
$CsNiF_3$	82.7	1.023	1.073	
$CsMgF_3$	80.8			
$BaNiF_4$	348.2	1.001	1.050	
$BaMgF_4$	347.7			
K_2NiF_4	104.9	1.008	1.08	
K_2MgF_4	104.1			
Rb_2NiF_4	114.5	1.010	1.08	
Rb_2MgF_4	113.4			
Tl_2NiF_4	116.7	1.008	1.08	
Tl_2MgF_4	115.8			
Ba_2NiF_6	130.01	1.003	1.070	
Ba_2MgF_6	129.59			
$NiCl_2$	182.8	0.900		0.91
$MgCl_2$	203.2			
$CsNiCl_3$	264.7	0.935		
$CsMgCl_3$	283.8			
$NiBr_2$	72.90	0.925		0.92
$MgBr_2$	78.85			
$CsNiBr_3$	304.0	0.935		
$CsMgBr_3$	325.1			
NiI_2	88.3	0.865		0.86
MgI_2	102.1			
Chalcogenides				
NiO	72.43	0.970		0.97
MgO	74.68			
$Ni_3V_2O_8$	556.6	0.965		
$Mg_3V_2O_8$	576.6			
$NiWO_4$	255.9	0.976		
$MgWO_4$	262.2			
$NiMoO_4$	254.6	0.973		
$NgMoO_4$	261.7			
$NiCrO_4$	277.6	0.953		
$MgCrO_4$	291.3			
$NiUO_4$	282.2	0.948		
$MgUO_4$	297.7			
NiP_2O_6	104.0	0.979		
MgP_2O_6	106.2			
$NiIn_2S_4$	1145.7	0.939		0.94
$MgIn_2S_4$	1120.6			
Hydroxides				
$Ni(OH)_2$	38.67	0.945		0.95
$Mg(OH)_2$	40.90			
$NiSn(OH)_6$	459.2	0.975		
$MgSn(OH)_6$	470.9			
$NiSiF_6 \cdot 6H_2O$	721.9	0.922		
$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	782.8			

B. Co and Mg

Compound	V	R'_v	R_v[b]	$\bar{R}_v$
Halides				
CoF_2	35.0	1.074	1.074	1.090
MgF_2	32.6			
$CsCoF_3$	82.7	1.023	1.073	
$CsMgF_3$	80.8			
$BaCoF_4$	360.4	1.036	1.086	
$BaMgF_4$	347.7			
K_2CoF_4	108.6	1.043	1.110	
K_2MgF_4	104.1			
Rb_2CoF_4	116.9	1.031	1.100	
Rb_2MgF_4	113.4			

[b] $R_v = R'_v + .001\ (P_M)$.

Compound	V	R'_v	R_v	$\bar{R}_v$
Halides				
Ba_2CoF_6	132.1	1.019	1.086	
Ba_2MgF_6	129.6			
$CoCl_2$	190.1	0.935		0.93
$MgCl_2$	203.2			
$CoBr_2$	71.97	0.913		0.91
$MgBr_2$	78.85			
CoI_2	90.3	0.884		0.88
MgI_2	102.1			
Chalcogenides				
CoO	77.67	1.040	1.040	
MgO	74.68			
Co_2SiO_4	296.2	1.021		
Mg_2SiO_4	290.0			
$CoSiO_3$	425.1	1.023		
$MgSiO_3$	415.5			
$CoMoO_4$	260.2	0.994		
$MgMoO_4$	261.7			
$CoWO_4$	262.3	1.000		
$MgWO_4$	262.2			
$CoCrO_4$	286.1	0.985		
$MgCrO_4$	290.6			
$CoUO_4$	293.4	0.985		
$MgUO_4$	297.7			
CoP_2O_6	107.0	1.007		
MgP_2O_6	106.2			
CoV_2O_6	199.5	0.985		
MgV_2O_6	202.6			
Hydroxides				
$Co(OH)_2$	40.45	0.989	0.99	
$Mg(OH)_2$	40.90			
$CoSn(OH)_6$	465.3	0.996		
$MgSn(OH)_6$	467.1			
$CoSiF_6 \cdot 6H_2O$	729.0	0.931		
$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	782.8			

C. Fe and Mg

Compound	V	R'_v	R_v	$\bar{R}_v$
Halides				
FeF_2	36.5	1.120	1.120	1.116
MgF_2	32.6			
$NaFeF_3$	60.7	1.084	1.13	
$NaMgF_3$	56.0			
$KFeF_3$	69.90	1.115	1.16	
$KMgF_3$	62.71			
$CsFeF_3$	81.3	1.068	1.118	
$CsMgF_3$	76.1			
K_2FeF_4	112.2	1.068	1.14	
K_2MgF_4	104.1			
Ba_2FeF_6	135.5	1.046	1.113	
Ba_2MgF_6	129.6			
$FeCl_2$	196.5	0.967		0.97
$MgCl_2$	203.2			
$FeBr_2$	75.22	0.954		0.95
$MgBr_2$	78.85			
FeI_2	96.02	0.940		0.94
MgI_2	102.12			
Chalcogenides				
FeO	80.79	1.082	1.08	
MgO	74.68			
Fe_2SiO_4	307.9	1.062		
Mg_2SiO_4	290.0			
$FeSiO_3$	438.9	1.056		
$MgSiO_3$	415.5			
$FeWO_4$	267.4	1.020		
$MgWO_4$	262.2			
$FeMoO_4$	264.2	1.010		
$MgMoO_4$	261.7			
Fe_2GeS_4	530.7	0.930	0.924	0.964
Mg_2GeS_4	570.3			
$FeIn_2S_4$	1190.3	0.975	0.962	
$MgIn_2S_4$	1220.6			
$FeYb_2S_4$	1273.0	0.968	0.955	
$MgYb_2S_4$	1315.5			
$FeLu_2S_4$	1262.2	0.962	0.949	
$MgLu_2S_4$	1312.6			
$FeSc_2S_4$	1165.9	0.971	0.958	
$MgSc_2S_4$	1200.1			
FeY_4S_7	522.9	0.985	0.969	
MgY_4S_7	530.9			
$FeHo_4S_7$	519.2	0.990	0.974	
$MgHo_4S_7$	524.6			
$FeEr_4S_7$	513.7	0.989	0.973	
$MgEr_4S_7$	519.3			
$FeTm_4S_7$	509.5	0.993	0.977	
$MgTm_4S_7$	512.8			
Hydroxides				
$Fe(OH)_2$	42.33	1.035		1.02
$Mg(OH)_2$	40.90			
$FeSn(OH)_6$	466.7	0.999		
$MgSn(OH)_6$	467.1			

D. Mn and Mg

Compound	V	R'_v	R_v	$\bar{R}_v$
Halides				
MnF_2	39.3	1.205	1.205	1.173
MgF_2	32.6			
$KMnF_3$	73.3	1.169	1.219	
$KMgF_3$	62.7			
$CsMnF_3$	84.0	1.104	1.154	
$CsMgF_3$	76.1			
$BaMnF_4$	381.4	1.097	1.147	
$BaMgF_4$	347.7			
K_2MnF_4	115.5	1.110	1.18	
K_2MgF_4	104.1			
Rb_2MnF_4	124.1	1.094	1.16	
Rb_2MgF_4	113.4			
Ba_2MnF_6	139.3	1.075	1.14	
Ba_2MgF_6	129.6			
Halides				
$MnCl_2$ hex	209.8	1.032		1.03
$MgCl_2$	203.2			
$MnBr_2$	78.67	0.998		1.00
$MgBr_2$	78.85			
MnI_2	102.9	1.001		1.00
MgI_2	102.7			
Chalcogenides				
MnO	87.8	1.176		1.17
MgO	74.6			
$MnCO_3$	312.7	1.118		
$MgCO_3$	279.7			
$MnSiO_3$	455.6	1.096		
$MgSiO_3$	415.5			
$MnMoO_4$	275.3	1.051		
$MgMoO_4$	261.7			
$MnUO_4$	313.2	1.052		
$MgUO_4$	297.7			
$MnWO_4$	280.0	1.069		
$MgWO_4$	262.2			
MnP_2O_6	113.5	1.069		
MgP_2O_6	106.2			
MnV_2O_6	205.3	1.013		
MgV_2O_6	202.6			
MnS	142.6	1.014	1.012	1.015
MgS	140.6			
Mn_2GeS_4	575.5	1.009	1.015	
Mg_2GeS_4	570.3			
$MnDy_2S_4$	604.7	1.003	1.017	
$MgDy_2S_4$	603.0			
MnY_2S_4	608.2	1.006	1.020	
MgY_2S_4	604.7			
$MnTb_2S_4$	609.2	1.002	1.016	
$MgTb_2S_4$	607.7			
$MnHo_2S_4$	596.9	1.000	1.014	
$MgHo_2S_4$	596.9			
$MnEr_2S_4$	593.8	1.004	1.018	
$MgEr_2S_4$	590.9			
$MnYb_2S_4$	1312.6	0.998	1.012	
$MgYb_2S_4$	1315.5			
$MnLu_2S_4$	1302.5	0.992	1.006	
$MgLu_2S_4$	1312.6			
$MnSc_2S_4$	1198.8	0.999	1.013	
$MgSc_2S_4$	1200.1			
$MnIn_2S_4$	1223.0	1.002		
$MgIn_2S_4$	1220.6			
MnY_4S_7	528.2	0.995	1.011	
MgY_4S_7	530.9			
$MnDy_4S_7$	531.5	1.001	1.017	
$MgDy_4S_7$	531.1			
$MnHo_4S_7$	525.9	1.002	1.018	
$MgHo_4S_7$	524.6			
$MnEr_4S_7$	520.6	1.002	1.018	
$MgEr_4S_7$	519.3			
$MnTm_4S_7$	514.2	1.003	1.019	
$MgTm_4S_7$	512.8			
MnSe	163.0	1.000	1.000	0.982
MgSe	163.0			
Mn_2SiSe_4	627.0	0.969	0.963	
Mg_2SiSe_4	647.1			
$MnSc_2Se_4$	1371.3	0.997	0.983	
$MgSc_2Se_4$	1375.0			
$MnYb_2Se_4$	1489.3	0.994	0.980	
$MgYb_2Se_4$	1498.8			
$MnLu_2Se_4$	1481.5	0.992	0.978	
$MnLu_2Se_4$	1493.3			
MnTe	96.93	0.747		0.75
MgTe	129.7			
Hydroxides				
$Mn(OH)_2$	45.21	1.105	1.10	
$Mg(OH)_2$	40.9			
$MnSn(OH)_6$	491.5	1.052		
$MgSn(OH)_6$	467.1			
$MnSiF_6 \cdot 6H_2O$	794.4	1.015		
$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	782.8			

c) $R_v = R'_v - .0002\ (P_M)$.

E. Zn and Mg

Halides				
Compound	V	R'_v	R_v	$\bar{R}_v$
ZnF_2	34.7	1.064	1.064	1.077
MgF_2	32.6			
$KZnF_3$	66.7	1.063	1.113	
$KMgF_3$	62.7			
$NaZnF_3$	58.3	1.041	1.091	
$NaMgF_3$	56.0			
$CsZnF_3$	78.5	1.031	1.081	
$CsMgF_3$	76.1			
$BaZnF_4$	357.8	1.029	1.079	
$BaMgF_4$	347.7			
K_2ZnF_4	105.4	1.012	1.079	
K_2MgF_4	104.1			
Ba_2ZnF_6	132.19	1.020	1.053	
Ba_2MgF_6	129.59			
$ZnCl_2$ hex	219.1	1.078		1.08
$MgCl_2$	203.2			
ZnI_2 hex	102.3	1.002		1.00
MgI_2	102.1			

Chalcogenides				
ZnO	78.40	1.050	1.05	
MgO	74.68			
$ZnSiO_3$	443.7	1.068		
$MgSiO_3$	415.5			
$ZnMoO_4$	263.2	1.006		
$MgMoO_4$	261.7			
$ZnWO_4$	264.2	1.008		
$MgWO_4$	262.2			
ZnP_2O_6	106.3	1.001		
MgP_2O_6	106.2			
ZnV_2O_6	199.8	0.986		
MgV_2O_6	202.6			
ZnTe hex	110.37	0.851		0.85
MgTe	129.69			

Hydroxides				
Compound	V	R'_v	R_v	$\bar{R}_v$
$ZnSn(OH)_6$	468.2	0.994		0.99
$MgSn(OH)_6$	467.1			
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	968.3	0.985		
$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	983.5			
$ZnSiF_6 \cdot 6H_2O$	735.9	0.940		
$MgSiF_6 \cdot 6H_2O$	782.8			

F. Cd and Mg

Halides				
$KCdF_3$	81.00	1.29		1.29
$KMgF_3$	62.71			
$CdCl_2$	223.8	1.101		1.10
$MgCl_2$	203.2			
CdI_2	106.4	1.042		1.04
MgI_2	102.1			

Chalcogenides				
CdO	103.5	1.386	1.386	
MgO	74.68			
$CdWO_4$	298.7	1.139		
$MgWO_4$	262.2			
$CdMoO_4$	297.3	1.136		
$MgMoO_4$	261.7			
$CdCrO_4$	343.0	1.177		
$MgCrO_4$	291.3			
$CdIn_2S_4$	1258.6	1.031	1.044	1.023
$MgIn_2S_4$	1220.6			
CdY_4S_7	105.7	1.002	1.018	
MgY_4S_7	105.5			
$CdDy_4S_7$	105.6	1.001	1.017	
$MgDy_4S_7$	105.5			
$CdHo_4S_7$	105.6	1.001	1.017	
$MgHo_4S_7$	105.5			
$CdEr_4S_7$	105.6	1.002	1.018	
$MgEr_4S_7$	105.4			

Hydroxides				
Compound	V	R'_v	R_v	$\bar{R}_v$
$Cd(OH)_2$	49.76	1.217	1.217	
$Mg(OH)_2$	40.90			
$CdSn(OH)_6$	511.0	1.085		
$MgSn(OH)_6$	470.9			
$CsCdPO_4 \cdot 6H_2O$	517.2	1.035		
$CsMgPO_4 \cdot 6H_2O$	499.8			

G. Cd and Ca

Halides				
CdF_2	156.4	0.959		0.96
CaF_2	163.0			
CdI_2	106.5	0.880		0.88
CaI_2	121.0			

Chalcogenides				
CdO	103.5	0.930		0.94
CaO	111.3			
$CdWO_4$	298.7	0.955		
$CaWO_4$	312.6			
$CdMoO_4$	297.3	0.952		
$CaMoO_4$	312.2			

Hydroxides				
$Cd(OH)_2$	49.76	0.913		0.91
$Ca(OH)_2$	54.48			
$CdSn(OH)_6$	511.0	0.951		
$CaSn(OH)_6$	537.0			

H. In and Sc

Halides				
$Ba_3In_2F_{12}$	1749.3	1.025	1.085	1.101
$Ba_3Sc_2F_{12}$	1705.4			

Halides				
Compound	V	R'_v	R_v	$\bar{R}_v$
K_3InF_6	5554.6	1.043	1.12	
K_3ScF_6	5322.7			
$(NH_4)_3InF_6$	404.7	1.016	1.10	
$(NH_4)_3ScF_6$	398.0			

Chalcogenides				
In_2O_3	64.74	1.085		1.08
Sc_2O_3	59.64			

Hydroxides				
$In(OH)_3$	508.0	1.037		1.04
$Sc(OH)_3$	489.7			
InOOH	78.24	1.035		
ScOOH	75.74			

Tableau V-3

Distances anion-cation et paramètres de contraction covalente

A. Ni and Mg

Compound	<M–X>	<M–X>³	$\bar{R}_d$	<$\bar{R}_d$>
NiF_2	2.00	8.000	1.012	1.021
MgF_2	1.992	7.904		
$KNiF_3$	2.006	8.072	1.030	
$KMgF_3$	1.986	7.833		
$NiCl_2$	2.426	14.278	0.916	0.92
$KMgCl_3$	2.499	15.578		
$CsMgCl_3$	2.496			
NiO	2.084	9.051	0.970	0.96
MgO	2.105	9.327		
$Ni_3V_2O_8$	2.059	8.729	0.949	
$Mg_3V_2O_8$	2.095	9.195		
Ni_2SiO_4	2.089	9.116	0.958	
Mg_2SiO_4	2.119	9.514		
NiS(NiAs)	2.324	12.552	0.713	0.71
MgS(NaCl)	2.601	17.596		
NiSe(NiAs)	2.427	14.296	0.706	0.71
MgSe(NaCl)	2.725	20.235		

B. Co and Mg

Compound	<M–X>	<M–X>³	$\bar{R}_d$	<$\bar{R}_d$>
CoF_2	2.04	8.489	1.074	1.075
MgF_2	1.992	7.904		
$KCoF_3$	2.035	8.427	1.076	
$KMgF_3$	1.986	7.833		
$CoCl_2$	2.455	14.796	0.950	0.95
$KMgCl_3$	2.499	15.578		
$CsMgCl_3$	2.496			
CoO	2.133	9.704	1.040	1.028
MgO	2.105	9.327		
Co_2SiO_4	2.130	9.663	1.016	
Mg_2SiO_4	2.119	9.514		
$Co_3V_2O_8$	2.091	9.142	0.994	
$Mg_3V_2O_8$	2.095	9.195		
CoS(NiAs)	2.34	12.813	0.728	0.73
MgS(NaCl)	2.601	17.596		
CoSe(NiAs)	2.404	13.893	0.686	0.69
MgSe(NaCl)	2.725	20.235		

C. Fe and Mg

FeF_2	2.08	8.999	1.139	1.139
MgF_2	1.992	7.904		
$KFeF_3$	2.060	8.742	1.116	
$KMgF_3$	1.986	7.833		
$FeCl_2$	2.497	15.570	1.000	1.00
$KMgCl_3$	2.499	15.578		
$CsMgCl_3$	2.496			
FeO	2.1615	10.099	1.083	1.082
MeO	2.105	9.327		
Fg_2SiO_4	2.175	10.289	1.081	
Mg_2SiO_4	2.119	9.514		
FeS(20°C)	2.505	15.719	0.893	
MgS(NaCl)	2.602	17.596		
FeS[a]	2.419	14.155		
MgS(NaCl)	2.602	17.616	0.804	
Fe_2GeS_4	2.534	16.271	0.939	
Mg_2GeS_4	2.588	17.333		
Fe_2SiS_4	2.549	16.562	0.955	
Mg_2GeS_4	2.588	17.333		
FeSe(NiAs)	2.502	15.662	0.774	
MgSe(NaCl)	2.725	20.235		

D. Mn and Mg

MnF_2	2.12	9.528	1.205	1.187
MgF_2	1.992	7.904		
$KMnF_3$	2.093	9.169	1.170	
$KMgF_3$	1.986	7.833		
$NaMnCl_3$	2.552	16.552	1.062	1.06
$CsMnCl_3$	2.545			
$KMgCl_3$	2.499	15.578		
$CsMgCl_3$	2.496			
MnO	2.222	10.970	1.176	1.150
MgO	2.105	9.327		
$CaMnSi_2O_6$	2.22	10.941	1.124	
$CaMgSi_2O_6$	2.135	9.731		
MnS	2.612	17.820	1.013	1.022
MgS	2.601	17.596		
Mn_2GeS_4	2.615	17.882	1.032	
Mg_2GeS_4	2.588	17.333		
MnSe	2.724	20.212	0.999	1.00
MgSe	2.725	20.235		

E. Zn and Mg

Compound	<M–X>	<M–X>³	$\bar{R}_d$	<$\bar{R}_d$>
ZnF_2	2.03	8.365	1.058	1.061
MgF_2	1.992	7.904		
$KZnF_3$	2.027	8.328	1.063	
$KMgF_3$	1.986	7.833		
ZnO	2.14	9.800	1.051	1.034
MgO	2.105	9.327		
$Zn_3V_2O_8$	2.112	9.420	1.024	
$Mg_3V_2O_8$	2.095	9.195		
$Zn_3P_2O_8$	2.156	10.021	1.050	
$Mg_3P_2O_8$	2.121	9.541		
$Zn_2P_2O_7$	2.112	9.420	1.010	
$Mg_2P_2O_7$	2.105	9.327		

F. Cd and Mg

$KCdF_3$	2.146	9.883	1.262	
$KMgF_3$	1.986	7.833		
CdO	2.348	12.945	1.387	1.33
MgO	2.105	9.327		
$Cd_2P_2O_7$	2.31	12.326	1.317	
$Mg_2P_2O_7$	2.107	9.354		
$CdWO_4$	2.28	11.825	1.295	
$MgWO_4$	2.09	9.129		

G. In and Sc

β-In_2S_3	2.630	18.19	18.20	
$Bi_2In_4S_9$	2.631	18.21		
$CuScS_2$	2.60	17.576	1.042	
Sc_2S_3	2.59	17.37	17.47	

Tableau V-4

Paramètres de contraction covalente et différences d'électronégativité entre anion et cation

	Ni and Mg			Co and Mg			Fe and Mg			Mn and Mg		
	$\bar{R}_v$	$\bar{R}_d$	$\Delta\varkappa$	$\bar{R}_v$	$\bar{R}_d$	$\Delta\varkappa$	$\bar{R}_v$	$\bar{R}_d$	$\Delta\varkappa$	$\bar{R}_v$	$\bar{R}_d$	$\Delta\varkappa$
F^-	1.066	1.021	2.1	1.090	1.075	2.2	1.116	1.128	2.2	1.173	1.187	2.6
Cl^-	0.91	0.92	1.3	0.93	0.95	1.4	0.97	1.00	1.4	1.03	1.06	1.8
Br^-	0.92		1.1	0.91			0.95		1.2	1.00		1.6
I^-	0.86		0.7	0.88		0.8	0.94		0.8	1.00		1.2
O^{2-}	0.97	0.96	1.6	1.04	1.028	1.7	1.08	1.082	1.7	1.17	1.150	2.1
S^{2-}	0.94	0.71[a]	0.7		0.73[a]	0.8	0.964	0.95[c] 0.89[b] 0.80[a]	0.8	1.015	1.022	1.2
Se^{2-}		0.71[a]	0.6		0.69[a]	0.7		0.77[a]	0.7	0.982	1.00	1.1
Te^{2-}										0.75		0.9
OH^-	0.95			0.97			1.02			1.10		

	Zn and Mg			Cd and Mg			Cd and Ca			In and Sc		
	$\bar{R}_v$	$\bar{R}_d$	$\Delta\varkappa$	$\bar{R}_v$	$\bar{R}_d$	$\Delta\varkappa$	$\bar{R}_v$	$\bar{R}_d$	$\Delta\varkappa$	$\bar{R}_v$	$\bar{R}_d$	$\Delta\varkappa$
F^-	1.077	1.061	2.4	1.29	1.26		0.96	0.95	2.3	1.10		2.2
Cl^-	1.08		1.6	1.10			0.92		1.5			
Br^-												
I^-	1.00		1.0	1.04			0.88		0.9			
O^{2-}	1.05	1.034	1.9	1.39	1.33		0.94		1.8	1.08		1.7
S^{2-}				1.023							1.04	0.8
Se^{2-}												
Te^{2-}	0.85		0.7									
OH^-	0.99			1.2			0.91			1.04		

[a] NiAs structure.
[b] Distorted NiAs.
[c] Olivine structure.

III - RAYONS IONIQUES DES CATIONS DE TRANSITION Me^{2+} DANS LES FLUORURES DE COORDINENCE F^- ELEVEE

Nous avons constaté (figure V-2) que la droite joignant les points représentant les fluorures MeF_2 des cations 3d passe au-dessus du point correspondant au cation Mg^{2+}. Les liaisons Mg-F sont certainement plus ioniques, encore, que les liaisons Me-F ; il est difficilement pensable qu'elles se soient contractées, du reste le rayon ionique de Mg^{2+} paraît assez stable puisqu'on retrouve sensiblement la même valeur (0,72 Å lorsqu'il est en coordinence 6) dans les oxydes, les chlorures, et les sulfures, comme le montre l'examen des distances <Mg-X> du tableau V-3 après soustraction du rayon des anions. Par contre, compte-tenu du comportement des cations 3d Me^{2+}, il est logique de considérer que leurs rayons ioniques doivent être plus grands dans les fluorures que dans les oxydes, donc plus grands que ceux utilisés habituellement. Ce raisonnement implique que le rayon de F^- en coordinence IV ou VI soit sensiblement plus petit qu'il n'est communément admis dans les tables, afin que les distances <Me-F> ne soient pas modifiées.

Certains arguements plaident en faveur d'une telle hypothèse. Krug, Witte et Wölfel (1955) en analysant la densité électronique de LiF, montrent que les rayons ioniques des anions et des cations sont plus petits et plus grands respectivement que les rayons ioniques traditionnels. Fumi et Tosi (1964), à partir de mesures de compressibilité et de dilatation thermique, calculent les paramètres de répulsion de Born de toute une série d'halogénures alcalins de structure NaCl et concluent que anions et cations sont approximativement 0,2 Å plus petits et plus grands que ceux tabulés par Pauling par exemple. Ils estiment le rayon de F^- à une valeur comprise entre 1,15 et 1,25 Å.

Bien plus, si l'on examine les distances moyennes observées <A-F> où A est un élément alcalin ou un alcalino-terreux, on constate, comme le soulignent d'ailleurs Shannon et Prewitt (1969), que systématiquement les distances observées sont plus petites de 0,02 à 0,06 Å que les distances calculées à partir de leurs rayons ioniques effectifs (cf. tableau V-5). Dans le cas de MgF_2 précisément la différence est de 0,03 Å. Or ces métaux A ont de très faibles électronégativités, ils sont peu susceptibles de subir des contractions de covalence, à fortiori dans les fluorures, et leurs rayons ioniques, très stables, doivent être correctement estimés. On peut donc conclure que rF^- est sensiblement plus petit que tabulé, d'où les écarts systématiques observés.

De l'examen du tableau V-5, il ressort que le rayon ionique du fluor est :

Tableau V-5

Fluorures de métaux alcalins et alcalino-terreux (coordinence F^- élevée)

Distances <A-F> observées et calculées (Å) :

a) avec les rayons ioniques de Shannon (1969), (1970)

b) avec les rayons ioniques corrigés

A	Composé	Coordinences	A-F a)	<A-F>	A-F b)
Li	LiF	VI-VI	2,07	2,008(1)	2,02
	$RbLiF_2$	VI-VI	1,92	1,86(6)	1,87
	$CoLiF_2$	VI-VI	1,92	1,87(6)	1,87
	Li_2BeF_4	IV-III	1,89	1,868(2)	1,86
	$LiUF_5$	VI-III	2,04	2,06(6)	2,01
	Li_2NiF_4	VI-IV	2,05	2,02	2,01
	Li_2NiF_4	IV-IV	1,90	1,88	1,86
Na	NaF	VI-VI	2,35	2,310(1)	2,30
	γNa_2ZrF_6	VII-IV	2,44	2,377(9)	2,40
	γNa_2ZrF_6	VIII-IV	2,47	2,459(9)	2,43
	$Na_7Zr_6F_{31}$	X-IV	2,63	2,597(3)	2,59
	$NaSn_2F_5$	VIII-IV	2,47	2,41(2)	2,43
	$NaSn_2F_5$	VI-IV	2,33	2,28(2)	2,29
K	KF	VI-VI	2,71	2,673(1)	2,66
	$KMgF_3$	XII-VI	2,93	2,814(1)	2,88
	K_3SiF_7	X-IV	2,90	2,83	2,86
	K_2ZrF_6	IX-IV	2,85	2,75	2,81
	K_2NbF_7	IX-IV	2,85	2,781	2,81
Mg	MgF_2	VI-III	2,02	1,992	1,99
	$KMgF_3$	VI-VI	2,05	1,986(1)	2,00
Ca	CaF_2	VIII-IV	2,43	2,37	2,39
Sr	SrF_2	VIII-IV	2,56	2,51	2,52
Ba	BaF_2	VIII-IV	2,73	2,69	2,69
	Ba_2NiF_6	XII-V	2,92	2,90(2)	2,88

Tableau V-6

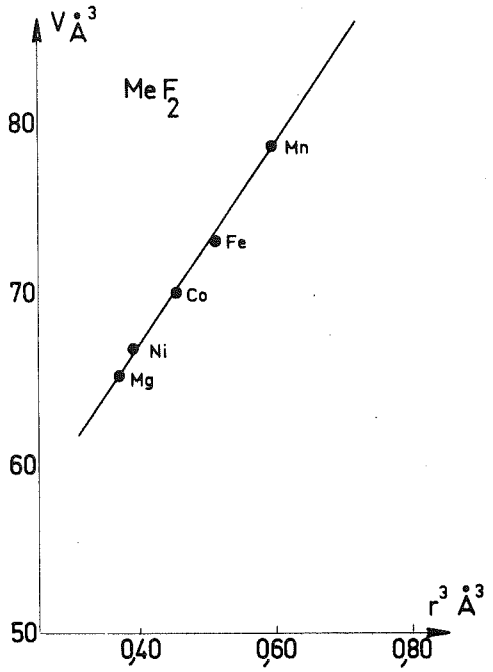
Fluorures de métaux de transition (coordinence F^- élevée)

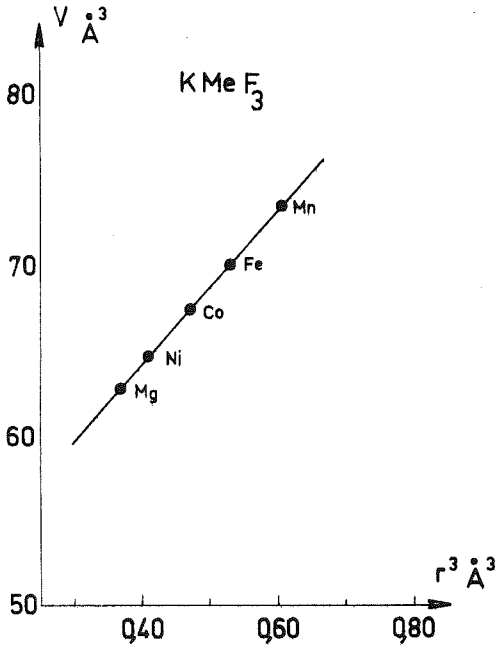
Distances <Me-F> observées et calculées (Å) :

a) avec les rayons ioniques de Shannon (1969), (1970)

b) avec les rayons ioniques corrigés

Me	Composé	Coordinences	Me-F a)	<Me-F>	Me-F b)
Mn	MnF_2	VI-III	2,13	2,12	2,11
	$KMnF_3$	VI-VI	2,16	2,095	2,12
	$CsMnF_3$	VI-VI	2,16	2,130	2,12
	$RbMnF_3$	VI-VI	2,16	2,121	2,12
Fe	FeF_2	VI-III	2,07	2,08	2,06
	$KFeF_3$	VI-VI	2,10	2,060	2,07
	$CsFeF_3$	VI-VI	2,10	2,08	2,07
	$RbFeF_3$	VI-VI	2,10	2,087	2,07
Co	CoF_2	VI-III	2,04	2,04	2,04
	$KCoF_3$	VI-VI	2,07	2,035	2,05
	$CsCoF_3$	VI-VI	2,07	2,05	2,05
	$RbCoF_3$	VI-VI	2,07	2,03	2,05
	Ba_2CoF_6	VI-V	2,06	2,08	2,05
Ni	NiF_2	VI-III	1,99	2,00	2,00
	$KNiF_3$	VI-VI	2,02	2,006	2,01
	$CsNiF_3$	VI-VI	2,02	2,02	2,01
	$RbNiF_3$	VI-VI	2,02	2,00	2,01
	Ba_2NiF_6	VI-V	2,02	2,01	2,01
Zn	ZnF_2	VI-III	2,05	2,03	2,02
	$KZnF_3$	VI-VI	2,08	2,027	2,03
	$RbZnF_3$	VI-VI	2,08	2,058	2,03
	Ba_2ZnF_6	VI-V	2,08	2,02	2,03





Figures V-4 : Cas des fluorures ; volumes des mailles en fonction de $r^3(Me^{2+})$ corrigés

a) rutiles MeF_2 b) pérovskites $KMeF_3$

$rF^- = 1,27$ Å lorsque F a 3 ou 4 cations voisins

$rF^- = 1,28 - 1,29$ Å lorsque F est coordiné à 6 cations

au lieu de 1,30 et 1,33 Å respectivement.

De l'examen des distances <Me-F> dans les composés rutile MeF_2, et pérovskite $KMeF_3$ du tableau V-3, on tire les rayons ioniques des cations Me^{2+} en site octaédrique dans les fluorures :

	$rNi^{2+} = 0,73$ Å	$rCo^{2+} = 0,77$ Å	$rFe^{2+} = 0,80$ Å	$rMn^{2+} = 0,84$ Å
au lieu de	0,69 Å	0,74 Å	0,78 Å	0,83 Å

respectivement ; le rayon du magnésium est conservé :

$rMg^{2+} = 0,72$ Å

Le tableau V-6 permet de comparer les distances <Me-F> observées, et calculées avec les rayons ioniques de Shannon et Prewitt et les nouveaux rayons proposés, dans plusieurs séries de fluorures. La figure V-4 où est porté $V(r^3)$ pour plusieurs d'entre elles, montre que tous les points représentatifs s'alignent bien maintenant, comme ce doit être le cas lorsque les rayons ioniques sont adéquats. Ce qui vient d'être fait dans le cas des fluorures pourrait être envisagé dans le cas des sulfures ; cependant le fait que la covalence des liaisons Me-S puisse varier dans de grandes proportions rend cette étude hasardeuse.

IV - CORRELATIONS ENTRE LES RAPPORTS R DE CONTRACTION COVALENTE, LES REDUCTIONS DE MOMENTS MAGNETIQUES, ET LE DEPLACEMENT ISOMERIQUE MÖSSBAUER

Dans un composé ionique, la covalence partielle des liaisons, entre un élément de transition et les ligandes environnants, modifie les propriétés magnétiques de cet élément ; on conçoit facilement, par exemple, que si des électrons sont transférés des ligandes aux orbitales 3d partiellement occupées de l'ion central, les propriétés magnétiques, liées aux électrons 3d, soient modifiées. Owen et Thornley (1966) ont fait le point sur les études et les méthodes permettant d'apprécier l'importance de cette covalence chez les ions de transition 3d occupant des sites octaédriques. Les mesures optiques, de l'écart Δ entre les niveaux t_{2g} et e_g des électrons 3d (Anderson, 1963), de la réduction du moment orbital et du couplage spin-orbite (Misetich et Buch, 1964) ou de la réduction des paramètres de Racah, permettent de mettre en évidence le carac-

tère covalent de telles liaisons.

Mais ce sont surtout la résonance magnétique électronique ou nucléaire d'une part, et la diffraction magnétique des neutrons d'autre part, qui permettent de déterminer quantitativement l'importance du phénomène. La première technique étudie les interactions hyperfines entre les spins des électrons célibataires transférés et les spins nucléaires des ligandes (Stevens, 1963), la deuxième mesure avec précision la réduction de spin de l'ion métallique, ainsi que l'expansion de son facteur de forme (Hubbard et Marshall, 1965). Une autre méthode dans le cas du fer, très simple et très précise, mais permettant seulement d'évaluer le pourcentage d'occupation des orbitales 4s par les électrons des ligandes, est la mesure du déplacement isomérique Mössbauer (Walker et al., 1961).

La différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre les cations M_i et l'anion X permettait d'estimer l'importance de la covalence de la liaison M_i-X, les techniques mentionnées ci-dessus permettent de la mesurer. Il nous a paru intéressant d'essayer de relier les paramètres de contraction R, au taux de réduction de spin, ou au déplacement isomérique Mössbauer, rencontrés dans des composés contenant un élément de transition. Nous nous sommes cependant limités à l'étude des cations suivants :

Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+}

exclusivement placés en site octaédrique.

1°) Rappels

Selon la notation habituelle, les orbitales dont nous devons tenir compte pour l'ion métal de transition Me et le ligande X sont les suivantes :

M ($3d^n$)

orbitales vides	$4p_x$, $4p_y$, $4p_z$	(σ ou Π)	
	4s	(σ)	
orbitales partiellement remplies	$3d3z^2-r^2$, $3dx^2-y^2$	(σ)	e_g
	3dxy , 3dyz , 3dzx	(Π)	t_{2g}

$X\ (2s^2\ ,\ 2p^6)$

orbitales totalement remplies	$2p_x\ ,\ 2p_y\ ,\ 2p_z$	(σ ou Π)
	$2s$	(σ)

Les liaisons partiellement covalentes établies entre le métal Me et un ligande X correspondent aux orbitales dont le recouvrement est possible, compte-tenu de la symétrie. Par exemple, si l'on choisit l'axe z suivant Me-X, les orbitales $3d3z^2-r^2$ et $2p_z$ ou encore 2s peuvent établir une liaison σ, les orbitales 3dyz et $2p_y$ une liaison Π, par contre les orbitales 3dyz et 2s dont le recouvrement est nul ne peuvent établir une liaison. Les orbitales p ou s du ligande contiennent 2 électrons ($\uparrow\downarrow$) ; certaines orbitales 3d du métal contiennent 1 seul électron ($\uparrow$) ; la covalence entraîne le transfert d'un électron p ou s de spin ($\downarrow$) sur l'orbitale d précédente. On est donc amené à définir pour un électron d célibataire un coefficient f de transfert de spin exprimant le pourcentage de spin transféré, qu'on notera :

$$f_\sigma\ ,\ f_\Pi\ ,\ f_s \qquad \text{ou encore} \qquad A_\sigma^2\ ,\ A_\Pi^2\ ,\ A_s^2$$

suivant le type de liaison formée. Il faut également remarquer qu'il peut y avoir transfert électronique des ligandes vers des orbitales 3d vides, e_g par exemple, ou 4s ; Rimmer (Rimmer, 1964) souligne l'importance de cette dernière contribution dans le cas de composés de Mn^{2+} notamment.

2°) *Résultats*

Dans le cas de composés contenant les cations Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, nous avons négligé ce dernier type de transfert, inaccessible en général à l'expérience, nous intéressant uniquement à la covalence affectant les électrons non appariés. Nous avons porté les rapports R_v ou R_d définis précèdemment en fonction du transfert de spin total affectant le cation Me^{2+} étudié ; soit en le calculant à l'aide des coefficients de transfert de spin, toutes les fois que ces derniers étaient connus, soit en le tirant de la réduction de spin, lorsqu'elle était bien mise en évidence, lors de la détermination de structures magnétiques par les neutrons. Malheureusement, dans ce dernier cas, la présence d'un couplage spin-orbite mal connu, dans de nombreux composés contenant Co^{2+} ou Ni^{2+} réduit considérablement le nombre d'exemples possibles ; peu d'auteurs, d'autre part, cherchent à préciser et à justifier la réduction de spin observée ; bref les résultats acquis de cette deuxième façon sont beaucoup moins précis et beaucoup moins sûrs que les résultats déterminés de la première manière, où le seul but des auteurs est l'étude de la covalence.

a - Cas du manganèse Mn^{2+}

Mn^{2+} a la configuration électronique $3d^5$ $(t_{2g}^3\ e_g^2)$. Le transfert de spin total ΔS est donné par la relation :

$$\Delta S = \frac{6}{5} (f_\sigma + 2f_\Pi + f_s) \cdot S_o$$

où S_o est le spin total, le coefficient $\frac{6}{5}$ vient du fait que le transfert se fait de 6 ligandes vers 5 électrons célibataires ; f_Π est affecté d'un coefficient 2 car chaque orbitale $3d_\Pi$ pointe vers 2 ligandes à la fois. Le tableau V-7 et la figure V-5 donnent l'évolution des rapports R_V et R_d en fonction de la réduction relative de spin observée $\Delta S/S_o$.

b - Cas du cobalt Co^{2+}

Co^{2+} a la configuration $3d^7$ $(t_{2g}^5\ e_g^2)$. Le transfert de spin total ΔS est :

$$\Delta S = \frac{6}{3} (f_\sigma + \frac{2}{3} f_\Pi + f_s) \cdot S_o$$

car il y a maintenant 3 électrons non appariés seulement, dont 1 seul électron t_{2g} au lieu de 3 précédemment, d'où le coefficient $\frac{1}{3}$ devant f_Π ; voir tableau V-7 et figure V-5.

c - Cas du nickel Ni^{2+}

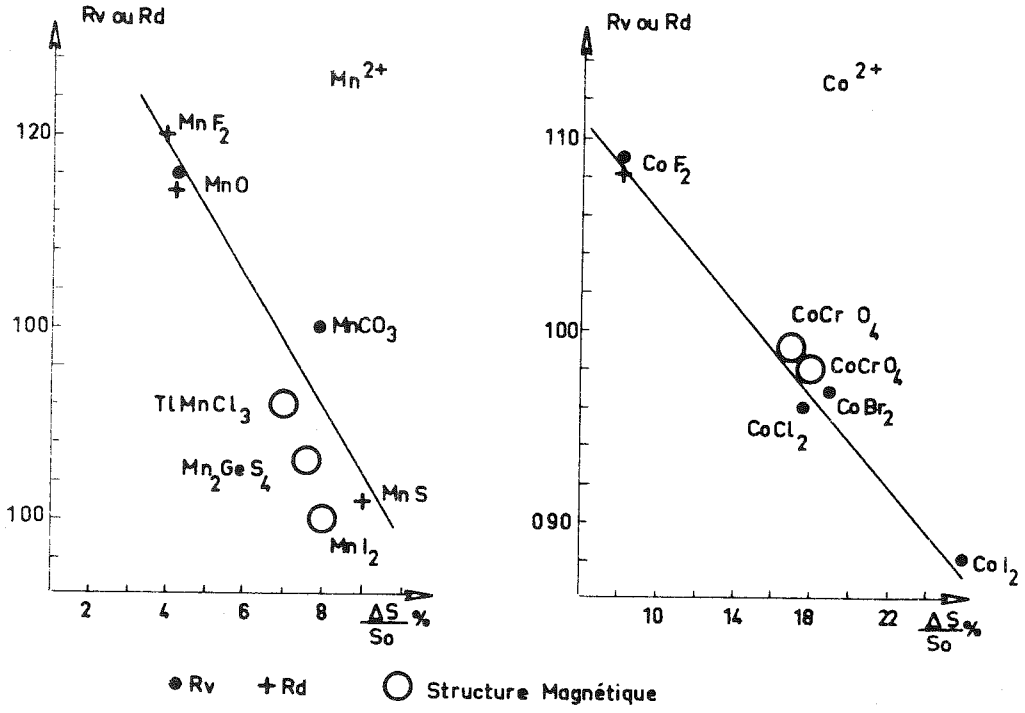
Ni^{2+} a la configuration électronique $3d^8$ $(t_{2g}^6\ e_g^2)$; soit 2 électrons célibataires dont aucun électron Π, d'où : $f_\Pi = 0$.

$$\Delta S = \frac{6}{2} (f_\sigma + f_s) \cdot S_o$$

Voir tableau V-7 et figure V-5.

d - Cas du fer Fe^{2+}

Fe^{2+} a la configuration $3d^6$ $(t_{2g}^4\ e_g^2)$. Nous pourrions comme précédemment étudier les rapports R en fonction du transfert de spin total des électrons 3d, nous préférons l'étude de ces mêmes rapports en fonction du taux d'occupation des orbitales 4s par les électrons des ligandes. En effet, les coefficients f_σ , f_Π , f_s sont en général inconnus dans le cas de Fe^{2+} ; d'autre part, la méconnaissance d'un couplage spin-orbite possible rend difficile la détermination de réductions de spin observées dans



Figures V-5a : Rapports de contraction covalente en fonction du taux de réduction de spin

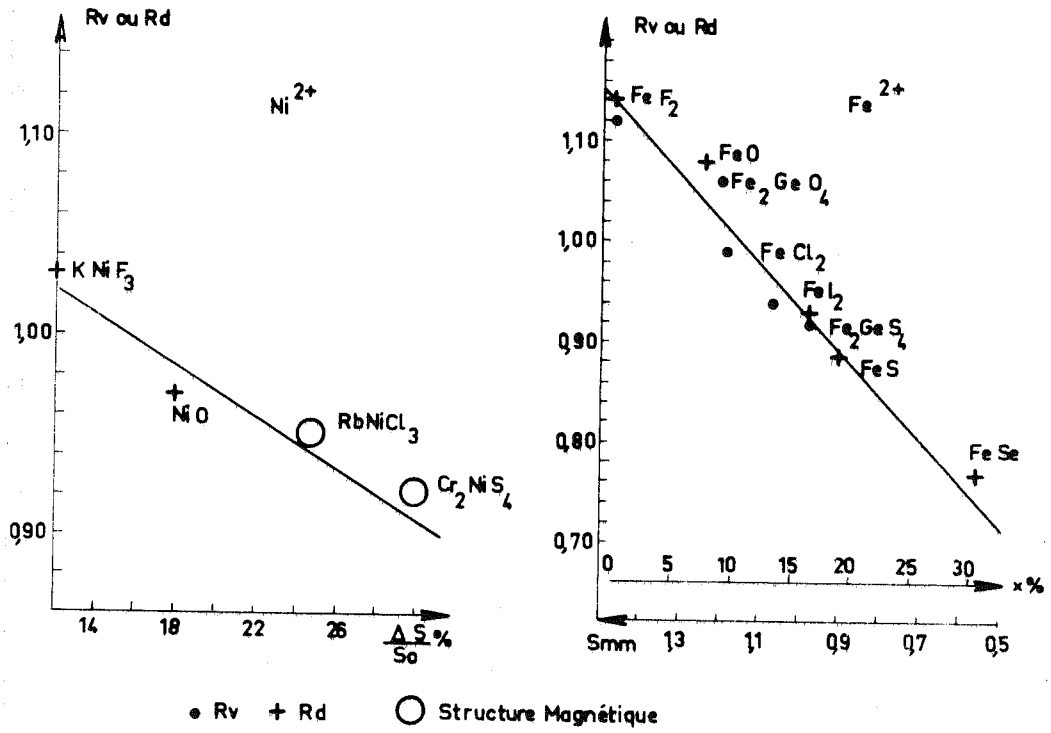
Tableau V-7

Contraction covalente, réduction de spin et déplacement isomérique Mössbauer

M_e^{2+}	Composé	R_V	R_d	f_σ %	f_Π %	f_s %	$\frac{\Delta S}{S}$ %	Références
Mn^{2+}	MnF_2	1,20	1,20	1,2	0,8	0,5	3,9	Nathans, 1963
	MnO	1,18	1,17			0,7	4,2	O'Reilly, 1964
	$MnCO_3$	1,10					8,0	Lingard, 1968
	$TlMnCl_3$	1,06					∿ 7,0	Malamud, 1970
	$MnS\alpha$	1,01	1,01				9,1	Fender, 1967
	Mn_2GeS_4	1,02	1,03				∿ 7,5	Vincent, 1969
	MnI_2	1,00					∿ 8,0	Cable, 1962
Co^{2+}	CoF_2	1,09	1,08	2,4	2,4	0,5	9,1	Thornley, 1962
	$CoCr_2O_4$	0,99					∿ 17	Plumier, 1964
	$CoCrO_4$	0,98					∿ 18	Pernet, 1969
	$CoCl_2$	0,96		5,0	5,0	0,6	17,6	Fender, 1967
	$CoBr_2$	0,97		5,3	5,3	0,5	18,8	Windsor, 1962
	CoI_2	0,88		7,5	7,5	0,5	26,0	Windsor, 1962
Ni^{2+}	$KNiF_3$	1,03	1,03	3,8	0	0,5	12,9	Rimmer, 1964
	NiO	0,97	0,97				18,0	Alperin, 1961
	$RbNiCl_3$	0,95					∿ 25	Minkiewicz, 1970
	Cr_2NiS_4	0,92					∿ 30	Andron, 1966

M_e^{2+}	Composé	R_V	R_d		$\delta_{mm/s}$ *	x %	Références
Fe^{2+}	FeF_2	1,12	1,14		1,47	0	Wertheim, 1967
	FeO	1,08	1,08		1,24	7,7	Romanov, 1972
	Fe_2GeO_4	1,06			1,20	9,0	Imbert, 1966
	$FeCl_2$	0,99			1,19	9,3	Ôno, 1964
	FeI_2	0,94			1,07	13,3	Hazony, 1968
	Fe_2GeS_4	0,92	0,93		0,98	16,3	Meyer, 1974
	FeS		0,89		0,90	19,0	Ôno, 1962
	FeSe		0,77		0,56	30,3	Ôno, 1962

* δ, déplacement isomérique, est exprimé ici par rapport à l'acier inoxydable, sans aucune correction d'effet Doppler du second ordre afin de rester dans les conditions de Walker et al., (1961) ; x % de $4s^x$.



Figures V-5b : Rapports de contraction covalente en fonction du taux de réduction de spin, ou du déplacement isomérique Mössbauer

l'étude de structures magnétiques. En revanche, le déplacement isomérique Mössbauer permet de suivre facilement et avec précision la covalence des orbitales 4s ; les résultats concernant cette étude sont d'autre part très nombreux.

Le déplacement isomérique δ est relié à la densité d'électrons s au noyau de la source S et de l'absorbant A par l'expression :

$$\delta = \alpha \cdot (|\psi(0)_A|^2 - |\psi(0)_S|^2)$$

où α est une constante de proportionalité égale à :

$$\alpha = \frac{4\Pi}{5} Z\, e^2\, R^2\, S'(Z)\, \frac{\Delta R}{R}$$

avec

Z = nombre d'électrons

R = rayon du noyau

$\frac{\Delta R}{R}$ = variation relative du rayon R entre les états excités et fondamental.

$S'(Z)$ = facteur de correction relativiste

et

$|\psi(0)_A|^2$ et $|\psi(0)_S|^2$ sont les densités d'électrons s au noyau de l'absorbant et de la source respectivement. Lorsque par covalence, il y a transfert électronique des ligandes vers les orbitales 4s du cation Fe^{2+}, c'est-à-dire lorsque la configuration électronique de ce dernier peut s'écrire :

$$3d^6\ 4s^x$$

il y a modification de la densité d'électrons s au noyau du composé ; si ce composé constitue l'absorbant on peut écrire :

$$|\psi(0)_A|^2 = \sum_{n=1}^{3} |\psi_{ns}(0)|^2 + x\, |\psi_{4s}(0)|^2$$

et δ varie donc linéairement avec x ; Walker et al. (Walker, 1961) ont ainsi proposé pour Fe^{2+} en particulier, un étalonnage de x en fonction du déplacement isomérique δ.

Le tableau V-7 et la figure V-5 précisent le comportement de R_v et de R_d en fonction de δ ; nous avons également porté en abscisse l'étalonnage de x proposé par Walker.

3°) Discussion

De cette dernière étude, on peut tirer les conclusions suivantes concernant les composés contenant les ions de transition Mn, Fe, Co, et Ni doublement ionisés.

1 - D'un point de vue qualitatif il apparaît sans ambiguïté que les rapports R_v et R_d décroissent, lorsque le taux de réduction de spin augmente, ou lorsque le déplacement isomérique Mössbauer par rapport à l'acier inoxydable diminue, c'est-à-dire lorsque le pourcentage de covalence des liaisons Me-X croît. Le transfert d'électrons des ligandes, vers les orbitales 3d ou 4s, vides ou partiellement remplies, du cation provoque une diminution des distances Me-X, et parallèlement une contraction de la maille.

2 - D'un point de vue quantitatif, il apparaît qu'en première approximation la contraction de la maille contenant l'élément de transition, par rapport à celle du composé isotype contenant le magnésium, augmente linéairement avec la covalence des liaisons métal-ligande. On peut proposer pour les ions Me^{2+} étudiés les relations suivantes :

- Pour Mn^{2+}

$$\Delta S/S_{\%} \simeq -30\,R + 40$$

- Pour Co^{2+}

$$\Delta S/S_{\%} \simeq -84\,R + 99 \qquad (R = R_v,\ R_d)$$

- Pour Ni^{2+}

$$\Delta S/S_{\%} \simeq -157\,R + 173 \qquad \text{E.V-1}$$

enfin :

- Pour Fe^{2+}

$$\delta mm/\text{acier inox} \simeq 2{,}26\,R - 1{,}12$$

c'est-à-dire un taux d'occupation x des orbitales 4s, selon Walker, de :

$$x_{\%} \simeq -76\,R + 87$$

Les pentes des droites $\Delta S/S$ (R) augmentent rapidement en valeur absolue lorsqu'on va de Mn^{2+} à Ni^{2+} ; autrement dit, pour une même valeur de R, la réduction du moment magnétique observé est beaucoup plus forte pour le nickel que pour le manganèse par exemple.

3 - Si l'on compare le comportement des composés contenant les cations Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, à celui des composés de Fe^{2+}, on peut dire que la covalence due à l'hybridation des orbitales 3d à demi-occupées, et celle due à l'hybridation des orbitales 4s vides, augmentent toutes les deux lorsqu'on va des fluorures aux iodures ou sulfures, c'est-à-dire lorsque la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ entre ligande et métal décroît.

4 - Si l'on compare maintenant le comportement de Mn^{2+} à celui de Co^{2+} par exemple, on remarque que la contraction relative de la maille lorsqu'on va des fluorures aux sulfures est à peu près identique, ce qui voudrait dire que la covalence totale, orbitales 3d + 4s comprises, est comparable. Par contre, les coefficients de transfert de spin sur les orbitales 3d, et donc le taux de covalence apparent, sont de 2 à 3 fois plus faibles chez Mn^{2+}. Ceci suggère que, dans les composés du manganèse Mn^{2+}, la covalence des liaisons Mn-X est due principalement à une hybridation des orbitales 4s vides. Ceci est en parfait accord avec les conclusions de Rimmer (1964) concernant $KMnF_3$.

Il est intéressant de noter, toujours au sujet de Mn^{2+}, que le transfert de spin dû à la covalence, et considéré comme anormalement faible dans MnO et MnF_2 (Nathans et al., 1964), correspond à un rapport R_V élevé ; que par contre le transfert de spin , plus élevé, observé dans $MnCO_3$ (Lingard et al., 1968) correspond à un rapport R_V proportionnellement plus faible.

4°) Conclusion

Dans un composé minéral contenant un élément de transition Me^{2+}, tel que Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+}, il existe apparemment des relations simples entre la distance moyenne anion-cation <Me-X>, et le taux de réduction de spin, ou le déplacement isomérique Mössbauer du cation Me^{2+} considéré. Il est intéressant de remarquer que des mesures simples mais précises, comme celles des paramètres de maille d'un composé, peuvent permettre d'estimer avec une certaine précision la valeur du pourcentage de covalence de ses liaisons métal-ligandes, que seules des techniques beaucoup plus complexes comme la résonance magnétique, la diffraction des neutrons ou la spectrométrie Mössbauer permettent de mesurer (Shannon et Vincent, 1974).

REFERENCES DU CHAPITRE V

AHRENS L.H., (1952) - Geochimica Acta, 2, 155

ALLRED A.L., (1961) - J. Inorg. Nucl. Chem., 17, 215

ALPERIN H.A., (1962) - J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 17, 12

ANDERSON P.W., (1963) - Solid St. Phys., Ed. F. Seitz and D. Turnbull (New York : Academic Press), 14, 99

ANDRON B., BERTAUT E.F., (1966) - J. Phys., 27, 619

BANKS E., GREENBLATT M., POST B., (1970) - Inorg. Chem., 9, 2259

BATSONOV S., (1968) - Russ. Chem. Rev., 37, 332

BIGGAR G.M., (1969) - Mineralogical Mag., 37, 299-300

CABLE J.W., WILKINSON M.K., WOLLAN E.O., KOEHLER W.C., (1962) - Phys. Rev., 125, 1860

DANON J., (1966) - Tech. Rept. Ser. Intern. At. Energy Agency, 50, 89

DONNAY J.D.H., ONDIK H., (1973) - Crystal Data, Vol. II, Inorganic Compounds, National Bureau of Standards

FENDER B.E., JACOBSON A.J., WEDGWOOD, F.A., (1968) - J. Chem. Phys., 48, 990

FUMI F.G., TOSI M.P., (1964) - J. Phys. Chem. Solids, 25, 31

GORDY W., THOMAS W.J., (1956) - J. Chem. Phys., 24, 439

HAZONY Y., AXTMANN R.C., HURLEY J.W., (1968) - Chem. Phys. Letters, 2, 673

HORITA H., HIRAHARA E., (1966) - J. Phys. Soc., Japan, 21, 1447

HUBBARD J., MARSHALL W., (1965) - Proc. Phys. Soc., 86, 561

IMBERT P., (1966) - C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 8, 184

KRUG J., WITTE H., WÖLFEL E., (1955) - Z. Phys. Chem., 4, 36

LINDGARD P.A., MARSHALL W., (1969) - J. Phys. C. (Solid St. Phys.), 2, 276

LONGO J.M., KAFALAS J.A., (1969) - J. Solid St. Chem., 1, 103-108

MALAMUD M., PINTO H., SHACHER G., MAKOVSKY J., SHAKED H., (1970) - Tables of Magnetic Structures n° 4, Institute of Nuclear Techniques, Cracow

MEYER C., GROS Y., VINCENT H., (1974) - Solid State Communications (sous presse)

MINKIEWICZ V.J., COX D.E., SHIRANE G., (1970) - Solid State Communications, 8, 1001

MISETICH A., BUCH T., (1964) - J. Chem. Phys., 41, 2524

NATHANS R., WILL G., COX D.E., (1964) - Proceedings of the International Conference on Magnetism, Nottingham

ÔNO K., ITO A., HIRAHARA E., (1962) - J. Phys. Soc. Japan, 17, 10, 1615

ÔNO K., ITO A., FUJITA T., (1964) - J. Phys. Soc. Japan, 19, 2119

O'REILLY D.E., TSANG T., (1964) - J. Chem. Phys., 40, 734

OWEN J., THORNLEY J.H.M., (1966) - Rept. Progr. Phys., 29, 675

PATRIE M., CHEVALIER R., (1966) - C.R. Acad. Sc. Paris, 263, 1061-1064

PAULING L., (1960) - The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y.

PERNET M., QUEZEL G., COING-BOYAT J., BERTAUT E.F., (1969) - Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr., 92, 264

PLUMIER R., (1968) - Thèse, Paris

RIMMER D.E., (1964) - Proc. Int. Conf. on Magnetism, Nottingham

ROMANOV V.P., CHECKERSKAYA L.F., (1972) - Phys. Stat. Sol., 49b, K 183

SCHOEMAKER V., STEVENSON D.P., (1941) - J. Amer. Chem. Soc., 63, 37

SHANNON R.D., (1971) - Chem. Comm., 881

SHANNON R.D., CALVO C., (1973) - J. Solid State Chem., 6, 538

SHANNON R.D., PREWITT C.T., (1969) - Acta Cryst., 825, 925

SHANNON R.D., PREWITT C.T., (1970) - J. Inorg. Nucl. Chem., 32, 1427-1441

STEVENS K.W., (1953) - Proc. Roy. Soc., A 219, 542

SHANNON R.D., VINCENT H., (1974) - Structure and Bonding, 19, 1-43

THORNLEY J.H.M., (1962) - Thèse, Oxford

VINCENT H., PERRAULT G., (1971) - Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr., 94, 551

VINCENT H., BERTAUT E.F., (1973) - J. Phys. Chem. Solids, 34, 151

WALKER L.R., WERTHEIM G.K., JACARINO V., (1961) - Phys. Rev. Letters, 6, 98

WELLS A.F. (1949) - J. Chem. Soc., 55

WERTHEIM G.K., BUCHANAN D.N.E., (1967) - Phys. Rev., 161, 478

WINDSOR C.G., THORNLEY J.H.N., GRIFFITHS J.H.E., OWEN J., (1962) - Proc. Phys. Soc., 80, 803

WYCKOFF R.W.G., (1960) - Crystal Structures, Vols. I-IV, Wiley, N.Y.

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE VI

ETUDE MAGNETIQUE DES COMPOSES Mn_2SiS_4 ET Mn_2GeS_4 STRUCTURES MAGNETIQUES DE Mn_2GeS_4 A 45 K ET 4,2 K

PARTIE EXPERIMENTALE

I - ETUDE DE LA SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

Les courbes d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué, celles de la susceptibilité en fonction de la température, montrent que Mn_2SiS_4 et Mn_2GeS_4 sont antiferromagnétiques à basse température. Les figures VI-1 et VI-2 représentent la susceptibilité inverse, $1/\chi$, de ces deux composés, en fonction de T. L'allure générale de ces deux courbes n'est pas celle de poudres antiferromagnétiques classiques. Chacune d'elles présente après un comportement paramagnétique normal, deux minimums apparents T_1 et T_2. Ces deux minima sont curieusement situés à des températures presque identiques dans les deux composés :

T_1 = 79 K pour Mn_2SiS_4 et 83 K pour Mn_2GeS_4

T_2 = 12 K pour Mn_2SiS_4 et 14 K pour Mn_2GeS_4

Nous avons vérifié que les échantillons utilisés pour les mesures magnétiques ne présentaient aux rayons X aucune trace d'impureté susceptible de provoquer une anomalie.

Les constantes de Curie atomiques correspondent, aux incertitudes de mesure près, à la constante théorique du manganèse Mn^{2+} : C = 4,4

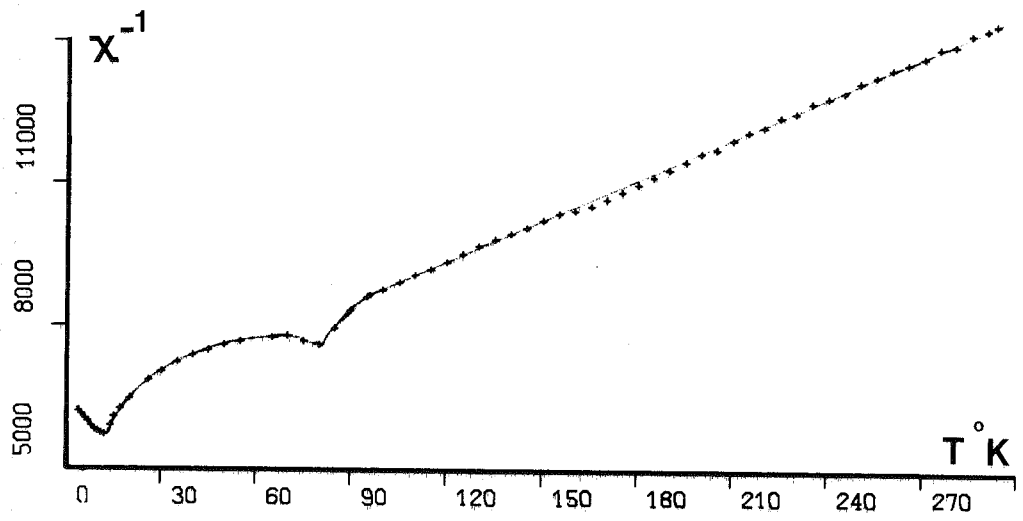


Figure VI-1 : Mn_2SiS_4 ; susceptibilité magnétique inverse

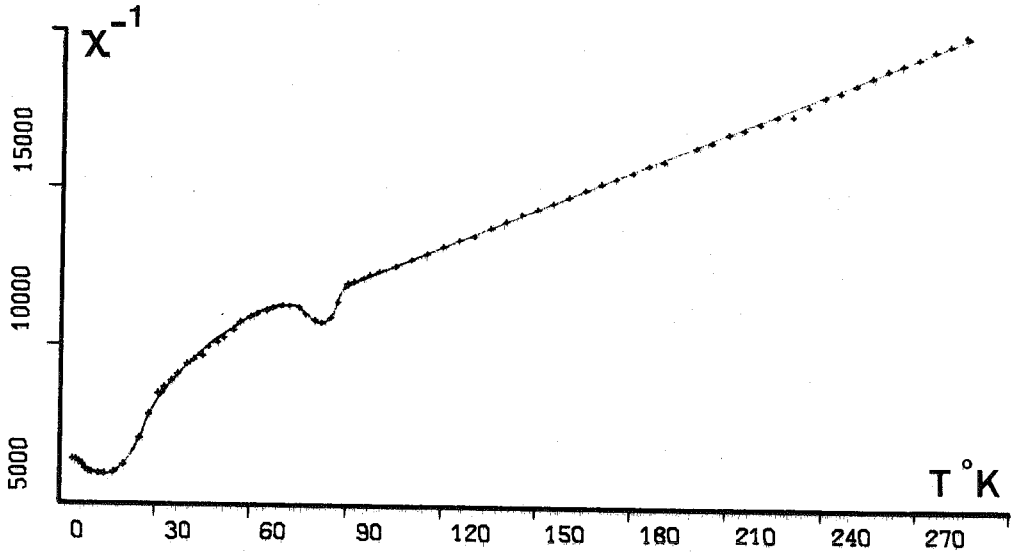


Figure VI-2 : Mn_2GeS_4 ; susceptibilité magnétique inverse

Les températures du paramagnétisme de Curie Θ_p sont voisines. Dans tout ce qui suit, nous adoptons la notation : $\chi = c/(T + \Theta_p)$.

Tous ces résultats sont regroupés dans le tableau VI-1 ci-dessous.

Tableau VI-1
Caractéristiques magnétiques

	$C_{atomique}$	μ_{eff} (μ_B)	Θ_p (K)	$T_N = T_1$ (K)	T_2 (K)	T_N/Θ_p	T_2/Θ_p
Mn_2SiS_4	4,5 ± 0,3	6,0 ± 0,2	200 ± 20	79 ± 3	12 ± 3	0,39	0,06
Mn_2GeS_4	4,2 ± 0,3	5,8 ± 0,2	210 ± 20	83 ± 3	14 ± 3	0,40	0,06
S. (1966) Mn_2SiO_4	4,3 ± 0,2	5,9 ± 0,1	163 ± 5	50 ± 5	13 ± 2	0,31	0,08

Les courbes de susceptibilité des silicates Mn_2SiO_4 et Fe_2SiO_4 présentent, elles aussi, deux minimums apparents T_1 et T_2. Santoro et al. (1966) a montré que T_1 correspond, dans Fe_2SiO_4, à l'établissement d'un ordre antiferromagnétique colinéaire et T_2 à un ordre plus complexe. Nous avons donc entrepris l'étude de Mn_2GeS_4, à 45 K et 4,2 K, par diffraction des neutrons.

II - ETUDE DE Mn_2GeS_4 PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS (Vincent et al., 1969)

1°) Etude à 300 K

La figure VI-3 montre les diagrammes de poudre obtenus à la température ambiante et à celle de l'hélium liquide, en utilisant un faisceau de neutrons monochromatique de 1,14 Å de longueur d'onde. Les intensités des raies nucléaires enregistrées à 300 K ne concordent pas du tout avec les intensités calculées à partir des paramètres atomiques proposés par Hardy et al. (1965) ; le facteur de véracité $R = \Sigma|I_o - I_c| / \Sigma I_o$ est égal à 0,52 et toute tentative d'affinement se solde par un échec.

L'examen de la structure proposée montre que les cations Ge^{4+} sont placés dans des tétraèdres partageant 3 faces avec 3 octaèdres occupés par des manganèse Mn^{2+}.

Tableau VI-2

Paramètres de position de Mn_2GeS_4 après affinement

Positions	x	y	z
$8S_I^{2-}$ en 4d	0,322 ± 0,010	0,014 ± 0,012	0,243 ± 0,012
$4S_{II}^{2-}$ en 4c	0,405 ± 0,010	1/4	0,732 ± 0,008
$4S_{III}^{2-}$ en 4c	0,566 ± 0,010	1/4	0,257 ± 0,012
$4Ge^{4+}$ en 4c	0,408 ± 0,004	1/4	0,089 ± 0,006
$4Mn^{2+}$ en 4a	0	0	0
$4Mn^{2+}$ en 4c	0,226 ± 0,003	1/4	0,496 ± 0,003

Tableau VI-3

Mn_2GeS_4 - Intensités nucléaires calculées et observées après correction de Lorentz

h k l	I_o	I_c	h k l	I_o	I_c
2 0 0	2,4	2,2	2 2 0 4 0 0 3 1 1	270,7	186,3 81,11 16,0
1 0 1	52,6	48,2			
2 1 0	58,9	60,3	1 2 1 0 0 2	71,4*	2,2 75,3
0 1 1	13,1	15,3			
1 1 1 2 0 1	77,2	67,5 9,2	4 1 0 1 0 2	21,03	4,5 17,2
2 1 1 0 2 0	35,9	7,8 22,6	2 2 1 4 0 1	69,5	39,8 37,5
3 0 1	13,2	8,9	1 1 2 2 0 2	70,6	54,3 2,3

*Après élimination de la contribution nucléaire de MnS

Tableau VI-4

Mn_2GeS_4 - Plus courtes distances observées ; (Å)

	S_I^{2-}	S_{II}^{2-}	S_{III}^{2-}	Ge^{4+}	Mn_I	Mn_{II}
S_I^{2-}	3,54	3,51	3,58	2,27	2,75	2,54
S_{II}^{2-}			3,53	2,15	2,63	2,70
S_{III}^{2-}				2,26	2,52	2,55
Ge^{4+}				4,54	3,32	3,38
Mn_I					3,73	3,97
Mn_{II}						4,83

Un tel arrangement est foncièrement instable et ne respecte pas la 3e règle de Pauling. Les atomes de germanium doivent être situés dans les tétraèdres immédiatement au-dessus et au-dessous, suivant l'axe Oz, du tétraèdre choisi par les auteurs ; il en est ainsi dans la structure olivine type. Autrement dit, le paramètre z du site 4c de Ge^{4+} doit être voisin de 0,0 plutôt que de 0,5 dans la description de la structure. Un affinement effectué à partir des 72 premières raies observées, aboutit alors aux paramètres du tableau VI-2. Le facteur R calculé sur l'ensemble des 72 observations est bon, R = 0,06. Le tableau VI-3 permet de comparer les intensités calculées et observées des 20 premières raies.

Les distances interatomiques sont consignées dans le tableau VI-4. La structure ainsi obtenue ne peut pas être définie aussi précisément qu'à partir d'un monocristal. On remarquera néanmoins que la dissymétrie des liaisons Ge-S (3 longues, 1 courte) observées dans les tétraèdres A, et celle des liaisons Mn-S (3 longues, 3 courtes) observées dans les octaèdres B(2), apparaît également dans Mn_2GeS_4.

2°) *Etude à 4,2 K*

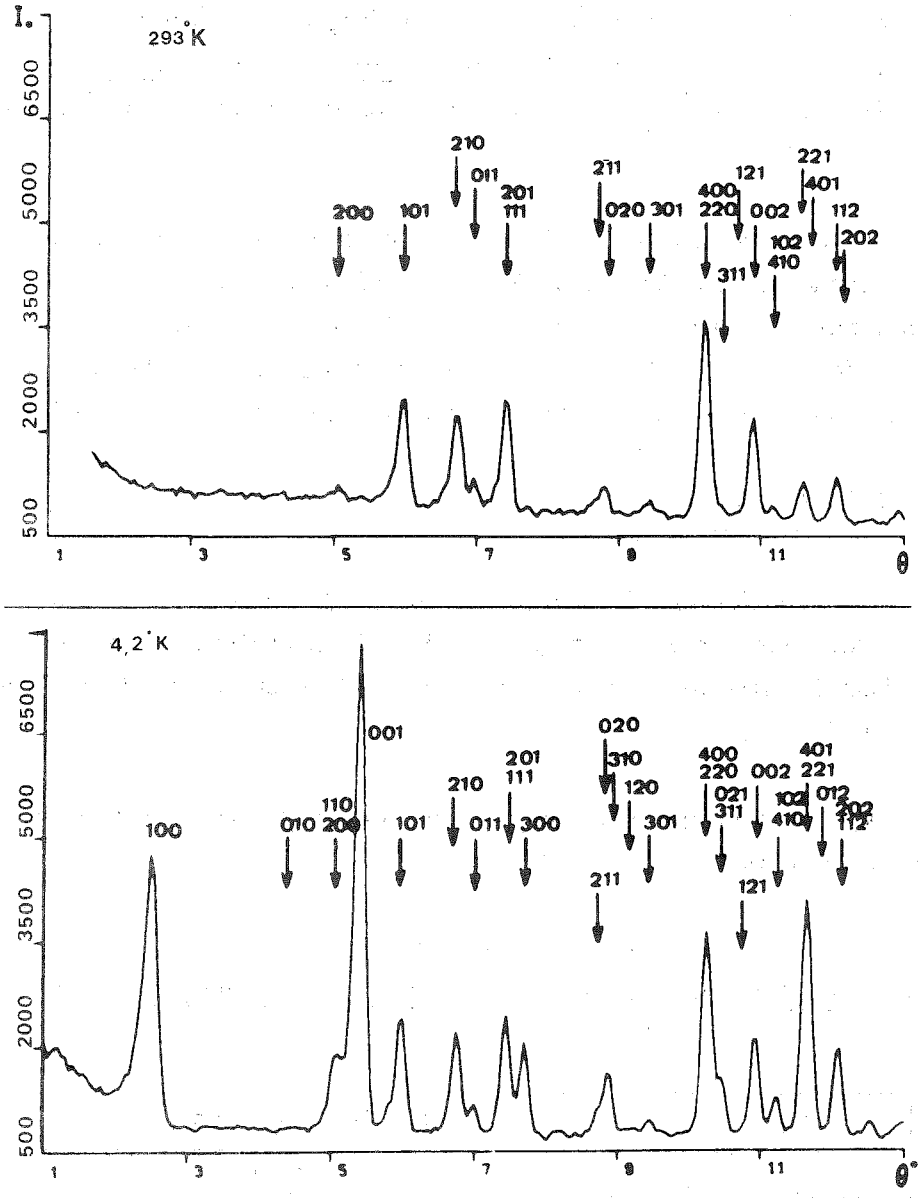
A la température de l'hélium liquide, de nouvelles raies dues à l'établissement d'un ordre antiferro-magnétique (noté a-f) apparaissent. Ces nouvelles réflexions s'indexent dans la maille chimique ; le vecteur de propagation du mode a-f observé, est donc : k = [0 0 0].

Dans tout ce qui suit, la numération des atomes de manganèse et de leurs spins sera la suivante : (tableau VI-5)

Tableau VI-5

Numération adoptée des positions 4a et 4c du groupe Pnma

Sites	Ordre des positions			
4a ou B(1)	0 0 0	$0\ \frac{1}{2}\ 0$	$\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$
Spins S	1	2	3	4
4c ou B(2)	$x\ \frac{1}{4}\ z$	$\bar{x}\ \frac{3}{4}\ \bar{z}$	$\frac{1}{2}+x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{2}-z$	$\frac{1}{2}-x\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{2}+z$
Spins S'	1	2	3	4



Figures VI-3 : Mn_2GeS_4 ; diagrammes de diffraction neutronique
(λ = 1,14 Å ; T = 293 et 4,2 K)

Si, pour des raisons de commodité, l'on considère que les paramètres de position de l'ion Mn^{2+} en 4c sont, en première approximation, $x = 1/4$ et $z = 1/2$, le facteur de structure magnétique d'une réflexion h k l s'écrit :

$$F_{hkl} = S_1 + S_2 \exp(ik\pi) + S_3 \exp(i(h + k + l)\pi) + S_4 \exp(i(h + l)\pi) + S'_1 \exp\left(i(h + k)\frac{\pi}{2} + il\pi\right) + S'_2 \exp\left(-i(h + k)\frac{\pi}{2} - il\pi\right) + S'_3 \exp\left(-i(h - k)\frac{\pi}{2}\right) + S'_4 \exp\left(i(h - k)\frac{\pi}{2}\right) \qquad \text{E.VI-1}$$

Pour les raies purement magnétiques observées, on a :

$k = 2n$ $\qquad$ $h + k = 2n + 1$

Ceci implique que l'arrangement observé sur les sites 4a est du type :

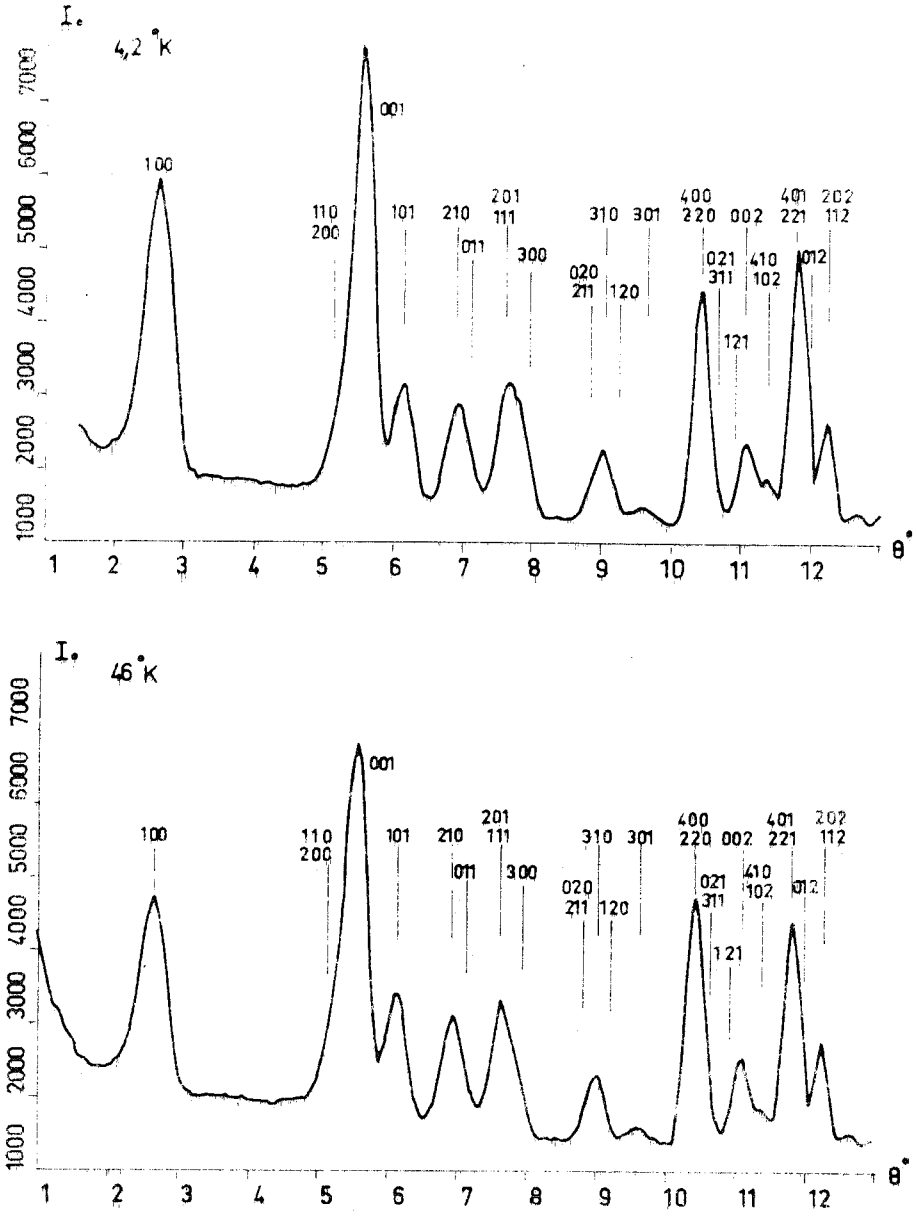
$$S_1 + S_2 - S_3 - S_4$$

c'est-à-dire du type C, si l'on se réfère aux notations de Bertaut (voir E.VI-4, paragraphe III). Le calcul des facteurs de structure des premières réflexions montre que l'ordre établi sur les sites 4c est également du type C, et que le couplage entre les deux modes est :

$$C - C' = S_1 + S_2 - S_3 - S_4 - S'_1 - S'_2 + S'_3 + S'_4$$

D'autre part, la présence des raies importantes 1 0 0 et 0 0 1, et l'absence de toute contribution magnétique aux réflexions 0 k 0 attestent que l'arrangement antiferromagnétique est disposé suivant Oy. La configuration observée $C_y - C'_y$ appartient à la représentation Γ_{1g} (voir paragraphe III, tableau VI-10). Selon cette représentation, une configuration de spins non colinéaire est autorisée sur les sites 4a ; le mode Az, bien que permis par la théorie des groupes, est exclu car la raie 0 1 0 est inexistante. Pour le mode Gx, on ne peut rien dire à priori ; son introduction dans l'affinement de la structure magnétique n'améliore pas de façon significative l'accord entre les intensités calculées et observées. L'arrangement antiferromagnétique observé à 4,2 K est collinéaire suivant Oy.

L'accord entre les intensités magnétiques observées et calculées avec le facteur de forme de Hastings et al. (1959) est satisfaisant (cf. tableau VI-6) ; le facteur de véracité R vaut : R = 0,06. Compte-tenu du facteur d'échelle déterminé à partir des réflexions purement nucléaires, la valeur du spin de Mn^{2+} observée sur cha-



Figures VI-4 : Mn_2GeS_4 ; diagrammes de diffraction des neutrons (λ = 1,15 Å ; T = 4,2 et 46 K)

cun des sites est :

$S = 2,33$ et $S' = 2,30$

La réduction moyenne du spin théorique est de 7,5 % ; elle est plus forte que dans les oxydes (3,3 % dans MnO) et du même ordre que celle observée dans MnS (9 %). Cette valeur correspond sensiblement à celle que laissait prévoir le rapport de contraction covalente R_V : 9 %, compte-tenu de l'imprécision des mesures (cf. figure V-5).

Tableau VI-6

Mn_2GeS_4 - Intensités magnétiques observées et calculées à 4,2 K après correction de Lorentz

h k l	I_o	I_c	h k l	I_o	I_c
1 0 0	31	37,5	1 2 0 3 0 1	5	5,9 0
0 1 0	0	0	2 2 0 4 0 0 0 2 1 3 1 1	0*	0 0 0 0
1 1 0 2 0 0 0 0 1	180*	21,7 0 171,5			
1 0 1	0	0	1 2 1 0 0 2	0	0 0
2 1 0 0 1 1	0	0 0	4 1 0 1 0 2	37	0 36,3
1 1 1 2 0 1 3 0 0	60	0 0,1 67,8	2 2 1 4 0 1 3 2 0 0 1 2	320	152,6 160,2 7,3 0
2 1 1 0 2 0 3 1 0	45	6,7 0 39,5	1 1 2 2 0 2	76	74,2 0,0

*Après élimination de la contribution magnétique de MnS-α

3°) Etude à 45 K

Le diagramme obtenu à 45 K n'est pas très différent de celui obtenu à 4,2 K (cf. figure VI-4) ; il n'y a donc pas eu de réarrangement à 14 K. L'ordre antiferromagnétique observé est encore du type :

$C_y - C'_y$

Un examen plus attentif montre que :

- les raies 3 1 0 et 1 1 2 dues à la contribution magnétique du mode C', seulement, n'ont pratiquement pas bougé.

- toutes les autres ont diminué ; en particulier les raies 1 0 0, 1 2 0, 1 0 2, 3 2 0 uniquement dues au mode C se sont réduites de 30 % environ ; autrement dit, l'ordre magnétique est statistiquement incomplet à cette température sur les sites 4a de Mn(1).

L'affinement de la structure magnétique à l'aide du programme de Wolfers (1970) confirme les remarques précédentes. L'arrangement a-f observé est colinéaire suivant Oy ; les modes Gx et Az autorisés par la théorie des groupes sont quasiment nuls (de l'ordre des incertitudes). Les moments magnétiques observés sont sur les sites 4c de Mn(2) très voisins de ceux observés à 4,2 K, et nettement plus faibles sur les sites 4a de Mn(1). Les spins correspondants sont respectivement :

$S' = 2,29$ $\qquad\qquad$ $S = 2,02$

Le tableau VI-7 permet de comparer les intensités calculées et observées à 45 K ; le facteur de véracité R = 0,06.

Tableau VI-7

Mn_2GeS_4 - Intensités magnétiques observées et calculées à 45 K après correction de Lorentz

h k l	I_o	I_c	h k l	I_o	I_c
1 0 0	23	26,1	1 2 0 3 0 1	6	4,7
0 1 0	0	0	2 2 0 4 0 0 0 2 1 3 1 1	6	0,2
1 1 0 2 0 0 0 0 1	158	161,2			
1 0 1	0	0,0	1 2 1 0 0 2 1 0 2 4 1 0	27	24,9
2 1 0 0 1 1	0	0,0			
1 1 1 2 0 1 3 0 0	48	56,1	2 2 1 4 0 1 3 2 0 0 1 2	251	247,6
2 1 1 0 2 0 3 1 0	43	40,4			
			1 1 2 2 0 2	67	66,3

PARTIE THEORIQUE

III - ANALYSE DES CONFIGURATIONS DE SPINS PAR LA METHODE MACROSCOPIQUE

1°) Principe

La méthode macroscopique ou analyse des représentations a été développée par Bertaut (1963) et (1968). Elle utilise le fait que l'hamiltonien H décrivant l'énergie magnétique doit être invariant sous les opérations du groupe $G_{(k)}$ associé au vecteur de propagation $\vec{k}$; et celà, toutes les fois qu'un hamiltonien d'ordre deux est suffisant pour traduire les interactions magnétiques. $G_{(k)}$ est un sous-groupe du groupe cristallographique G. Il est constitué des éléments de symétrie de G, qui conservent le vecteur k ; lorsque k = [0 0 0], $G_{(k)}$ coïncide avec G.

L'énergie magnétique d'un cristal ionique peut s'écrire :

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

où :

$A_{\alpha\beta}(R, R')$ est un tenseur d'ordre deux rendant compte des interactions isotropes et anisotropes.

$S_{\alpha}(R)$ est la composante α d'un spin localisé en R.

H est donc une fonction quadratique de combinaisons linéaires des spins. Pour que cet hamiltonien soit invariant sous les opérations du groupe $G_{(k)}$, les combinaisons linéaires de spins doivent appartenir à une même représentation irréductible du groupe. Elles constituent les composantes des vecteurs de base des représentations irréductibles de $G_{(k)}$.

La méthode macroscopique consiste donc :

1°) à dénombrer les représentations irréductibles du groupe et à préciser les caractères associés à chacune d'elle pour tous les éléments du groupe.

2°) à déterminer par la méthode de l'opérateur de projection, par exemple, les composantes des vecteurs de base qui se transforment selon chacune des représentations irréductibles.

2°) Application au groupe Pnma avec k = [0 0 0]

Le vecteur k est identiquement nul ; $G_{(k)}$ est donc le groupe Pnma lui-même. Les 8 éléments de symétrie du groupe sont :

$$e,\ \bar{1},\ 2_{1x},\ 2_{1y},\ 2_{1z},\ n_x,\ m_y,\ a_z.$$

En utilisant la notation de Koester (1953)*, les opérateurs de symétrie du groupe s'écrivent :

e			$(1\|0\ 0\ 0)$
$\bar{1}$	en	$(0\ 0\ 0)$	$(\bar{1}\|0\ 0\ 0)$
2_{1x}		$(x\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4})$	$(2_x\|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
2_{1y}		$(0\ y\ 0)$	$(2_y\|0\ \frac{1}{2}\ 0)$
2_{1z}		$(\frac{1}{4}\ 0\ z)$	$(2_z\|\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$
n_x		$(\frac{1}{4}\ y\ z)$	$(m\|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}) = (\bar{1}.2_x\|\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$
m_y		$(x\ \frac{1}{4}\ z)$	$(m\|0\ \frac{1}{2}\ 0) = (\bar{1}.2_y\|0\ \frac{1}{2}\ 0)$
a_z		$(x\ y\ \frac{1}{4})$	$(m\|\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}) = (\bar{1}.2_z\|\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$

Tous les éléments de symétrie peuvent être engendrés par 3 d'entre eux, $\bar{1}$, 2_{1x}, 2_{1z}, par exemple, auxquels on adjoint l'élément identité e. On vérifie en effet facilement que :

$$\bar{1}.2_{1x} = (\bar{1}|0\ 0\ 0).(2_x|\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}) = (\bar{1}.2_x|\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}) = n_x$$

$$\bar{1}.2_{1z} = (\bar{1}|0\ 0\ 0).(2_z|\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}) = (\bar{1}.2_z|\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}) = a_z$$

$$2_{1x}.2_{1z} = (2_x|\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}).(2_z|\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2}) = (2_y|1\ \tfrac{1}{2}\ 0) = 2_{1y}$$

$$\bar{1}.2_{1x}.2_{1z} = \bar{1}.2_{1y} = (\bar{1}|0\ 0\ 0).(2_y|0\ \tfrac{1}{2}\ 0) = (\bar{1}.2_y|0\ \tfrac{1}{2}\ 0) = m_y$$

*Un opérateur de symétrie est noté $(\alpha|\tau)$, α représente la rotation, τ la translation associée. Deux opérateurs se composent de la façon suivante :

$$(\alpha_1|\tau_1).(\alpha_2|\tau_2) = (\alpha_1\alpha_2|\alpha_1\tau_2 + \tau_1)$$

Ce groupe d'ordre 8 est abélien ; en effet :

$$(\bar{1})^2 = (\bar{1}|0\ 0\ 0)^2 = (1|0\ 0\ 0) = e$$
$$(2_{1x})^2 = (2_x|\tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2}\ \tfrac{1}{2})^2 = (1|1\ 0\ 0) = e$$
$$(2_{1z})^2 = (2_z|\tfrac{1}{2}\ 0\ \tfrac{1}{2})^2 = (1|0\ 0\ 1) = e$$

$$\bar{1}.2_{1x} = n_x = 2_{1x}.\bar{1}$$
$$\bar{1}.2_{1z} = a_z = 2_{1z}.\bar{1}$$
$$2_{1x}.2_{1z} = 2_{1y} = 2_{1z}.2_{1x}$$

Le groupe comporte donc 8 classes et 8 représentations irréductibles à une dimension.

Soient E, A, B, C, les matrices représentatives des 4 éléments générateurs, et 1, α, β, γ les caractères associés, la représentation générale Γ_m s'écrit (cf. tableau VI-8).

Tableau VI-8

Caractères de Pnma ; k = [0 0 0]

	e	$\bar{1}$	2_{1x}	2_{1z}	$\bar{1}.2_{1x}$	$\bar{1}.2_{1z}$	$2_{1x}.2_{1z}$	$\bar{1}.2_{1x}.2_{1z}$
matrices	E	A	B	C	AB	AC	BC	ABC
Γ_m	1	α	β	γ	$\alpha\beta$	$\alpha\gamma$	$\beta\gamma$	$\alpha\beta\gamma$

avec α, β, $\gamma = \pm 1$, ce qui compte-tenu des combinaisons donne bien 8 représentations distinctes.

La méthode de l'opérateur de projection permet d'obtenir les fonctions, ou vecteurs, de base correspondant à chaque représentation.

Soit un opérateur T agissant sur une fonction ψ quelconque, soit $t_{ij}^{(m)}$ l'élément ij de la matrice représentative de l'opérateur T dans la représentation irréductible Γ_m, on peut alors construire les combinaisons linéaires suivantes :

$$\psi_{ij}^{(m)} = \sum_{T} t_{ij}^{(m)*} . T\psi \qquad \text{E.VI-2}$$

Les fonctions $\psi_{ij}^{(m)}$ d'une même colonne (i variable, j constant) constituent un ensemble de fonctions de base pour le représentation Γ_m.

Dans notre cas, les représentations Γ_m sont toutes à une dimension ; les indices i et j sont donc inutiles et l'élément $t_{ij}^{(m)*}$ se réduit donc au complexe conjugué du caractère associé à T dans la représentation Γ_m.

Les fonctions $\psi = S_{1x}, S_{1y}, S_{1z}$ et $\psi' = S'_{1x}, S'_{1y}, S'_{1z}$ se transforment alors sous les opérateurs T du groupe Pnma, de la façon indiquée dans le tableau VI-9 ; (S_i et S'_i sont des vecteurs axiaux).

Tableau VI-9

Transformations des spins

$\psi^{(')}$ / T	Sites 4a			Sites 4c		
	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S'_{1x}	S'_{1y}	S'_{1z}
e	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S'_{1x}	S'_{1y}	S'_{1z}
$\bar{1}$	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S'_{2x}	S'_{2y}	S'_{2z}
2_{1x}	S_{3x}	$-S_{3y}$	$-S_{3z}$	S'_{3x}	$-S'_{3y}$	$-S'_{3z}$
2_{1z}	$-S_{4x}$	$-S_{4y}$	S_{4z}	$-S'_{4x}$	$-S'_{4y}$	S'_{4z}
$\bar{1}.2_{1x}$	S_{3x}	$-S_{3y}$	$-S_{3z}$	S'_{4x}	$-S'_{4y}$	$-S'_{4z}$
$\bar{1}.2_{1z}$	$-S_{4x}$	$-S_{4y}$	S_{4z}	$-S'_{3x}$	$-S'_{3y}$	S'_{3z}
$2_{1x}.2_{1z}$	$-S_{2x}$	S_{2y}	$-S_{2z}$	$-S'_{2x}$	S'_{2y}	$-S'_{2z}$
$\bar{1}.2_{1x}.2_{1z}$	$-S_{2x}$	S_{2y}	$-S_{2z}$	$-S'_{1x}$	S'_{1y}	$-S'_{1z}$

En appliquant la relation E.VI-2, on obtient maintenant les composantes des vecteurs de base de la représentation générale Γ_m :

$$\psi_{(x)}^{(m)} = (1+\alpha)(S_{1x} - \beta\gamma S_{2x} + \beta S_{3x} - \gamma S_{4x})$$
$$\psi_{(y)}^{(m)} = (1+\alpha)(S_{1y} + \beta\gamma S_{2y} - \beta S_{3y} - \gamma S_{4y})$$
$$\psi_{(y)}^{(m)} = (1+\alpha)(S_{1z} - \beta\gamma S_{2z} - \beta S_{3z} + \gamma S_{4z})$$

et : E.VI-3

$$\psi'^{(m)}_{(x)} = (1 - \alpha\beta\gamma)(S'_{1x} + \alpha S'_{2x} + \beta S'_{3x} - \gamma S'_{4x})$$

$$\psi'^{(m)}_{(y)} = (1 + \alpha\beta\gamma)(S'_{1y} + \alpha S'_{2y} - \beta S'_{3y} - \gamma S'_{4y})$$

$$\psi'^{(m)}_{(z)} = (1 - \alpha\beta\gamma)(S'_{1z} + \alpha S'_{2z} - \beta S'_{3z} + \gamma S'_{4z})$$

On remarque :

1°) que pour $\alpha = -1$, $\psi^{(m)}_{(x)} = \psi^{(m)}_{(y)} = \psi^{(m)}_{(z)} = 0$.

Autrement dit, les représentations impaires Γ_u, c'est-à-dire les représentations dont le caractère associé au centre de symétrie :

$$\chi(\bar{1}) = -1$$

sont exclues pour le site 4a ; les configurations de spins possibles appartiennent toutes aux représentations paires Γ_g.

2°) que pour $\alpha\beta\gamma = +1$, $\psi'^{(m)}_{(x)} = \psi'^{(m)}_{(z)} = 0$

Dans ce cas, seul un arrangement de spins colinéaire suivant Oy est possible sur le site 4c. Inversement :

pour $\alpha\beta\gamma = -1$, $\psi'^{(m)}_{(y)} = 0$

et les moments magnétiques doivent s'ordonner dans le plan (xOz).

On remarque, aussi, en combinant α, β, $\gamma = \pm 1$, que la base des représentations irréductibles est constituée par des fonctions ψ et ψ' telles que :

$$\psi = \begin{cases} F = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 \\ G = S_1 - S_2 + S_3 - S_4 \\ C = S_1 + S_2 - S_3 - S_4 \\ A = S_1 - S_2 - S_3 + S_4 \end{cases}$$

et E.VI-4

$$\psi' = \begin{cases} F' = S'_1 + S'_2 + S'_3 + S'_4 \\ G' = S'_1 - S'_2 + S'_3 - S'_4 \\ C' = S'_1 + S'_2 - S'_3 - S'_4 \\ A' = S'_1 - S'_2 - S'_3 + S'_4 \end{cases}$$

Le tableau VI-10 rassemble les caractères des éléments générateurs et les composantes des vecteurs de base appartenant à chacune des 8 représentations irréductibles ; les caractères + 1 et - 1 sont notés + et -.

Tableau VI-10

Représentations irréductibles ; groupe Pnma, $\vec{k}$ = [0 0 0]

a) vecteurs axiaux b) vecteurs polaires

Γ	$\bar{1}$	2_{1x}	2_{1z}	a) 4a			a) 4c			b) 4a			b) 4c		
Γ_{1g}	+	+	+	G_x	C_y	A_z	.	C'_y	.	.	.	.	G'_x	.	A'_z
Γ_{2g}	+	-	+	C_x	G_y	F_z	C'_x	.	F'_z	.	.	.	.	G'_y	.
Γ_{3g}	+	+	-	F_x	A_y	C_z	F'_x	.	C'_z	.	.	.	.	A'_y	.
Γ_{4g}	+	-	-	A_x	F_y	G_z	.	F'_y	.	.	.	.	A'_x	.	G'_z
Γ_{1u}	-	+	+	.	.	.	G'_x	.	A'_z	G_x	C_y	A_z	.	C'_y	.
Γ_{2u}	-	-	+	.	.	.	.	G'_y	.	C_x	G_y	F_z	C'_x	.	F'_z
Γ_{3u}	-	+	-	.	.	.	.	A'_y	.	F_x	A_y	C_z	F'_x	.	C'_z
Γ_{4u}	-	-	-	.	.	.	A'_x	.	G'_z	A_x	F_y	G_z	.	F'_y	.

3°) Couplage Magnéto-électrique

Certains composés de structure olivine, tels que les phosphates PO_4LiM_e (M_e = Mn, Fe, Co, Ni), (Mercier, 1969), sont des corps magnéto-électriques ; il était intéressant de regarder si, compte-tenu des éléments de symétrie des groupes magnétiques et cristallographiques, Mn_2GeS_4 pouvait posséder de telles propriétés.

Pour qu'un solide puisse être magnéto-électrique (noté m-e), il faut, si l'on se limite aux termes d'ordre deux, que l'hamiltonien caractéristique de l'effet m-e de forme générale k.E.H., où E et H désignent les champs internes électrique et magnétique, reste invariant sous l'action des opérateurs de symétrie magnétique et électrique.

La configuration de spin observée appartient à la représentation identité Γ_{1g} (+++) ; le groupe magnétique de Shubnikov de la structure est donc le groupe cristallographique lui-même Pnma. Le groupe électrique est également le groupe cristallo-

graphique. En effet, les moments électriques dipolaires $\vec{e}_i$ et $\vec{e}'_i$ (i = 1, 2, 3, 4) attachés aux sites 4a et 4c des ions métalliques se transforment suivant les opérateurs cristallographiques.

$\vec{S}_i$ et $\vec{S}'_i$ étaient des vecteurs axiaux, $\vec{e}_i$ et $\vec{e}'_i$ sont des vecteurs polaires. Les fonctions $\psi = e_{1\tau}$ et $\psi' = e'_{1\tau}$ (τ = x, y, z) se transforment sous les opérateurs 2_{1x} et 2_{1z} de la même façon que les fonctions composantes de spin $\psi = S_{1\tau}$ et $\psi' = S'_{1\tau}$. Sous l'opérateur $\bar{1}$, ψ et ψ' se transforment comme - ψ et - ψ'. Les composantes des vecteurs de base de la représentation générale Γ_m : $\psi^{(m)}_{(\tau)}$ se déduisent donc facilement des composantes $\psi^{(m)}_{(\tau)}$ en changeant le caractère de l'élément $\bar{1}$: α en - α. La base des représentations irréductibles est donc constituée par des vecteurs F, G, C, A et F', G', C', A' analogues aux précédents.

$$F = e_1 + e_2 + e_3 + e_4 \quad \text{etc...}$$

Le tableau des représentations irréductibles des modes électriques se déduit de celui des modes magnétiques en échangeant les représentations Γ_{ig} et Γ_{iu} (i = 1, 2, 3, 4).

Comme on le constate dans le tableau VI-10, les modes F ferroélectriques et ferromagnétiques n'appartiennent pas à la même représentation, leur couplage est donc interdit, et Mn_2GeS_4 ne peut donner lieu à un effet magnéto-électrique de premier ordre.

IV - INTERACTIONS MAGNETIQUES - DISCUSSION

1°) Interactions d'échange isotrope

La structure cristalline de Mn_2GeS_4 peut être décrite en première approximation comme une succession alternée suivant Oz de feuillets contenant les anions et de feuillets contenant les cations. Ces plans sont régulièrement espacés de C/4 et parallèles au plan de base xOy, (cf. figure VI-5). Deux plans d'atomes de manganèse sont donc distants de C/2.

Tous les cations Mn^{2+} d'un même feuillet sont situés dans des octaèdres se partageant plusieurs arêtes, les interactions d'échange isotrope sont du type super-échange à angle droit comme le montre le tableau VI-11 ; les intégrales d'échange correspondantes sont en principe faibles, négatives ou positives. Les atomes de manganèse

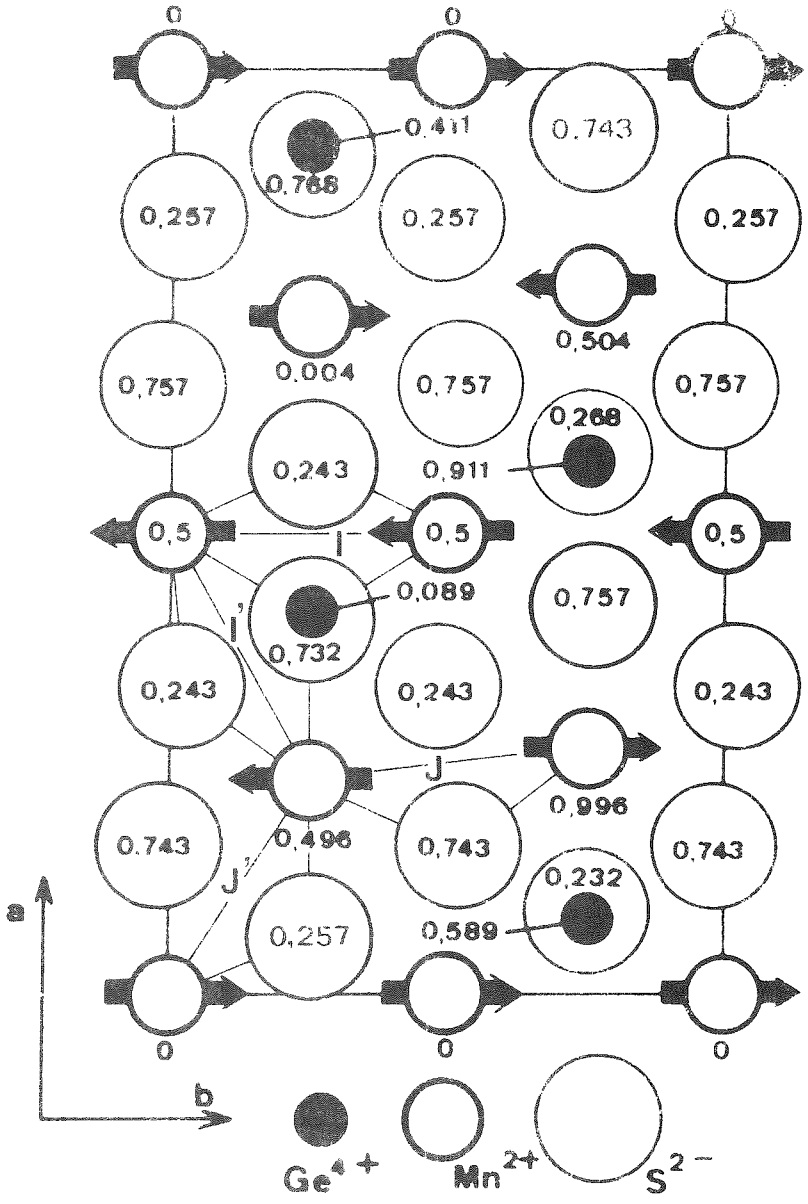


Figure VI-5 : Mn_2GeS_4 ; structure cristalline et structure magnétique projetée sur le plan xOy

situés dans deux feuillets consécutifs appartiennent à des octaèdres qui ne possèdent en commun qu'un seul sommet ; les interactions isotropes sont du type super-échange à angle obtu ; les intégrales d'échange correspondantes sont donc relativement fortes et négatives. De telles interactions conduisent naturellement à la structure antiferromagnétique en feuillets alternés qui est observée.

Tableau VI-11

Mn_2GeS_4 - Intégrales d'échange isotrope

Superéchange	Distance (Å)	Angle (°)	Intégrale
Mn(2)-S(1)-Mn(2)	4,83	137,0	J
Mn(2)-S(3)-Mn(1)	4,54	126,1	J'
Mn(2)-S(1)-Mn(1)	4,56	120,2	J'' ≃ J'
Mn(1)-S(2)-Mn(1)	3,72	90,3	I
Mn(1)-S(3)-Mn(1)	3,72	93,1	I
Mn(1)-S(1)-Mn(2)	3,97	94,8	I'
Mn(1)-S(2)-Mn(2)	3,97	96,3	I'

La méthode du champ moléculaire permet d'apprécier l'ordre de grandeur du rapport de l'interaction moyenne à l'intérieur d'un feuillet, à celle s'exerçant entre deux feuillets consécutifs. Nous avons 4 sous-réseaux dont les aimantations sont :

$M_{1\uparrow}$ et $M_{1\downarrow}$ pour Mn(1) $\qquad$ $M_{2\uparrow}$ et $M_{2\downarrow}$ pour Mn(2)

En se référant au tableau VI-11, on peut écrire :

$$M_{1\uparrow} = \frac{C}{T}(H + 4IM_{1\uparrow} + 4I'M_{2\uparrow} + 4J'M_{2\downarrow})$$
$$M_{1\downarrow} = \frac{C}{T}(H + 4IM_{1\downarrow} + 4I'M_{2\downarrow} + 4J'M_{2\uparrow})$$
$$M_{2\uparrow} = \frac{C}{T}(H + 4I'M_{1\uparrow} + 4J'M_{1\downarrow} + 4JM_{2\downarrow})$$
$$M_{2\downarrow} = \frac{C}{T}(H + 4I'M_{1\downarrow} + 4J'M_{1\uparrow} + 4JM_{2\uparrow})$$

où C est la constante de Curie atomique. La résolution du système conduit aux résultats suivants :

$$\theta_p = -2C\,(I + 2I' + J + 2J')$$

$$T_N = -2C\,(J - I + \sqrt{(I + J)^2 + (2J' - 2I')^2} \qquad \text{E.VI-5}$$

En première approximation, on peut admettre que :

$J = J'$ et $I = I'$. L'équation :

$$\frac{T_N}{\theta_p} = \frac{J - I + \sqrt{5I^2 - 6IJ + 5J^2}}{3(I + J)} = 0{,}4$$

est vérifiée pour $\frac{I}{J} = 0{,}7$. Le système E.VI-5 a pour solution :

$J \sim J' \sim -5{,}0$ et $I \sim I' \sim -3{,}5$

Les quantités I, I', J, J' calculées ci-dessus sont analogues aux coefficients réduits de champ moléculaire définis par Néel (1948). Si l'on exprime les intégrales d'échange selon les conventions (généralement adoptées) définies par Smart (1963), $\mathcal{J}$ se déduit de J par la relation :

$$\mathcal{J} = \frac{N\,g^2\,\mu_B^2}{2k}\,J$$

$$= 0{,}752\,J$$

On obtient alors :

$\mathcal{J} \sim \mathcal{J}' = 3{,}8$ K $\qquad\qquad$ $\mathcal{I} \sim \mathcal{I}' = -2{,}6$ K

Cependant, si l'on se réfère à la structure magnétique de Mn_2GeS_4 observée à 45 K, il est vraisemblable qu'à la température T_1, seuls les cations Mn(2) s'ordonnent antiferromagnétiquement ; les cations Mn(1), quant à eux, ne s'ordonnent que partiellement et progressivement dans le champ induit par les cations Mn(2), au fur et à mesure que T diminue. Ce n'est qu'au deuxième point d'ordre que les cations du premier site s'ordonnent complètement.

Autrement dit, à T_1 K, les aimantations $M_{1\uparrow}$ et $M_{1\downarrow}$ sont quasiment nulles, et le champ moléculaire local régnant aux sites 4a est très faible :

$$4IM_{1\uparrow} + 4I'M_{2\uparrow} + 4J'M_{2\downarrow} \sim 0$$

Ceci implique : I' ∿ J' et I faible. Posons par exemple :

$J \sim J'$ $\qquad$ $I' \sim 0{,}9\ J'$ $\qquad$ $I = ?$

Le système E.VI-5 est alors vérifié pour : $\frac{I}{J} = 0{,}2$ ou $- 0{,}8$. On constate donc que I est effectivement faible et négatif, ou du même ordre que I', mais positif. Il existe deux solutions possibles :

1°) $J \sim J' = - 3{,}6$ K $\qquad$ $I' = - 2{,}7$ K $\qquad$ $I = - 0{,}8$ K

2°) $J \sim J' = - 4{,}7$ K $\qquad$ $I' = - 4{,}2$ K $\qquad$ $I = 3{,}8$ K

La première est la plus vraisemblable.

2°) *Interactions anisotropes*

Mn^{2+} est un cation S, l'anisotropie de champ cristallin est donc négligeable. Le couplage dipole-dipole entre les moments magnétiques est alors dans le cas d'un cristal non cubique, la cause principale de l'anisotropie. L'expression du potentiel d'interaction entre deux moments magnétiques $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ situés en $\vec{r}_i$ et $\vec{r}_j$ est donnée par :

$$V_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \frac{(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ij})(\vec{S}_j \cdot \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^2}\right) \qquad \text{E.VI-6}$$

où : $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$.

Pour un ensemble de moments ordonnés $\vec{S}_j$, la somme $\frac{1}{N} \sum_j V_{ij}$ converge en général vers une limite si la sommation est faite sur un nombre d'atomes suffisant ; cette limite est l'énergie dipolaire, rapportée à un atome, de l'arrangement des moments considérés. En projetant l'expression précédente sur les trois axes x, y, z, on peut construire le tenseur des interactions dipolaires T, qui lui est indépendant de la configuration et de la valeur des moments magnétiques. Son terme général :

$$T_{\alpha\beta}\ (i, j) = \sum_j \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\delta\alpha\beta - \frac{\alpha_{ij}\ \beta_{ij}}{r_{ij}^2}\right) \qquad \text{E.VI-7}$$

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

$\delta\alpha\beta = 1$ si $\alpha = \beta$, 0 si $\alpha \neq \beta$

$\alpha_{ij} = \alpha_i - \alpha_j$

représente la composante $T_{\alpha\beta}$ du tenseur T(i,j) décrivant les interactions dipolaires entre l'atome n° i de la première maille pris comme origine, et l'atome n° j considéré successivement dans toutes les mailles situées à l'intérieur de la sphère limite de sommation.

$$T_{\alpha\beta}(i,j) = T_{\alpha\beta}(j,i)$$

T est donc symétrique

$$T_{\alpha\beta}(i,j) = T_{\beta\alpha}(i,j)$$

T(i,j) est lui-même symétrique.

L'énergie dipolaire d'un arrangement S de moments magnétiques, rapportée à une môle est alors donnée par :

$$W = \frac{kg^2}{Z} \cdot \langle S|T|S\rangle \qquad \text{E.VI-8}$$

où

k = constante = $5,177.10^7$ erg/μ_B^2

g = facteur de Landé

Z = nombre de môles par maille

$|S|$ = un vecteur colonne constitué des composantes $S_{\alpha j}$ des spins de tous les atomes j de la maille.

A l'aide d'un programme Algol, nous avons calculé, après avoir vérifié la convergence de chaque série, les termes du tenseur T en sommant les interactions de tous les cations Mn^{2+} compris dans une sphère de 50 Å de rayon. L'énergie dipolaire des configurations de spins :

$$C_\alpha - C'_\alpha$$

avec $\alpha = x, y, z$

a été ensuite calculée à l'ordinateur suivant les 3 directions de l'espace. On obtient, exprimé en erg/ion gramme Mn^{2+} :

$$W(x) = 1,0.10^7$$
$$W(y) = -9,1.10^7$$
$$W(z) = 8,1.10^7$$

ce qui vérifie bien la relation W(x) + W(y) + W(z) = 0. Le couplage dipolaire favorise de beaucoup la direction Oy ; c'est effectivement la direction de l'antiferromagnétisme observé.

Rapporté à un ion vrai, et divisé par S(S + 1) de façon à être comparable aux intégrales d'échange isotrope définies par Smart : W(y) = - 0,14 K.

3°) Conclusion

L'étude précédente permet d'expliquer qualitativement le comportement de Mn_2GeS_4 avec la température. A 83 K les atomes Mn(2) des sites 4c s'ordonnent antiferromagnétiquement ; le super-échange Mn(2)-S-Mn(2), dont l'angle est le plus ouvert, est certainement l'échange magnétique le plus fort, et sa présence suffit à ordonner antiferromagnétiquement les chaînes de cations Mn(2) suivant Oy. Le champ magnétique local $\vec{h}$ créé aux centres de symétrie qu'occupent les atomes Mn(1) :

$$\vec{h} = 4(I'M_{2\uparrow} + J'M_{2\downarrow}) \qquad E.VI-9$$

n'est pas nul puisque $I' \neq J'$. Il en résulte un ordre induit des cations Mn(1) qui croît avec l'abaissement de la température. A 45 K, 75 % environ de ces derniers sont ordonnés ; à 14 K les atomes Mn(1) s'ordonnent complètement sans réarrangement de la structure. Le comportement anormal de la susceptibilité inverse entre T_1 et T_2 est donc dû à la superposition de l'antiferromagnétisme des cations ordonnés et du paramagnétisme des cations restant.

La structure magnétique observée est compatible avec les valeurs moyennes des intégrales d'échange isotrope, établies par la méthode du champ moléculaire. L'anisotropie est d'origine dipolaire.

REFERENCES DU CHAPITRE VI

BERTAUT E.F., (1963) - Treatise on Magnetism, VOl. III, 150 ; Rado and Suhl, Academic Press, New-York

BERTAUT E.F., (1968) - Acta Cryst., A 24, 217

HARDY A., PEREZ G., SERMENT J., (1965) - Bull. Soc. Chim. France, 8, 2638

HASTINGS J.M., ELLIOT N., CORLISS L.M., (1959) - Phys. Rev., 115, 13

KOESTER G.F., (1953) - Sol. State Phys., 5, 173

MERCIER M., (1969) - Thèse d'Etat - Grenoble

NEEL L., (1948) - Ann. Phys., 3, 137

SANTORO R.P., NEWNHAM R.E., NOMURA S., (1966) - J. Phys. Chem. Solids, 27, 655

SHUBNIKOV A.V. et BELOV, (1964) - Colored Symmetry, Pergamon Press, London

SMART J.S., (1963) - Treatise on Magnetism, Vol. III, 63 ; Rado and Suhl, Academic Press, New-York

VINCENT H., TRAN QUI D., BERTAUT E.F., VU VAN QUI, (1969) - Solid State Comm., 7, 641

WOLFERS P., (1970) - Thèse de 3e cycle, Grenoble

CHAPITRE VII

ETUDE MAGNETIQUE DE Fe_2SiS_4 ET Fe_2GeS_4 DILATOMETRIE ET STRUCTURES MAGNETIQUES DE Fe_2GeS_4 A 85 ET 4,2 K

I - ETUDE MAGNETIQUE DES ORTHOTHIO-SILICATE ET GERMANATE DE FER

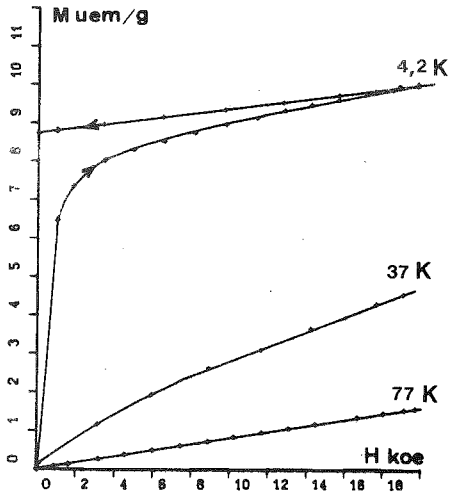
Les comportements des deux composés sont très voisins.

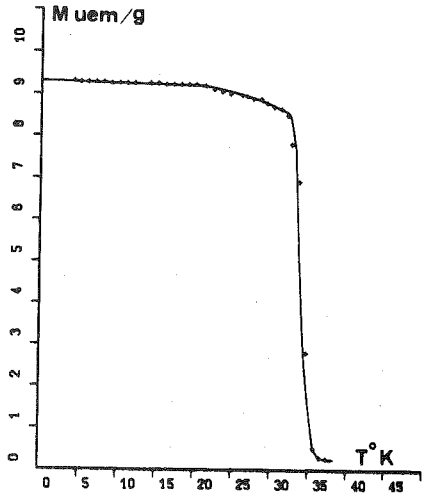
A 4,2 K, Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4, après saturation dans un champ de 20 kOe, présentent en champ nul une aimantation rémanente de 9,3 et de 3,4 u.e.m./g respectivement, (voir figure VII-1, figure VII-2). Cette aimantation reste relativement stable lorsque la température s'élève, dans le cas de Fe_2SiS_4 surtout, puis chute brutalement dans un domaine de 2 à 3 degrés, et disparaît à T_2 = 33 ± 1 K, et 69 ± 1 K respectivement ; cette transition brutale paraît être du premier ordre.

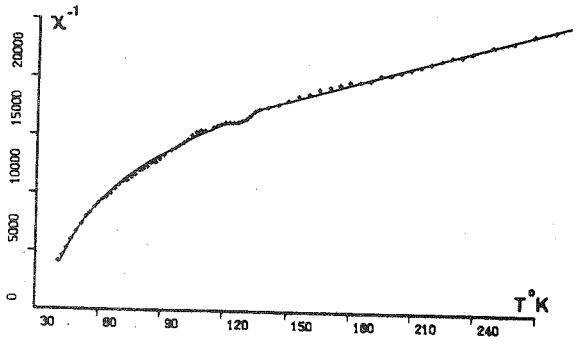
L'étude de la susceptibilité inverse à champ constant (16 kOe) en fonction de la température, révèle un deuxième point de transition à T_1 = 127 ± 5 K et 146 ± 5 K pour Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4 respectivement. On peut en effet distinguer à ces températures T_1 une anomalie partageant en deux régions distinctes les courbes de susceptibilité (cf. figure VII-1 et figure VII-2).

Tout d'abord, entre T_2 et T_1 une partie d'allure hyperbolique analogue au paramagnétisme d'un ferrimagnétique ; puis un léger minimun T_1 auquel succède une partie bien linéaire jusqu'à 300 K. Cette deuxième partie n'évoque pas le comportement asymptotique d'un composé ferrimagnétique, mais plutôt celui d'un antiferromagnétique dont la remontée de la susceptibilité inverse, après son minimum, serait masquée par un phénomène plus complexe.

Comme le montre les courbes d'aimantation en fonction du champ à différen-

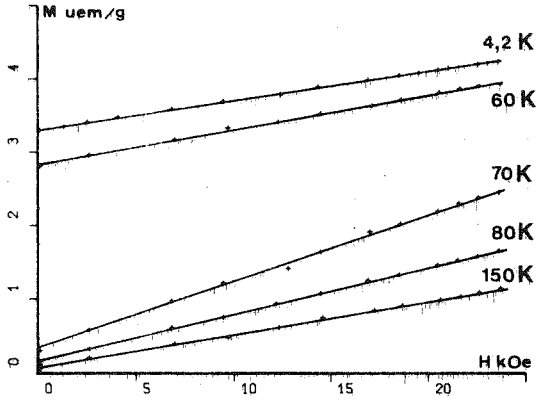


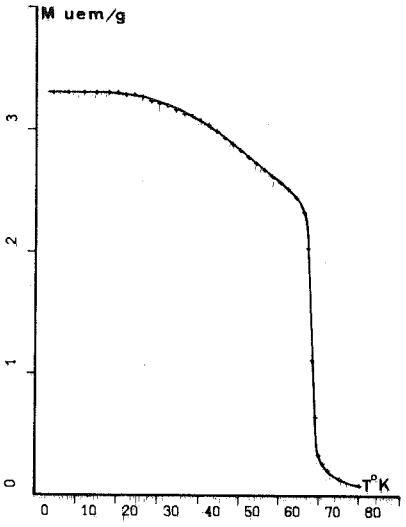


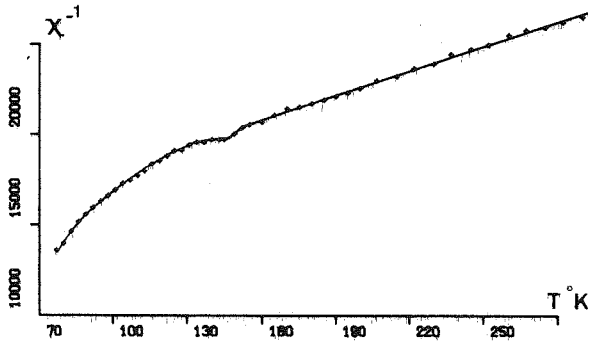


Figures VII-1 : Fe_2SiS_4 ; mesures magnétiques

a) courbes d'aimantation b) aimantation spontanée c) susceptibilité inverse







Figures VII-2 : Fe_2GeS_4 ; mesures magnétiques

a) courbes d'aimantation b) aimantation spontanée c) susceptibilité inverse

tes températures, aucune saturation de l'aimantation n'est observée ; cette dernière croît linéairement avec le champ quelle que soit la température ; d'autre part, ces composés ne présentent aucun comportement métamagnétique dans les champs utilisés (inférieurs à 25 kOe).

A ce stade de notre étude, nous pouvons avancer l'hypothèse suivante : Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4 sont paramagnétiques au-dessus de T_1 ; à cette température, ces composés deviennent antiferromagnétiques. A la température T_2 s'établit un autre arrangement, ce nouveau type d'ordre est nécessairement complexe ; en effet, l'apparition d'une aimantation spontanée d'une part, la non saturation et l'accroissement linéaire de l'aimantation en fonction du champ d'autre part, ne peuvent s'expliquer, compte-tenu de la structure cristalline établie, que par une superposition de deux modes, l'un antiferro- et l'autre ferro- ou plus vraisemblablement ferri-magnétique.

Les constantes de Curie atomiques correspondent, aux incertitudes de mesure près, à la constante théorique du fer Fe^{2+} : C = 3,0.

Les températures du paramagnétisme de Curie θ_p, et tous les autres résultats sont consignés dans le tableau VII-1.

Tableau VII-1
Caractéristiques magnétiques

	$C_{atomique}$	$\mu_{eff.}$ (μ_B)	θ_p (K)	$T_N = T_1$ (K)	T_2 (K)	T_N/θ_p	T_2/θ_p
Fe_2SiS_4	2,8 ± 0,3	4,7 ± 0,2	217 ± 20	127 ± 5	33 ± 1	0,58(8)	0,15(2)
Fe_2GeS_4	3,3 ± 0,3	5,1 ± 0,2	304 ± 20	146 ± 5	69 ± 1	0,48(5)	0,22(2)
S. (1966) Fe_2SiO_4	4,5 ± 0,3	6,03 ± 0,2	126 ± 15	65 ± 2	23 ± 2	0,52(8)	0,18(2)

Les caractéristiques magnétiques de Fe_2SiO_4 établies par Santoro et al. (1966) figurent également dans le tableau VII-1 à titre de comparaison.

II - STRUCTURES MAGNETIQUES A BASSES TEMPERATURES DE Fe_2GeS_4 (Vincent et Bertaut, 1973)

Les diagrammes de poudre obtenus à basse température, en utilisant la

diffraction d'un faisceau de neutrons de grande longueur d'onde (λ = 2,002 Å), confirment les résultats tirés de l'étude magnétique précédente et permettent de préciser les arrangements de spins observés à T_1 et T_2 K.

1°) Etude à 85 K

A cette température, de nouvelles raies dues à l'établissement d'un ordre antiferromagnétique, qu'on notera a-f(1), apparaissent, (voir figure VII-3). Ces nouvelles réflexions s'indexent dans la maille chimique ; le vecteur de propagation du mode a-f(1) est donc k = [0 0 0]. Le spectre de raies observé est analogue, tant du point de vue des indices h k l que des intensités, à celui de Mn_2GeS_4, enregistré à 45 K. L'arrangement magnétique est donc du type C-C', disposé parallèlement à Oy. Cette configuration de spins appartient à la représentation $\Gamma_{1g}(+++)$ des représentations irréductibles du groupe P n m a ; cf. tableau VI-10, page 136.

Le calcul des intensités magnétiques confirme le modèle proposé. L'accord entre les intensités observées et calculées est encore amélioré, en introduisant un mode G_x faible, autorisé par la théorie des groupes sur les sites 4a ; ce dernier cependant n'est pas significatif, compte-tenu des incertitudes de mesure.

En supposant le moment orbital des cations Fe^{2+} bloqué, c'est-à-dire avec g = 2, la description de la structure magnétique observée à 85 K est alors la suivante :

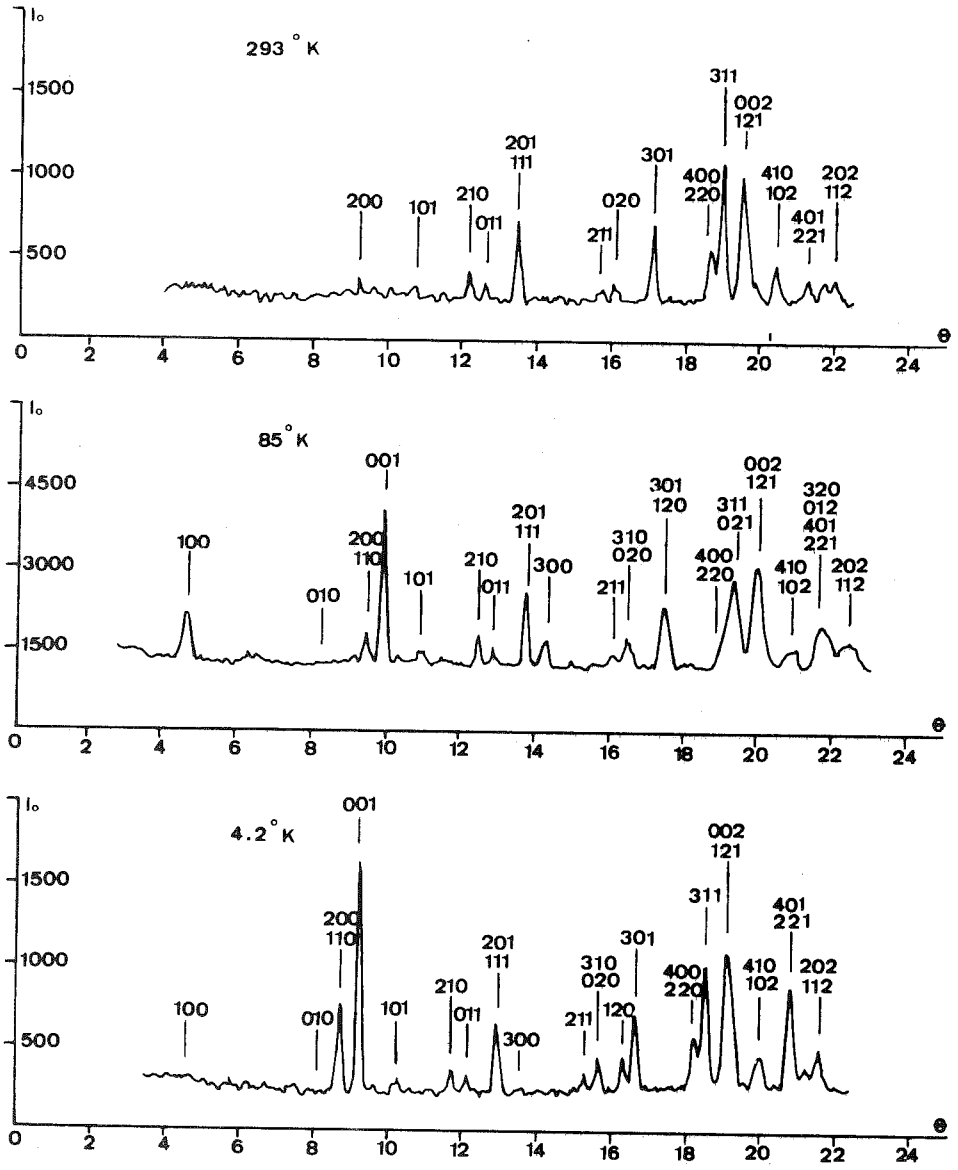
Site 4a Fe(1)

$G_x + C_y$ avec $S_x = 0,09$ $S_y = 0,98$

Site 4c Fe(2)

$- C'_y$ avec $S'_y = 1,57$

Les valeurs des spins sont faibles, en particulier sur les sites 4a. Probablement observe-t-on le même phénomène que pour Mn_2GeS_4. A la température T_1 = 146 K, les cations Fe(2) s'ordonnent magnétiquement, et leur champ induit un ordre partiel sur les cations Fe(1) dont 65 % sont statistiquement ordonnés à 85 K. La réduction de spin voisine de 21 % observée sur les sites 4c des cations Fe(2) est principalement due à la covalence des liaisons Fe-S. Nous avons montré, en effet, au chapitre V que le rapport de contraction covalente, R_v = 0,92 correspond à un pourcentage de covalence de 17 % ; le déplacement isomérique Mössbauer de ce composé (δ = 0,98 mm/s) correspond également à un taux de covalence de 18 % selon l'échelle de Walker ; cf. chapitre suivant. Le tableau VII-2a compare les intensités observées et calculées ; le facteur de



Figures VII-3 : Fe_2GeS_4 ; diagrammes de diffraction des neutrons (λ = 2,00 Å ; T = 293, 85 et 4,2 K)

véracité R = 0,07.

2°) *Etude à 4,2 K*

A la température de l'hélium liquide, le diagramme de poudre n'est pas très différent, à première vue, de celui obtenu à 85 K. La différence la plus flagrante est la disparition des réflexions magnétiques h 0 0 avec h impair (cf. figure VII-3). Il résulte de ces deux observations que le mode principal est un couplage antiferromagnétique du type

C - C'

dirigé suivant Ox. Cette configuration appartient à la représentation $\Gamma_{2g}(-++)$ du tableau VI-10 ; le groupe magnétique de Shubnikov est donc maintenant P n' m a. Cette représentation autorise également un arrangement ferromagnétique suivant Oz sur les sites 4c, et sur les sites 4a un arrangement ferro- et antiferromagnétique de type G, respectivement suivant les axes Oz et Oy. L'existence d'une aimantation spontanée prouve que les modes F_z et F'_z existent effectivement. La contribution magnétique apparente des raies 2 0 0 et 0 2 0 d'une part, et l'absence de toute contribution aux raies 2 2 0, 4 0 0 et 0 2 2, d'autre part, démontrent que le couplage de ces modes est du type ferri- et non ferro-magnétique, soit $F_z - F'_z$. La présence de tous ces modes ne peut expliquer cependant les intensités magnétiques des réflexions 2 1 1 et 3 1 0 dont la relative importance nécessite l'existence d'un mode G_y sur les sites 4a. L'affinement de la structure magnétique proposée confirme totalement ces déductions (R = 0,06). Il conduit à la description suivante, notée a-f(2) + f(2) :

Site 4a Fe(1)
$C_x + G_y + F_z$ avec $m_x = 3{,}89\ \mu_B$, $m_y = 0{,}96\ \mu_B$ et $m_z = 0{,}46\ \mu_B$

Site 4c Fe(2)
$-C'_x - F'_z$ avec $m'_x = 3{,}52\ \mu_B$ et $m'_z = 0{,}78\ \mu_B$

ce qui correspond à des moments magnétiques de modules :

$m = 4{,}03\ \mu_B$ et $m' = 3{,}60\ \mu_B$

Si l'on tient compte des phénomènes de covalence entraînant une réduction des moments magnétiques de l'ordre de 20 %, les moments corrigés seraient respectivement de l'ordre de :

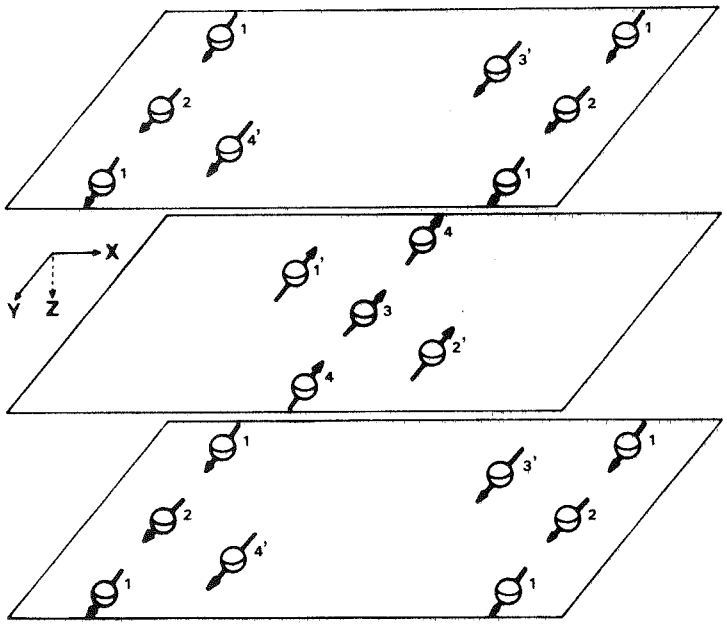


Figure VII-4 : Fe_2GeS_4 ; structure magnétique observée à 85 K
(les sites 4c sont primés)

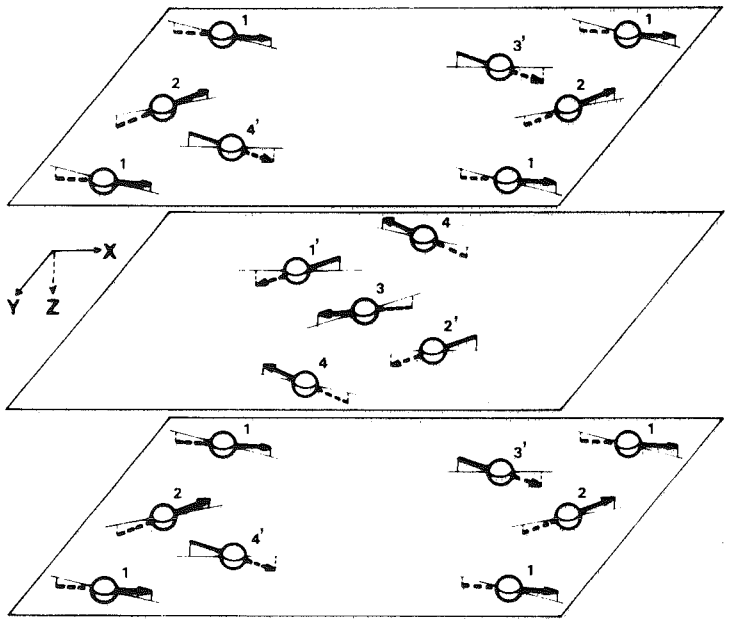


Figure VII-5 : Fe_2GeS_4 ; structure magnétique observée à 4,2 K

$m = 5,0\ \mu_B$ et $m' = 4,5\ \mu_B$

ce qui implique une contribution magnétique orbitale de Fe^{2+}. *Il est donc vraisemblable que la seconde transition magnétique intervenant à T_2 = 69 K a permis un déblocage des moments orbitaux et l'apparition d'un couplage spin orbite. Si cette deuxième transition est effectivement du premier ordre, le phénomène n'est pas surprenant.* Ce dernier point et la modification de l'anisotropie qui en résulte sont examinés plus en détail dans le paragraphe concernant les interactions magnétiques.

Le tableau VII-2b regroupe les intensités observées et calculées correspondantes, et les figures VII-4 et VII-5 illustrent les structures magnétiques observées à 85 et 4,2 K.

Tableau VII-2

Fe_2GeS_4 - Intensités magnétiques observées et calculées après correction de Lorentz

a) 85 K

h k l	I_o	I_c
1 0 0	5,5	6,0
0 1 0	0	0
1 1 0	6,6	7,3
2 0 0		0,0
0 0 1	51,7	49,5
1 0 1	0	0,3
2 1 0	0	0
0 1 1	0	0,1
1 1 1	2,1	0,0
2 0 1		3,4
3 0 0	15,0	14,6
2 1 1	1,0	2,7
0 2 0	19,6	0,0
3 1 0		20,1
1 2 0	2,0	1,2
3 0 1		0,2
2 2 0	1,0	0,0
4 0 0		0,0
0 2 1		0,8
3 1 1		0,0
1 2 1	0	0,1
0 0 2		0,0

b) 4,2 K

h k l	I_o	I_c
1 0 0	0	0
0 1 0	0	0
1 1 0	31,7	25,9
2 0 0		3,0
0 0 1	103,0	107,0
1 0 1	1	1
2 1 0	0	0,1
0 1 1	1	2,1
1 1 1	1	2,0
2 0 1		0,6
3 0 0	0	0
2 1 1	6,2	8,2
0 2 0	23,1	2,2
3 1 0		18,3
1 2 0	50,2	48,7
3 0 1	1	0,5
2 2 0	1	0,5
4 0 0		0,1
0 2 1		0,4
3 1 1		2,6
1 2 1	1	0,8
0 0 2		0
1 0 2	21,9	27,0
4 1 0		0,2
2 2 1	228,9	193,5
4 0 1		24,0
0 1 2		0,8
3 2 0		9,4
1 1 2	47,3	49,7
2 0 2		0,3

III - ETUDE DILATOMETRIQUE A BASSE TEMPERATURE DE Fe_2GeS_4

La température de Néel du premier arrangement antiferromagnétique T_1 était peu visible sur les courbes de susceptibilité, d'une part, et la nature de la transition, supposée du premier ordre à la température T_2, demandait à être vérifiée, d'autre part. Pour ces deux raisons, nous avons entrepris l'étude des paramètres de la maille de Fe_2GeS_4, à basse température.

1°) *Procédure expérimentale*

Dans un premier temps, trois diffractogrammes de poudre de 10 à 90° θ (radiation CrK_α) ont été enregistrés en défilement lent à trois températures fixes : 293 K température ambiante, 77 K température de l'azote liquide, et 4,2 K température de l'hélium liquide. Un examen attentif de ces enregistrements montre que, s'il y a distorsion évidente de la maille par contraction de ses paramètres à basse température, il n'y a pas, ni à 77 K, ni à 4,2 K, de déformation cristalline apparente. Dans tout le domaine angulaire balayé on ne note en effet ni dédoublement ni même élargissement suspect des raies de diffraction. *Autrement dit, il n'y a pas modification de la symétrie cristallographique, la transition magnétique qui intervient à T_2, en particulier, ne provoque pas, même si elle est du premier ordre, un changement de groupe spatial du cristal.*

La symétrie cristalline (orthorhombique) relativement basse de Fe_2GeS_4, provoque, compte-tenu des dimensions assez grandes de la maille, un chevauchement des pics de diffraction aux grands angles. Or des mesures aux grands angles sont nécessaires si l'on veut éliminer ou réduire les erreurs systématiques d'excentricité de l'échantillon, d'absorption et de divergence du faisceau, d'une part, et surtout, si l'on veut enregistrer, avec précision, de très faibles distortions, d'autre part. Nous avons donc dû choisir une dizaine de pics isolés, malheureusement répartis dans un domaine angulaire assez large, de 44° à 75° θ. Ces pics ne correspondaient généralement pas, en théorie du moins, à un seul indice h k l, mais à n indices. Ils étaient choisis, cependant, parce que la contribution de n - 1 réflexions, compte-tenu de leur multiplicité, était négligeable devant celle de la $n^{ième}$; un seul indice, le sien, pouvait donc être affecté au pic considéré. L'importance d'une réflexion h k l était déterminée d'après les mesures d'intensité effectuées sur monocristal (chapitre IV) ; l'examen de la raie qui devait présenter le profil d'une gaussienne unique et symétrique, servait de contrôle.

L'angle de diffraction θ de chaque pic était déterminé par la position du milieu de sa largeur à mi-hauteur ; une correction d'origine avait été apportée, au départ, par la méthode du balayage continu dans le même sens, d'une raie de diffraction et de son symétrique par rapport au faisceau direct (Blum, Durif, 1956). Afin d'améliorer la statistique et d'obtenir un bon profil des raies, la vitesse de balayage était très lente : 10 minutes par degré ; compte-tenu du temps de stabilisation de la température, il fallait donc 6 heures pour obtenir l'enregistrement du domaine angulaire étudié, correspondant à une seule température. Un affinement des paramètres de la maille par moindres carrés était ensuite effectué à partir des 10 observations enregistrées.

2°) *Résultats ; transitions magnétiques*

Les dimensions de la maille de Fe_2GeS_4 ont été ainsi déterminées pour différentes températures comprises entre 7 et 293 K ; le pas entre deux enregistrements était de 15 K environ et de 6 à 8 K au voisinage des points d'ordre magnétique. Le tableau VII-3 regroupe ces résultats que la figure VII-6 illustre.

Une première remarque est que les deux transitions magnétiques attendues apparaissent très nettement sur les courbes de dilatation ; l'une est située à la température $T_1 = 145 \pm 3$ K, l'autre à $T_2 = 76 \pm 3$ K.

La première transition, beaucoup plus évidente ici que sur la courbe de susceptibilité, se traduit par une augmentation brutale des coefficients de dilatation entraînant un changement de pente des courbes $a_i(T)$ et $v(T)$. *Comme le montre le tableau VII-4, la contraction de la maille est à peu près isotrope jusqu'au point de transition T_1 ; l'établissement d'un ordre magnétique introduit alors une distorsion anisotrope de la maille, les paramètres a et b se contractent de deux à trois fois plus vite que le paramètre c. Il ne semble pas y avoir de discontinuité de volume et l'aspect du phénomène rappelle très bien ce que l'on observe chez d'autres composés lors d'une transition du deuxième ordre.*

La deuxième transition à T_2 K est plus ambigüe ; à 70 K nous sommes dans la partie plate de la courbe dilatométrique de Debye. De part et d'autre de la transition les coefficients de dilatation sont très faibles et presque de valeur identique, le changement de pente est peu visible ; par contre une diminution brutale des paramètres et du volume de la maille apparaît très nettement. Un phénomène d'hystérésis accompagne très souvent, encore que ce ne soit pas obligatoire, une transition du premier ordre. Nous avons effectivement remarqué dans le cas de Fe_2GeS_4 un tel phénomène, le point T_2 est localisé entre 73 et 79 K lorsque la température croît, alors que la tran-

Tableau VII-3

Paramètres de maille de Fe_2GeS_4 en fonction de la température

T K	a, (σ) Å	b, (σ) Å	c, (σ) Å	v, (σ) Å^3
7,0	12,4199(7)	7,1925(4)	5,8897(3)	526,13(9)
23,0	12,4203(8)	7,1926(4)	5,8897(3)	526,15(9)
38,0	12,4211(9)	7,1926(5)	5,8900(4)	526,20(10)
52,5	12,4212(8)	7,1924(4)	5,8898(4)	526,17(9)
65,0	12,4200(7)	7,1923(4)	5,8893(4)	526,10(9)
73,0	12,4200(8)	7,1929(4)	5,8894(4)	526,14(9)
79,0	12,4233(6)	7,1962(3)	5,8902(3)	526,59(8)
93,0	12,4239(7)	7,1967(4)	5,8911(4)	526,73(9)
105,0	12,4267(7)	7,1969(4)	5,8911(4)	526,86(9)
111,0	12,4289(7)	7,1971(4)	5,8913(4)	526,99(9)
119,0	12,4304(8)	7,1979(4)	5,8914(4)	527,12(9)
127,0	12,4317(7)	7,1986(4)	5,8920(4)	527,28(9)
135,0	12,4352(7)	7,2001(4)	5,8922(3)	527,55(9)
143,0	12,4399(10)	7,2024(6)	5,8930(5)	527,99(13)
160,0	12,4426(7)	7,2046(4)	5,8933(3)	528,29(9)
178,0	12,4455(7)	7,2066(4)	5,8944(4)	528,67(9)
193,0	12,4489(7)	7,2080(4)	5,8952(3)	528,99(9)
211,0	12,4508(5)	7,2092(3)	5,8965(2)	529,27(7)
230,0	12,4524(6)	7,2104(3)	5,8973(3)	529,49(7)
251,0	12,4553(7)	7,2115(4)	5,8984(4)	529,80(9)
268,0	12,4586(8)	7,2126(4)	5,8990(3)	530,08(9)
280,0	12,4601(7)	7,2140(4)	5,9002(3)	530,35(9)
293,0	12,4622(9)	7,2158(5)	5,9013(4)	530,67(10)

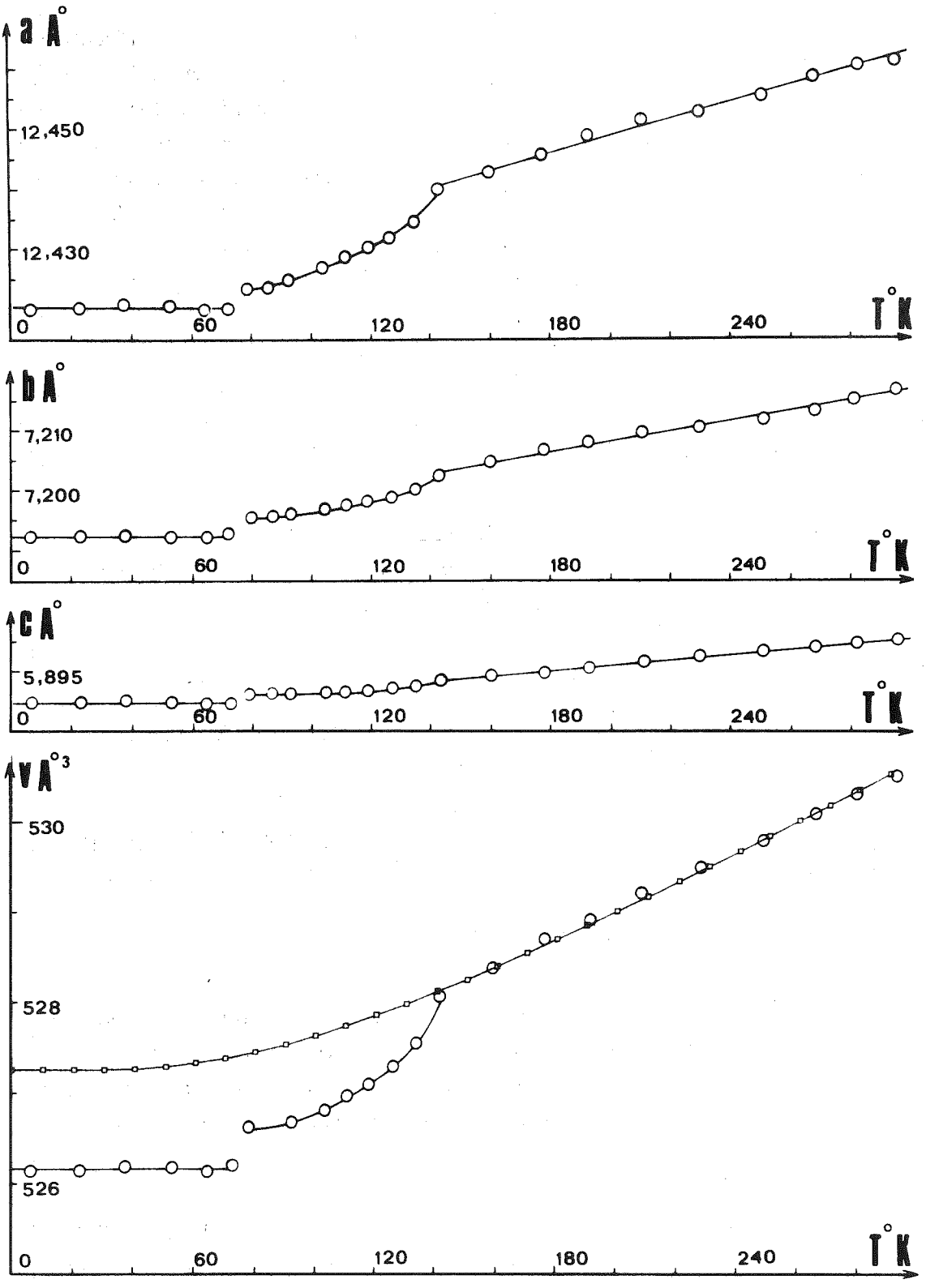


Figure VII-6 : Fe_2GeS_4 ; évolution de la maille en fonction de la température

sition magnétique est située à 69 ± 1 K. Cette deuxième transition présente donc toutes les caractéristiques d'une transition du premier ordre ; cependant, il convient de noter que les températures voisines de 70 K sont obtenues en réchauffant énergiquement le porte-échantillon au-dessus de l'hélium liquide, la présence d'un gradient de température entre la surface d'une pastille de poudre assez épaisse et peu conductrice, et la base du porte-échantillon de cuivre où sont introduites les sondes de température, n'est pas exclue. Dans ces conditions, l'étude d'un cycle d'hystérésis est délicate et ses résultats sujets à caution.

Comme le montre le tableau VII-4, la diminution relative de volume apparaissant à T_2 K est de : $\Delta v/v = 0{,}85.10^{-3}$; elle est essentiellement due à une contraction du paramètre b dont la réduction relative $\Delta b/b$ est de 2 à 3 fois plus forte que celles s'exerçant suivant a et c.

Tableau VII-4

Coefficients de dilatation et variation des dimensions de la maille de Fe_2GeS_4 à T_1 et T_2 K

	$\lambda_a (K^{-1})$	$\lambda_b (K^{-1})$	$\lambda_c (K^{-1})$	$\alpha (K^{-1})$	$\frac{\Delta a}{a}$	$\frac{\Delta b}{b}$	$\frac{\Delta c}{c}$	$\frac{\Delta v}{v}$
$T>T_1$	$1{,}17.10^{-5}$	$1{,}15.10^{-5}$	$1{,}07.10^{-5}$	$3{,}39.10^{-5}$				
$T<T_1$	$4{,}72.10^{-5}$	$4{,}00.10^{-5}$	$1{,}70.10^{-5}$	$10{,}42.10^{-5}$				
$T=T_2$					$2{,}65.10^{-4}$	$5{,}42.10^{-4}$	$1{,}52.10^{-4}$	$8{,}55.10^{-4}$

3°) *Dilatation due aux vibrations du réseau*

Dans le domaine de température $T > T_1$, la dilatation de la maille de Fe_2GeS_4 est due essentiellement aux vibrations des atomes. Il n'existe en effet aucune contribution magnétique d'une part, d'autre part, Fe_2GeS_4 étant un semi-conducteur fortement résistif, la contribution des électrons de conduction est négligeable (cf. paragraphe V).

L'étude des ellipsoïdes d'agitation thermique a montré, au chapitre IV, que Fe_2GeS_4 n'est pas, au point de vue vibratoire, très anisotrope : L'examen des coefficients de dilatation linéaire du tableau VII-4 corrobore ses résultats : $\lambda a \simeq \lambda b$, la dilatation est approximativement isotrope dans le plan

(xOy), et un peu plus faible suivant Oz, $\lambda c \simeq 0,9\ \lambda a$. Dans ces conditions, bien que la symétrie du cristal ne soit pas cubique, l'approximation de Debye (1912) doit être suffisante pour décrire le comportement thermique de Fe_2GeS_4.

a - Rappels théoriques sur l'approximation de Debye et sur la dilatation

L'énergie interne d'un cristal comportant N atomes vibrant selon les trois directions de l'espace est celle de 3N oscillateurs ; ces oscillateurs ne sont pas indépendants mais couplés. Il en résulte une distribution complexe du spectre des fréquences de l'ensemble des oscillations. Afin de simplifier le problème, Debye a proposé l'approximation suivante :

1 - Le spectre acoustique d'un solide est celui d'un milieu homogène dont le nombre des ondes élastiques indépendantes est limité à 3N.

2 - La vitesse du son dans un cristal reste constante jusqu'à la coupure, et égale à celle qu'on observe généralement aux radiofréquences.

L'énergie de ces ondes acoustiques, auxquelles on applique la statistique de Boltzmann est donnée par :

$$U = \frac{9Nk}{\Theta_D^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \qquad \text{E.VII-1}$$

avec

k = constante de Boltzmann

$x_m = \hbar\omega_m / kT = \Theta_D / T$

$\hbar = \frac{1}{2\pi}.h$ constante de Planck

ω_m = pulsation limite ou pulsation de coupure définie par la condition : le nombre total de modes est égal à 3N.

$\Theta_D = \hbar\omega_m / k$ est appelée température de Debye du solide.

La chaleur spécifique à volume constant du cristal s'écrit alors :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = 9Nk\ (T/\Theta_D)^3 \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x-1)^2} \qquad \text{E.VII-2}$$

$$= \Phi\ (\frac{T}{\Theta_D})\ \text{fonction de Debye.}$$

Grüneisen (1926) a montré que pour des cristaux isotropes, le rapport liant α coefficient de dilatation volumique et C_V est à peu près constant ; d'où la définition de la constante de Grüneisen γ :

$$\gamma = \frac{\alpha.V}{C_V.K}$$

avec K = compressibilité isotherme

V = volume constant du cristal, dont C_V est la chaleur spécifique.

En fait, γ n'est pas une constante de 0 à T K. Toutefois, dans le domaine de température où la dilatation est due aux vibrations du réseau, γ est une constante pour la plupart des solides, et l'on peut écrire :

$$\alpha\ (T) = \frac{\gamma K}{V} C_V\ (T) \qquad \text{E.VII-3}$$

Le volume v de la maille est donné en fonction de la température par :

$$v = v_0\ (1 + \int_0^T \alpha(T)\ dT) \qquad \text{E.VII-4}$$

En portant dans E.VII-4, l'expression α (T) tirée de E.VII-3 et de E.VII-2, on obtient :

$$v = v_0\ (1 + \frac{\gamma K}{V} .\ [U]_0^T)$$

c'est-à-dire :

$$v\ (T) = v_0\ (1 + \frac{\gamma K}{V} .\ \frac{9Nk}{\Theta_D^3} T^4 \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x-1}) \qquad \text{E.VII-5}$$

où

v_0 = volume de la maille à 0 K.

On peut alors poser :

$$I_0 = \frac{9\gamma KNk}{V} v_0$$

et écrire

$$v = v_0 + I_0 \frac{T^4}{\Theta_D^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \qquad \text{E.VII-6}$$

b - *Caractéristiques thermiques de Fe_2GeS_4*

Un développement limité de l'intégrale de E.VII-6 a été proposé par Thacher (1960). Un programme d'affinement par moindres carrés utilisant ce développement (Sayetat, 1974) nous a permis de déterminer à partir des valeurs expérimentales du volume de la maille, mesuré entre 150 et 300 K, les paramètres Θ_D, v_0 et I_0. Nous avons obtenu :

$$\Theta_D = 378 \text{ K}$$

$$v_0 = 527{,}24 \text{ Å}^3$$

$$I_0 = 5{,}69.10^{-2} \text{ Å}^3/\text{K}$$

Si V représente le volume atomique, $Nk = R = 8{,}32.10^7$ ergs, I_0 peut s'écrire :

$$I_0 = 3 \frac{\gamma K}{V} 3R \cdot v_0 = 3 \frac{\gamma K}{V} C_v(\infty) \cdot v_0 \qquad \text{E.VII-7}$$

puisque $C_v(\infty) = 3R$ selon la loi de Dulong et Petit. D'où l'on tire, d'après E.VII-3, le coefficient de dilatation volumique pour $T = \infty$.

$$\alpha(\infty) = \frac{I_0}{3v_0} = 3{,}57.10^{-5} \text{ K}^{-1}$$

Nous avons ensuite calculé point par point v (T) d'après l'expression E.VII-6, et porté la courbe théorique correspondante sur le graphe des points expérimentaux ; on peut constater, figure VII-6, que l'accord est excellent.

Notons que la température de Debye de Fe_2GeS_4 est très voisine de celle de MnS-α : $\Theta_D = 370$ K (Fender, 1968).

4°) Magnétostriction spontanée

Comme on le constate sur la figure VII-6, le volume de la maille observée à 0 K est différent du volume théorique calculé selon l'approximation de Debye ; on observe ce qu'on appelle une anomalie de volume (Néel, 1937). Cette anomalie de volume découle de la variation des interactions d'échange avec la distance entre atomes magnétiques. Lorsque s'est établi un ordre magnétique, le cristal peut se déformer et son volume se modifier, si ce faisant l'énergie d'échange magnétique décroît plus que n'augmente l'énergie d'élasticité. On dit qu'il y a magnétostriction spontanée.

Soit W_{mag} et $W_{él}$ respectivement, l'énergie d'échange magnétique et l'énergie d'élasticité du composé, et soit S son entropie. A une température quelconque, l'état thermodynamique du composé correspond au minimum de l'énergie libre F, par rapport aux paramètres cristallographiques et magnétiques :

$$F = W_{mag} + W_{él} - TS \qquad \text{E.VII-8}$$

A des températures très inférieures à celles de Debye et d'ordre du solide, la contribution du terme - TS à l'énergie libre est négligeable. Ainsi l'état du composé magnétique est défini par la solution du système constitué par les équations :

$$\frac{\partial W_{él}}{\partial u} + \frac{\partial W_{mag}}{\partial u} = 0$$
$$\frac{\partial W_{él}}{\partial v} + \frac{\partial W_{mag}}{\partial v} = 0 \qquad \text{E.VII-9}$$

où

u, v, etc... représentent les paramètres cristallins et magnétiques intervenant dans la magnétostriction.

Si ω désigne la variation relative de volume :

$$\omega = \frac{v-v_0}{v_0} = \frac{\Delta v}{v_0}$$

les deux premiers termes de l'expression de l'énergie élastique s'écrivent pour une molécule Fe_2GeS_4 :

$$W_{él} = W_0 + \frac{V_m}{2K}\omega^2 \qquad \text{E.VII-10}$$

où K est le coefficient de compressibilité, et V_m le volume moléculaire.

L'énergie d'échange magnétique s'écrit sous la forme générale :

$$W_{mag} = - 2 \sum_{i<j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \qquad \text{E.VII-11}$$

où la somme est effectuée sur les paires d'ions magnétiques de spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ couplés par l'intégrale d'échange J_{ij}.

a - Cas de la transition T_1 de Fe_2GeS_4

Si comme nous le pensons, à la température T_1 s'établit un ordre antiferromagnétique sur les sites 4c de spin $\vec{S}'$, et seulement un ordre partiel induit sur les sites 4a de spin $\vec{S}$, nous pouvons, en nous référant au tableau des intégrales d'échange VI-11, négliger les termes : $I \vec{S}_i \vec{S}_j$, $I' \vec{S}_i \vec{S}_j'$ et $J' \vec{S}_i \vec{S}_j'$ devant les termes $J \vec{S}_i' \vec{S}_j'$.

L'énergie d'échange d'une molécule de Fe_2GeS_4 s'écrit alors en première approximation, selon les conventions adoptées par Smart (1963) :

$$W_{mag} = - 2 (- 4 \mathcal{J} S' (S' + 1)) = 8 \mathcal{J} S' (S' + 1) \qquad \text{E.VII-12}$$

La variation de l'intégrale $\mathcal{J}$ peut être reliée à la variation de volume en écrivant :

$$\frac{\Delta \mathcal{J}}{\mathcal{J}} = \eta \frac{\Delta v}{v_0} = \eta \omega \qquad \text{E.VII-13}$$

En fonction du paramètre ω, l'expression E.VII-9 s'écrit :

$$\frac{V_m}{K} \cdot \omega + 8 S' (S' + 1) \eta \mathcal{J} = 0 \qquad \text{E.VII-14}$$

d'où la variation relative de volume :

$$\omega = - \frac{8 K S' (S' + 1)}{V_m} \eta \mathcal{J} \qquad \text{E.VII-15}$$

En extrapolant à 0 K la partie de la courbe de dilatation v (T) comprise entre T_1 et T_2, on peut déterminer l'importance de l'anomalie de volume introduite par le premier type d'ordre magnétique, on obtient : $\Delta v = - 0{,}811$ Å^3, c'est-à-dire une variation relative :

$$\omega_1 = - 1{,}54.10^{-3}$$

En prenant comme valeur de K celle déterminée pour MnS à 147 Kelvin (Clendenen, 1966) :

$$K = 1{,}25.10^{-12}\ cm^2/dyne$$

on trouve :

$$n\,J = 1{,}21.10^{-14}\ erg = 88\ K \qquad \text{E.VII-16}$$

par atome de fer.

IV - INTERACTIONS MAGNETIQUES ; DISCUSSION

1°) Cas du premier arrangement magnétique ; $T > T_2$

L'ordre antiferromagnétique qui s'établit à la température $T_1 = 146$ K, est identique à celui que nous avons observé dans Mn_2GeS_4. Si l'on admet en première approximation que I = I' et J = J', la méthode du champ moléculaire conduit, selon E.VI-5, aux relations suivantes, exprimées selon les conventions de Smart :

$$\Theta_p = -4\,S\,(S+1)\,(I+J)$$

$$T_N = -4\,S\,(S+1)\,(J - I + \sqrt{5\,I^2 - 6\,IJ + 5\,J^2}) \qquad \text{E.VII-17}$$

Ce système est satisfait pour :

$$J = -7{,}6\ K \qquad\qquad I = -3{,}8\ K$$

d'où l'on tire, d'après E.VII-16

$$n = -11{,}6$$

Cette valeur est très voisine de celle établie par Georges (1969) dans MnS-α ($n = -13$).

Dans le cas de Fe_2SiS_4, l'approximation du champ moléculaire conduit aux résultats :

$J = -7,1$ K $\qquad\qquad$ $I = -2,7$ K

Comme nous l'a montré l'étude de la structure magnétique de Fe_2GeS_4 à 85 K ($T > T_2$), le moment orbital des cations Fe^{2+} est certainement bloqué ; il n'y a pas de couplage spin-orbite et l'anisotropie est probablement d'origine dipolaire. Le calcul d'énergie dipolaire W de la configuration C-C' observée, dans les trois directions Ox, Oy, Oz, conduit aux résultats suivants exprimés en erg/ion gramme Fe^{2+} :

$$W(x) = 0,052.10^7$$

$$W(y) = -7,093.10^7$$

$$W(z) = 7,041.10^7$$

Le couplage dipolaire favorise donc effectivement de beaucoup l'arrangement observé : a-f(1) suivant Oy.

Rapporté à un ion Fe^{2+} vrai et divisé par S (S + 1) de façon à être comparable aux intégrales d'échange isotrope : W(y) = 0,19 K.

2°) *Cas du deuxième arrangement magnétique ; $T < T_2$*

A 4,2 K, la structure magnétique observée a-f(2) + f(2) n'est plus colinéaire. La configuration des modes principaux est toujours C-C', mais elle a tourné de 90° ; sa direction est maintenant Ox. Un couplage antiferromagnétique de type G est également apparu sur les sites 4a suivant Oy. D'autre part, suivant Oz, on observe un couplage ferrimagnétique, noté f(2), F-F'.

L'arrangement antiferromagnétique a-f(2) est semblable à celui de Mn_2SiO_4 observé à 4,2 K par Cox et al. (1965). Ce modèle diffère principalement de l'ordre colinéaire a-f(1) par la présence du mode G_y. Dans le cas de Mn_2SiO_4, les interactions directes Mn(1)-Mn(2) et Mn(3)-Mn(4), compte-tenu de leur distance :

$$d = \frac{b}{2} = 3,13 \text{ Å}$$

inférieure encore à celle rencontrée dans MnO (3,14 Å), sont fortement négatives. De telles interactions entraînent, d'après la numération indiquée des sites 4a, l'apparition d'un mode G. Dans le cas de Fe_2GeS_4 il est probable qu'on assiste à un phénomène semblable. Les intégrales d'échange négatives I entre les cations Fe(1)-Fe(2) et

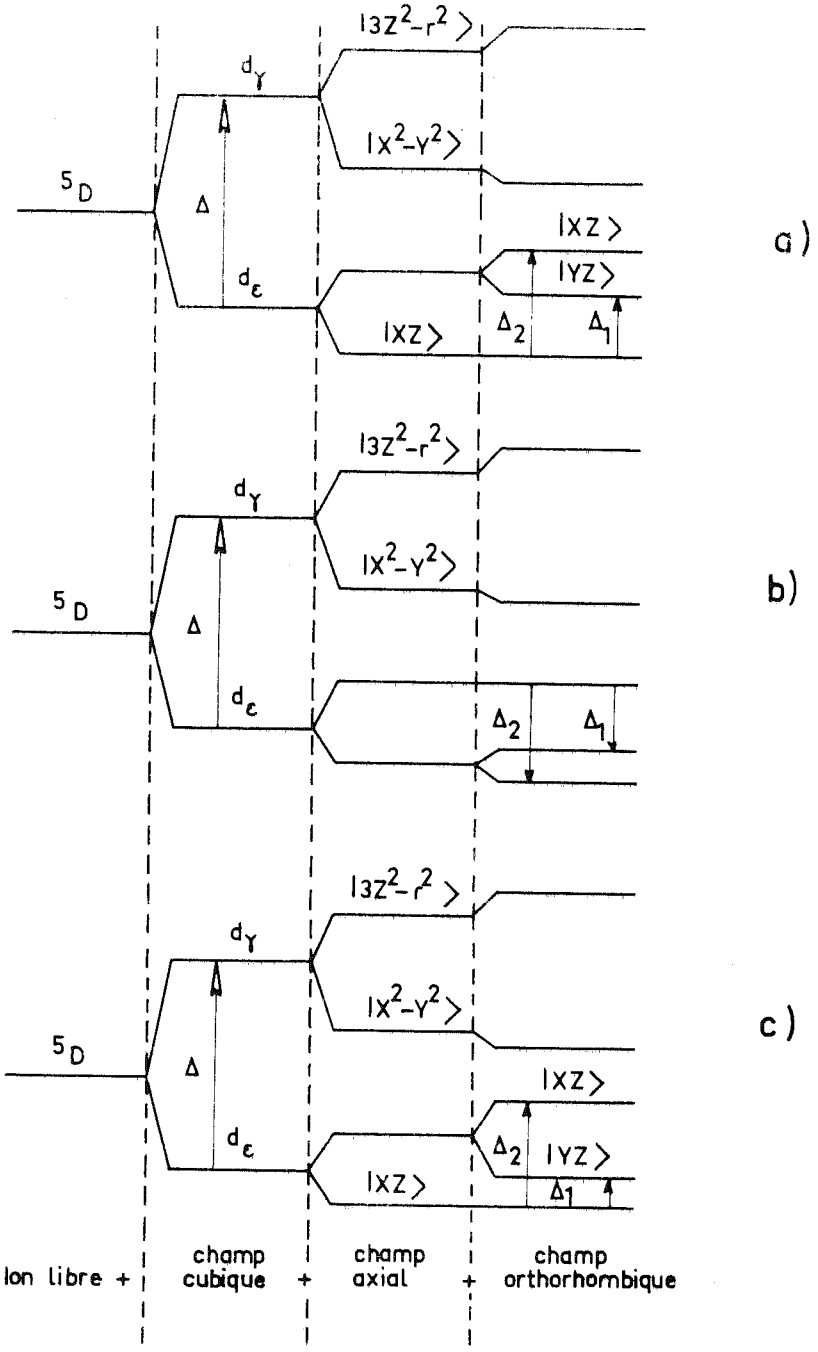


Figure VII-7 : Décomposition du niveau ^5D d'un cation Fe^{2+} en site octaédrique ; a) cas de Fe_2GeS_4 à 85 K b) et c) cas de Fe_2GeS_4 à 4,2 K

Fe(3)-Fe(4), croissent avec la contraction de l'axe b. Lors de la transition T_2, en particulier, la maille se contracte brusquement suivant Oy, et le mode G apparaît.

Les interactions dipolaires ne sont certainement plus responsables de l'anisotropie ; l'énergie dipolaire W(2) de la configuration a-f(2) + f(2) est supérieure à celle W(1) de a-f(1) :

$W(1) = -7{,}09.10^7$ erg/atome-gramme

$W(2) = 3{,}31.10^7$ erg/atome-gramme

La transition du premier ordre T_2 modifie l'environnement des ions Fe^{2+}, et, par conséquent, le champ cristallin ; le moment orbital est débloqué, et l'anisotropie est due au couplage spin-orbite. Le ferrimagnétisme, le premier qu'on n'ait jamais observé dans un composé de structure olivine, est peut-être dû à ce mécanisme.

Dans un entourage octaédrique régulier (Goodenough, 1963), la multiplicité orbitale la plus basse d'un ion Fe^{2+} se décompose en un doublet supérieur e_g et un triplet t_{2g} distants de Δ. En présence d'une distorsion de l'octaèdre, le triplet t_{2g} se décompose en un doublet et un singulet distants de Δ_1 et Δ_2 ; voir figure VII-7. Si l'état fondamental est le singulet, et si Δ_1 est suffisamment grand pour qu'il n'y ait pas mélange entre l'état excité et l'état fondamental, le moment orbital est bloqué, c'est-à-dire $\langle L \rangle = 0$; il n'y a pas d'anisotropie orbitale au premier ordre. C'est le cas, nous le supposons, de Fe_2GeS_4 à 85 K.

Si, par contre, l'état fondamental est dégénéré (doublet), il existe un moment orbital qui peut donner lieu à une anisotropie forte. Cette situation, que nous envisageons pour Fe_2GeS_4 à 4,2 K, pourrait être obtenue par renversement de l'ordre des niveaux singulet-doublet, ou, encore, par une diminution importante de Δ_1.

Il est également possible que, sous l'effet Zeemann du champ moléculaire, les niveaux se décomposent, et qu'on observe alors un mélange des états issus du singulet et du doublet, débloquant ainsi partiellement le moment orbital.

V - ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE Fe_2GeS_4 A BASSE TEMPERATURE

Bon nombre de sulfures simples, ou mixtes, ont des propriétés semi-conductrices. Parmi ceux-ci, les semi-conducteurs magnétiques suscitent actuellement

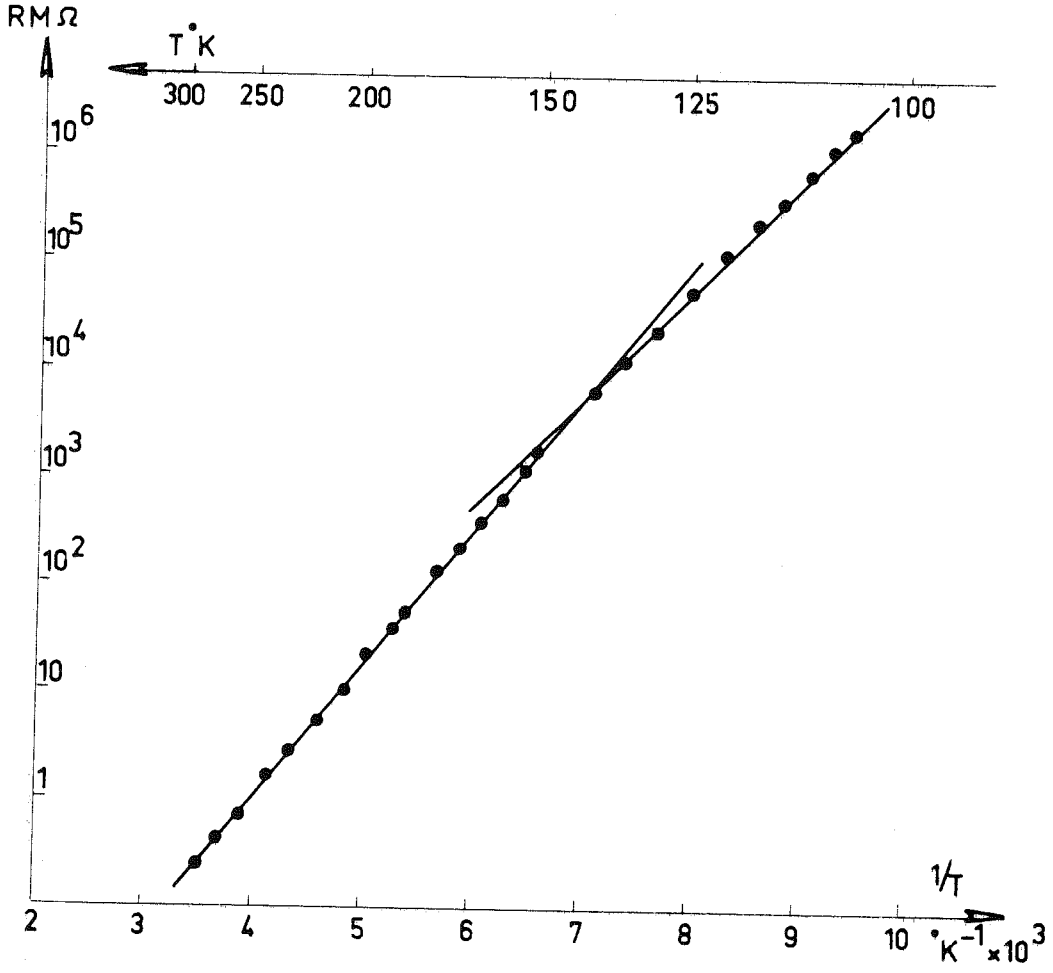


Figure VII-8 : Fe_2GeS_4 ; variation de la résistance électrique avec la température

beaucoup d'intérêt à cause de leurs applications physiques possibles. Les changements de structures cristallines ou magnétiques de composés, qu'ils soient semi-conducteurs ou pas, entraînent généralement une brusque variation de la résistivité ; certains, tels NiS, par exemple, présentent une transition isolant-métal. Les thiospinelles ont été, de ce point de vue, déjà abondamment étudiés (Goldstein, 1969), (Lotgering, 1971), les thioolivines, jamais. Nous nous sommes donc intéressés à la conductivité électrique de Fe_2GeS_4.

1°) *L'échantillon*

Il était constitué par un monocristal dont les dimensions étaient les suivantes :

- section trapézoïdale : bases = 0,90 et 0,59 mm, hauteur = 0,16 mm

- longueur : 5,07 mm

Deux électrodes de cuivre étaient soudées perpendiculairement à sa longueur, à 2,00 mm de distance. Les contacts étaient à l'indium. La propagation du courant se faisait donc suivant le grand axe du cristal, c'est-à-dire l'axe c.

2°) *Résultats*

A la température ambiante la résistance de l'échantillon est de 242460 Ω, soit une résistivité de :

$$\rho = 1404\ \Omega.cm$$

Fe_2GeS_4 est donc un matériau très résistif.

La figure VII-8 représente la résistance du cristal en fonction de la température. Le comportement de Fe_2GeS_4 est typique d'un semi-conducteur :

$$R = A\, e^{E_g/2kT}$$

La transition magnétique T_1 se traduit par un léger changement de pente de la courbe Log R(1/T) qui reste cependant rectiligne dans les deux domaines de température. L'énergie d'activation est de :

$T > T_1$

$$E_g = 5460 \text{ K} = 0,47 \text{ eV}$$

$T_2 < T < T_1$

$$E_g = 4800 \text{ K} = 0,41 \text{ eV}$$

A partir de 100 K, valeur pour laquelle la résistance de l'échantillon X vaut déjà $1,629.10^{12}$ Ω, les courants deviennent trop faibles pour être mesurés et les effets de la transition magnétique T_2 sur la conductivité n'ont pu être observés. La seule remarque que l'on puisse faire est que la résistance du cristal qui atteint, d'après l'extrapolation, $2,57.10^{17}$ Ω à $T_2 = 69$ K, reste supérieure jusqu'à T = 20 K à 2.10^{12} Ω.

REFERENCES DU CHAPITRE VII

BLUM P., DURIF A., (1956) - Acta Cryst., 9, 829

CLENDENEN R.L., DRICKAMER H.G., (1966) - J. Chem. Phys., 44, 4223

COX D.E., FRAZER B.C., ALMODOVAR I., KAY M.I., (1965) - Abstracts Am. Cryst. Assoc. Annual Meeting, Gatlinburg, Tenn., 47

DEBYE P., (1912) - Ann. d. Physik, 39, 789

FENDER E.F., JACOBSON A.J., (1968) - J. Chem. Phys., 3, 990

FRUCHART D., (1970) - Thèse de 3e cycle, Grenoble

GOLDSTEIN L., GIBART P., (1969) - C.R. Acad. Sc., 269 B, 471

GOODENOUGH J.B., (1963) - Treatise on Magnetism, Vol. III - G.T. Rado and H. Shull, Academic Press, New-York

GRÜNEISEN E., (1926) - Handbuch der Physik, 10, 1

LOTGERING F.K., (1971) - Colloque international de Magnétisme, Grenoble, 1970, J. de Physique, 32, C1, 34

NEEL L., (1937) - Ann. de Physique, 8, 237

SANTORO R.P., NEWNHAM R.E., NOMURA S., (1966) - J. Phys. Chem. Solids, 27, 655

SAYETAT F., (1974) - Thèse d'Etat, Grenoble

SMART J.S., (1963) - Treatise on Magnetism ; Vol. III, p. 63, G.T. Rado and H. Suhl, Academic Press, New-York

THACHER A.C., (1960) - J. Chem. Phys., 32-2, 638

VINCENT H., BERTAUT E.F., (1973) - J. Phys. Chem. Solids, 34, 151

CHAPITRE VIII

ETUDE PAR EFFET MÖSSBAUER DES COMPOSES Fe_2GeS_4 ET Fe_2SiS_4

Ce qui fait de l'effet Mössbauer une technique précieuse pour la physique des matériaux, c'est cette propriété qu'a le noyau d'être un observateur vigilant de tout ce qui l'entoure. L'environnement modifie de façon très sensible les niveaux nucléaires, que le phénomène de l'absorption résonnante de Mössbauer permet d'étudier.

I - INTERACTIONS HYPERFINES DANS L'HAMILTONIEN NUCLEAIRE - CAS DE L'ISOTOPE ^{57}Fe

1°) *Interactions de type électrique*

La distribution de charge du noyau est soumise au champ électrique créé :

1 - par les électrons de l'atome.

2 - par les charges électroniques et nucléaires des atomes voisins.

Le calcul montre que l'expression de cette interaction électrique est la somme de deux termes (Janot, 1972) : l'un fait intervenir les éléments non diagonaux des tenseurs qui décrivent cette interaction et dépendra donc de la forme du noyau, l'autre s'exprime uniquement en fonction des traces de ces tenseurs et ne fera donc intervenir que la taille du noyau.

a - *Effet de taille, ou déplacement isomérique*

L'expression de ce deuxième terme qui ne fait intervenir que la taille du

du noyau supposé sphérique s'écrit :

$$E_e\ (ta) = \frac{1}{6\varepsilon_0}\ Z\ e^2\ \langle R_N^2 \rangle\ |\psi(0)|^2$$

où

$\langle R_N \rangle^2$ = rayon quadratique moyen du noyau

$-\ e\ |\psi(0)|^2$ = densité de charge électronique au centre du noyau pris comme origine (densité d'électrons s).

Lors d'une transition nucléaire où le noyau Fe passe de l'état $I = \frac{3}{2}$ à l'état $I = \frac{1}{2}$, le rayon nucléaire varie. D'autre part, source et absorbeur ont des densités électroniques $|\psi(0)|^2$ différentes. Le déplacement δ du pic d'absorption résonnante (du composé absorbant par rapport à la source) est donc donné par :

$$\delta = \frac{1}{6\varepsilon_0}\ Z\ e^2\ (\langle R_{3/2}^2 \rangle - \langle R_{1/2}^2 \rangle)(|\psi_a(0)|^2 - |\psi_s(0)|^2) \qquad \text{E.VIII-1}$$

δ est appelé le déplacement isomérique.

b - *Effet de forme du noyau, ou effet quadrupolaire*

Le premier terme de l'expression décrivant l'interaction électrique dépend, lui, de la forme du noyau. On peut l'écrire sous forme d'un produit de deux tenseurs :

$$E_e\ (fo) = Q_T\ q_T$$

où Q_T = tenseur du moment quadrupolaire du noyau

q_T = tenseur du gradient de champ électrique, noté G.C.E., créé au noyau par les charges extérieures ; $q_T = \vec{\nabla}\ \vec{E}$.

Cette interaction quadrupolaire décale les niveaux nucléaires d'une quantité :

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4}\ e^2\ q\ Q\ \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)}\ .\ (1 + \frac{\eta^2}{3})^{1/2} \qquad \text{E.VIII-2}$$

où

$eq = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$ = composante principale du G.C.E.

eQ = moment quadrupolaire du noyau ; $Q(^{57}Fe) = 0{,}2$ barn.

I = spin nucléaire

m_I = nombre quantique magnétique

$$\eta = \frac{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2}}{\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}}$$ = paramètre d'asymétrie

On remarque que cette interaction de forme, dite effet quadrupolaire, lève partiellement la dégénérescence des niveaux nucléaires, puisque ΔE est fonction de m_I^2. Le signe de ΔE dépend de celui du G.C.E. Pour un gradient de champ positif, les états de petites valeurs de $|m_I|$ sont les plus bas ; pour un gradient de champ négatif, la situation est inversée.

Dans le cas de l'isotope ^{57}Fe, l'état fondamental est défini par $I = \frac{1}{2}$, $m_I = \pm \frac{1}{2}$; l'effet quadrupolaire ne lève donc pas cette dégénérescence. L'état excité est défini par $I = \frac{3}{2}$, $m_I = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$; l'effet quadrupolaire lève partiellement cette dégénérescence. La règle de sélection, $\Delta m_I = 0, \pm 1$, conduit donc, lorsqu'il n'y a pas d'ordre magnétique, aux deux transitions d'un doublet dont l'écartement des raies est :

$$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} \qquad \text{E.VIII-3}$$

2°) *Interactions de type magnétique*

Associé au spin du noyau, il existe un moment dipolaire $\vec{\mu}$, donné par :

$$\vec{\mu} = g \mu_N \vec{I}$$

g = rapport gyromagnétique

μ_N = magnéton nucléaire = $0{,}505.10^{-26}$ A.m^2

Ce moment $\vec{\mu}$ interagit avec le champ magnétique $\vec{H}$ régnant au noyau. Le champ magnétique interne provient :

1 - des électrons non appariés de l'atome considéré, dont le couplage est direct avec le noyau. On distingue la contribution des électrons s, ou terme de Fermi, donnant lieu au champ de contact :

$$\vec{H}_c = \frac{8\pi}{3} g \mu_B \vec{S} |\psi(0)|^2 \qquad \text{E.VIII-4}$$

et la contribution des électrons $L \neq 0$, donnant lieu au champ orbital :

$$\vec{H}_o = - 2\mu_B \sum_i \vec{L}_i / r_i^3 \qquad \text{E.VIII-5}$$

2 - des moments magnétiques des atomes proches voisins, dont le couplage avec le noyau est de type dipolaire. Le champ dipolaire s'écrit :

$$\vec{H}_d = - 2\mu_B \sum_i \left[\frac{3(\vec{r}_i \vec{S}_i)\vec{r}_i}{r_i^5} - \frac{\vec{S}_i}{r_i^3} \right] \qquad \text{E.VIII-6}$$

Finalement $\vec{H} = \vec{H}_o + \vec{H}_c + \vec{H}_d$, et le champ interne n'est pas forcément parallèle au spin de l'atome.

L'Hamiltonien magnétique hyperfin s'écrit :

$$\mathcal{H}_m = - g \mu_N \vec{I}.\vec{H}$$

Lorsque l'effet quadrupolaire est nul, c'est-à-dire lorsqu'il n'existe qu'un couplage magnétique pur, la direction de $\vec{H}$ est prise comme axe de quantification, et le décalage des niveaux nucléaires s'écrit :

$$\Delta E_m = - g \mu_N H m_I \qquad \text{E.VIII-7}$$

La dégénérescence des niveaux nucléaires est alors complètement levée.

Dans le cas de ^{57}Fe, le fondamental est donc dédoublé, le niveau excité est, lui, décomposé en quatre sous-niveaux, et l'on observe donc six transitions possibles et un spectre Mössbauer de six raies.

3°) *Cas des interactions électriques et magnétiques couplées*

Dans le cas de l'ion Fe^{2+}, les deux types d'interaction coexistent et peuvent avoir le même ordre de grandeur. La direction du champ interne est alors repérée par ses angles Θ et Φ relatifs au trièdre propre du G.C.E. ; la direction de sa composante principale $q = V_{zz}$ est alors prise comme axe de quantification ; voir figure VIII-1.

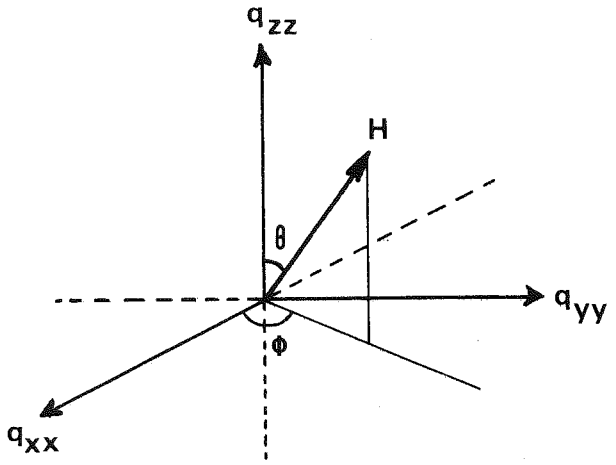


Figure VIII-1 : Champ interne dans le repère du G.C.E.

Le calcul de l'Hamiltonien total montre que les sous-niveaux purs sont mélangés ; la règle de sélection n'intervient plus, et l'on observe, toujours dans le cas de $^{57}Fe^{2+}$, huit transitions et un spectre de huit raies. Les paramètres hyperfins d'un tel spectre sont alors :

δ = déplacement isomère

$\Delta E_Q = \frac{e^2 q Q}{2} \sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}}$ = effet quadrupolaire

H = champ interne E.VIII-8

Θ, Φ } angles repérant $\vec{H}$ dans le trièdre du G.C.E.

η = paramètre d'asymétrie du G.C.E.

II - EXPRESSION DES PARAMETRES DU G.C.E. DANS L'APPROXIMATION D'INGALLS (1964)

CAS DE L'ION Fe^{2+} EN SITE OCTAEDRIQUE

Le tenseur du G.C.E. est la somme de deux termes :

$q_T = q_T(r) + q_T(v)$

où

$q_T(r)$ représente la contribution du réseau

$q_T(v)$ est celle de l'électron de valence dont la distribution de charge n'est pas sphérique.

Le paramètre q peut donc s'écrire :

$$q = (1 - \gamma_\infty)q_r + (1 - R)q_v \qquad \text{E.VIII-9}$$

où $(1 - \gamma_\infty)$ et $(1 - R)$ sont les facteurs correctifs de Sternheimer.

1°) Gradient de champ électrique propre au noyau (q_v)

Il mesure les distorsions du nuage électronique autour du noyau par rapport à la symétrie cubique. Dans le cas de Fe^{2+}, la cause principale de ces distorsions est la présence d'un électron 3d, non apparié, occupant le niveau ^5D de moment orbital L = 2.

Pour un électron libre, la contribution au G.C.E. est :

$$V_{zz} = \frac{4}{7} e \langle r^{-3} \rangle_{3d}$$

Dans notre cas où l'électron est solidaire d'un réseau, ce dernier est soumis au champ cristallin. Si la symétrie du site est orthorhombique, l'Hamiltonien de champ cristallin peut être décomposé en trois termes :

$$J\ell_c = J\ell_{\text{cubique}} + J\ell_{\text{axial}} + J\ell_{\text{non axial}} \qquad \text{E.VIII-10}$$

où selon Ingalls (1964) :

$$J\ell_{\text{cubique}} = C_4 \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{2} r^4\right)$$

$$J\ell_{\text{axial}} = B_2^0 (3z^2 - r^2)$$

$$J\ell_{\text{non axial}} = 3B_2^2 (x^2 - y^2)$$

La décomposition du niveau ^5D est obtenue par diagonalisation de l'Hamiltonien $J\ell_c$ dans la base $|L\ L_z\rangle$. La figure VII-7 donne le schéma de décomposition correspondant ; (voir page 168).

La composante cubique est prépondérante ; elle lève la dégénérescence du niveau en donnant un doublet e_g et un triplet t_{2g} distants de $\Delta \simeq 10^4$ cm^{-1} ; en environnement octaédrique c'est le triplet qui est fondamental. Les composantes axiales et non axiales du champ cristallin lèvent ensuite complètement les dégénérescences du doublet et du triplet.

Les énergies Δ_1 et Δ_2, correspondant à la différence entre le singulet et les niveaux du doublet de t_{2g}, s'écrivent :

$$\Delta_1 = \frac{6}{7} \langle r^2 \rangle \, (B_2^0 - B_2^2)$$

$$\Delta_2 = \frac{6}{7} \langle r^2 \rangle \, (B_2^0 + B_2^2) \qquad \text{E.VIII-11}$$

L'ordre de grandeur de ces énergies est compris entre 10^2 et 10^3 cm^{-1}. Les niveaux ainsi définis, il faut prendre la moyenne des quantités q et η sur tous les niveaux n :

$$q_V = \frac{\sum_n \langle \frac{V_{zz}}{e} \rangle_n \, e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}} \qquad \text{E.VIII-12}$$

$$\eta_V q_V = \frac{\sum_n \langle \frac{V_{xx}-V_{yy}}{e} \rangle_n \, e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{\sum_n e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}$$

Puisque $\Delta_1 \simeq \Delta_2 << \Delta$, on peut ne considérer que les trois niveaux les plus bas, d'où

$$q_V = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} \, \frac{1 - \frac{1}{2}\left(e^{-\frac{\Delta_1}{kT}} + e^{-\frac{\Delta_2}{kT}}\right)}{1 + e^{-\frac{\Delta_1}{kT}} + e^{-\frac{\Delta_2}{kT}}} \qquad \text{E.VIII-13}$$

$$\eta_V q_V = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} \, \frac{\frac{3}{2}\left(e^{-\frac{\Delta_1}{kT}} + e^{-\frac{\Delta_2}{kT}}\right)}{1 + e^{-\frac{\Delta_1}{kT}} + e^{-\frac{\Delta_2}{kT}}}$$

Remarque :

A basse température, on obtient :

- Si $\Delta_1 \simeq \Delta_2 > 0$, c'est-à-dire, si le fondamental est un singulet :

$$q_V = \frac{4}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} > 0$$

- Si $\Delta_1 \simeq \Delta_2 < 0$, c'est-à-dire, si le fondamental est un doublet :

$$q_V = -\frac{2}{7} \langle r^{-3} \rangle_{3d} < 0.$$

La valeur de q à saturation peut donner des informations sur la nature du fondamental.

2°) *Gradient de champ électrique extérieur à l'ion (q_r)*

Il mesure l'inhomogénéité du potentiel multipolaire du cristal. Dans l'approximation des charges ponctuelles, les composantes du G.C.E., V^P_{ij} ont pour expression :

$$V^P_{ij} = \sum_k \frac{z_k}{r_k^5} (3r_i r_j - r_k^2 \delta_{ij})_k \qquad \text{E.VIII-14}$$

Il est toutefois nécessaire dans certains cas de tenir compte des composantes dipolaires, V^D_{ij} :

$$V^D_{ij} = \sum_k -3 \frac{\vec{p}_k \vec{r}_k}{r_k^7} (5r_i r_j - r_k^2 \delta_{ij})_k + \frac{3}{r_k^5} (r_i p_j + r_j p_i)_k \qquad \text{E.VIII-15}$$

Ces sommes convergent si le nombre d'ions sommés est suffisant.

Ingalls (1964) a montré que les paramètres du G.C.E. q_2 et $\eta_2 q_2$ peuvent, eux aussi, s'exprimer en fonction de Δ_1 et Δ_2 :

$$q_r = -\frac{7}{3} (\Delta_1 + \Delta_2) \cdot \frac{1}{e^2 \langle r^2 \rangle_{3d}}$$

$$\eta_r q_r = -\frac{7}{3} (\Delta_2 - \Delta_1) \cdot \frac{1}{e^2 \langle r^2 \rangle_{3d}} \qquad \text{E.VIII-16}$$

III - ETUDE DES SPECTRES MÖSSBAUER DE Fe_2GeS_4 (Meyer et al., 1975-a)

1°) Evolution de l'absorption Mössbauer entre 500 et 5 K

La figure VIII-2 regroupe quelques spectres Mössbauer de Fe_2GeS_4 obtenus à différentes températures. L'examen de l'ensemble montre que pour :

a - $T > T_N = 147$ K

Le spectre d'absorption est constitué d'un doublet, ou plus exactement de deux doublets qui coïncident dès l'ambiante aux basses températures, et qui se séparent lorsqu'on chauffe l'échantillon. Dans cette zone Fe_2GeS_4 est effectivement paramagnétique.

On distingue également la présence d'un autre doublet quadrupolaire de très faible intensité, dont les caractéristiques :

- déplacement isomérique : δ = 0,08 mm/s
- effet quadrupolaire : ΔE = 0,62 mm/s

correspondent à celles de la pyrite FeS_2, déjà mentionnée. Ce doublet évolue très peu avec la température et subsiste aux très basses températures ; en effet FeS_2 reste paramagnétique à 4,2 K (Néel, 1953), (Miyahara, 1968). La présence de cette impureté n'est donc pas très gênante.

b - $69 < T < 147$ K

A 147 ± 2 K apparaît un arrangement magnétique qui évolue de façon continue jusqu'à 69 K, température à laquelle le spectre subit une nette transformation.

La température d'ordre T_1 reste la même que les enregistrements soient faits en température croissante ou décroissante ; il n'y a pas d'hystérésis thermique. Cette transition est vraisemblablement du second ordre.

c - $T < 69$ K

Le spectre Mössbauer qui apparaît brutalement à 69 K est très différent du

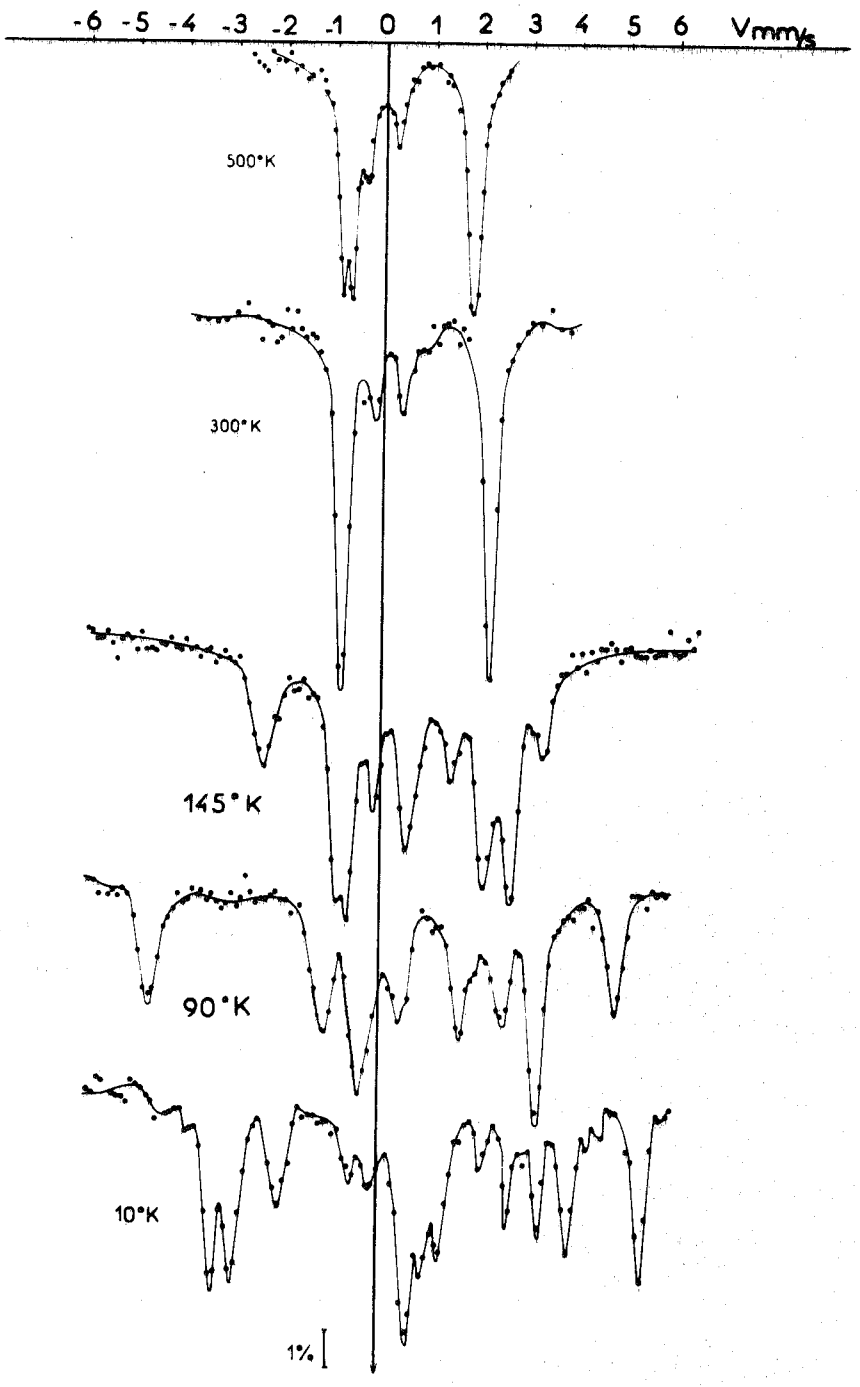


Figure VIII-2 : Fe_2GeS_4 ; spectres Mössbauer à différentes températures

précédent, et évolue peu avec la température.

Le deuxième point de transition T_2 est, compte-tenu de la brutalité du phénomène, très bien déterminé :

$$T_2 = 69 \pm 0,5 \text{ K}$$

Cependant, pour lui aussi, on ne note pas d'hystérésis thermique, ce qui ne permet pas de conclure que cette transition est du premier ordre.

2°) *Etude de Fe_2GeS_4 paramagnétique*

A l'ambiante, les doublets coïncident parfaitement et l'on ne distingue pas la présence de deux sites cristallographiques. A basse température, les effets quadrupolaires sont donc très voisins sur les deux sites :

$$\Delta E = 3,02 \text{ mm/s}$$

Le déplacement isomérique, commun lui aussi aux deux sites :

$$\delta = 0,98 \text{ mm/s} \quad \text{par rapport à l'acier inox}$$

correspond bien à un ion Fe^{2+} de structure électronique $3d^6 4s^x$. D'après les abaques de Walker, le taux d'occupation des orbitales 4s par les électrons des ligandes est :

$$x = 18 \ \%$$

Rappelons que le rapport de contraction covalente de Fe_2GeS_4, $R_V = 0,924$, correspond d'après nos relations E.V-1 à un taux de covalence x = 17 %.

Lorsque la température s'élève, les doublets se séparent ; les déplacements isomériques et les effets quadrupolaires sont maintenant distincts. Ceci s'explique par le fait qu'à haute température tous les niveaux électroniques sont impliqués dans la moyenne calculée pour q_V (cf. E.VIII-12) et pas seulement les niveaux les plus bas comme c'est le cas à basse température. Dès lors, la légère différence entre les structures électroniques des cations Fe(1) et Fe(2) apparaît plus nettement lorsque le phénomène observé porte sur un plus grand nombre de niveaux.

3°) *Calcul du G.C.E. agissant sur les deux sites Fe^{2+}*

Les spectres correspondant à un ordre magnétique sont complexes et la décomposition en pics propres à chacun des sites est délicate. La connaissance de l'orientation des axes principaux du G.C.E. par rapport aux axes cristallins, jointe à celle de la direction des moments magnétiques atomiques, simplifie beaucoup le choix des décompositions possibles.

L'examen des éléments de symétrie des sites de Fe(1) et de Fe(2) n'apporte pas beaucoup de renseignements ; un seul point est acquis, la présence d'un miroir m_y sur le site Fe(2) impose que l'un des axes propres soit parallèle à $\vec{b}$. Le calcul du tenseur q_T est nécessaire.

a - Contribution au G.C.E. des ions environnants ; calcul de q_r

Pour cette contribution, seules les composantes mono- et dipolaires sont considérées, encore néglige-t-on tous les dipoles autres que les dipoles $\vec{p}$ associés aux anions soufre, les cations étant peu polarisables. Le tenseur $V_{ij}(r)$ s'écrit donc :

$$V_{ij}(r) = V^P_{ij} + \alpha_s V^D_{ij}$$

où : V^P_{ij} et V^D_{ij} sont tels que définis par E.VIII-14, E.VIII-15, et où α_s est la polarisabilité de S^{2-}, telle que :

$$\vec{p} = \alpha_s \vec{E}$$

Le calcul de tous les termes du tenseur $V_{ij}(r)$ a été effectué par ordinateur selon un programme Algol de C. Meyer. Les sommations portaient sur tous les ions situés à l'intérieur d'une sphère de 50 Å de rayon, centrée sur chacun des sites Fe(1) et Fe(2).

Tous ces calculs ont été faits pour plusieurs valeurs de α_s. Les contraintes imposées :

$$|\Delta E(1)| \simeq |\Delta E(2)| \simeq \Delta E_{\text{expérimental}} = 3 \text{ mm/s}$$

et

$$\Delta_1 \simeq \Delta_2 \simeq 10^2 \text{ à } 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

fixent la valeur de α_s à :

$$\alpha_s = 1,0.10^{-24}\ cm^3$$

valeur un peu faible à priori, qui est cependant adoptée pour la suite.

Le tableau VIII-1 donne les composantes

$$q_{ij}(r) = \frac{1}{e} V_{ij}(r)$$

du tenseur du G.C.E. dû au réseau, de chaque site.

Tableau VIII-1
Contribution du réseau au tenseur du G.C.E.

q_{ij}	Site Fe(1) ($x10^{22}$)	Site Fe(2) ($x10^{22}$)
q_{xx}	- 1,7743	8,6030
q_{yy}	1,7403	- 11,1298
q_{zz}	- 0,0040	2,5268
q_{xy}	- 0,5372	- 0,3396
q_{xz}	- 10,5802	- 1,2112
q_{yz}	0,0576	- 0,3001

En diagonalisant ces tenseurs, on obtient la valeur des composantes principales du G.C.E. et leur orientation dans le repère cristallographique, voir tableau VIII-2. La figure VIII-3 montre l'orientation des trièdres du G.C.E. par rapport aux axes cristallins.

On remarque que la composante $q = q_{zz}$ du site Fe(1) est située, pour l'atome (0 0 0), suivant la deuxième bissectrice du plan $(\vec{a}, \vec{c})$, ce qui correspond à un axe quaternaire de l'octaèdre Fe(1) ; ce premier site peut donc être considéré comme axial.

Pour l'atome de fer $(x\ \frac{1}{4}\ z)$ du site Fe(2), il n'en est pas de même ; la composante q est située suivant $\vec{b}$ qui ne correspond qu'à un axe d'ordre 2 ; ce site n'est pas axial.

Tableau VIII-2

Composantes principales et orientation du G.C.E.

Site		q_{ii} (cm^{-3})	q_{ii}/Ox	q_{ii}/Oy	q_{ii}/Oz
Fe(1)	q_{xx}	$1,7372.10^{22}$	89°	3°	87°
	q_{yy}	$9,7624.10^{22}$	47°	93°	43°
	q_{zz}	$-11,4996.10^{22}$	43°	89°	47°
Fe(2)	q_{xx}	$2,3038.10^{22}$	79°	89°	11°
	q_{yy}	$8,8394.10^{22}$	11°	89°	79°
	q_{zz}	$-11,1432.10^{22}$	89°	2°	89°

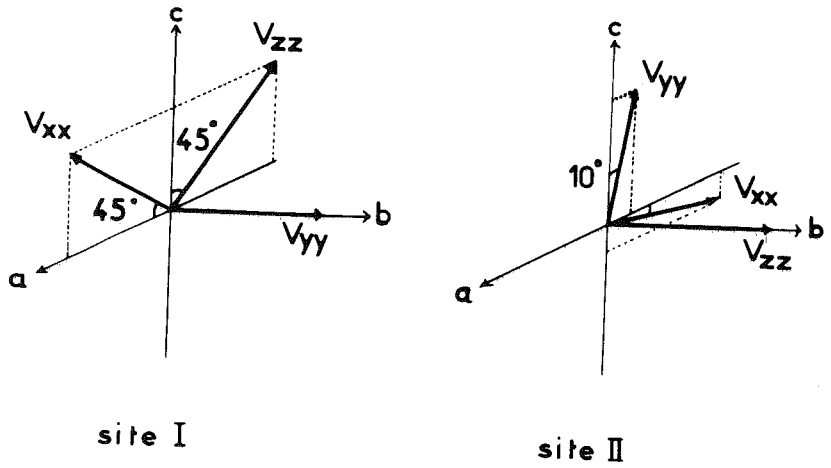


Figure VIII-3 : Fe_2GeS_4 ; orientation du repère du G.C.E. par rapport aux axes cristallins sur les deux sites de fer

Les valeurs des paramètres quadrupolaires q_r et η_r définis en E.VIII-2 sont respectivement :

- Site Fe(1)

$q_r(1) = -\ 11{,}5.10^{22}\ cm^{-3}$

$\eta_r(1) = \quad 0{,}698$

- Site Fe(2)

$q_r(2) = -\ 11{,}1.10^{22}\ cm^{-3}$

$\eta_r(2) = \quad 0{,}586$

b - *Contribution au G.C.E. de l'électron de valence ; calcul de q_v*

Le calcul de cette contribution est fait dans l'approximation d'Ingalls (1964). On suppose tout d'abord que les axes principaux de $q_T(v)$ ont la même direction que ceux de $q_T(r)$, ce qui est raisonnable car $q_{ij}(v)$ dépend directement de $q_{ij}(r)$ par l'intermédiaire du champ cristallin.

La décomposition du niveau ^5D de l'ion Fe^{2+} est telle que décrite au paragraphe II, et les paramètres q_r, η_r peuvent s'exprimer en fonction de Δ_1 et Δ_2 selon E.VIII-16. Inversement, on peut écrire :

$$\Delta_1 = \frac{e^2 \langle r^2 \rangle_{3d}}{14} (\eta_r q_r - 3q_r)$$
$$\Delta_2 = \frac{-\ e^2 \langle r^2 \rangle_{3d}}{14} (\eta_r q_r + 3q_r) \qquad \text{E.VIII-17}$$

ce qui donne avec $\langle r^2 \rangle = 1{,}4$ u.a. (Ingalls, 1964) :

- Pour le site Fe(1)

$\Delta_1 = 171{,}6.10^{-15}$ ergs $= 863\ cm^{-1}$

$\Delta_2 = 275{,}6.10^{-15}$ ergs $= 1387\ cm^{-1}$

- Pour le site Fe(2)

$\Delta_1 = 174{,}3.10^{-15}$ ergs = 877 cm^{-1}

$\Delta_2 = 259{,}0.10^{-15}$ ergs = 1304 cm^{-1}

La relation E.VIII-13 exprime q_V et η_V en fonction de Δ_1 et Δ_2, ce qui donne :

- Pour le site Fe(1)

$q_V(1) = 1815{,}5.10^{22}$ cm^{-1}

$\eta_V(1) = 0{,}022$

- Pour le site Fe(2)

$q_V(2) = 1816{,}5.10^{22}$ cm^{-1}

$\eta_V(2) = 0{,}020$

c - *Calcul de l'effet quadrupolaire global*

La relation de Sternheimer permet de calculer les paramètres du G.G.E. total :

$$q = (1 - \gamma_\infty)\, q_r + (1 - R)\, q_V$$

avec $(1 - \gamma_\infty) = 10{,}14$ et $(1 - R) = 0{,}68$. La relation E.VIII-3 permet alors de déterminer l'effet quadrupolaire global ΔE.

Finalement, on obtient les valeurs consignées dans le tableau VIII-3. On remarque que les effets quadrupolaires calculés sont effectivement comparables sur les deux sites, et que leur valeur est proche de la valeur expérimentale $\Delta E = 3{,}02$ mm/s. D'autre part, le fait que les valeurs de Δ_1 et Δ_2 soient positives semble indiquer que le fondamental est un singulet comme nous l'avons supposé au chapitre précédent.

Tableau VIII-3

Principales caractéristiques de l'effet quadrupolaire

Sites	V_{zz} (10^{16}) (u. e. s.)	V_{zz}/Ox	V_{zz}/Oy	V_{zz}/Oz	η	Δ_1 (cm^{-1})	Δ_2 (cm^{-1})	ΔE (mm/s)
Fe(1)	0,536	43°	89°	47°	0,05	860	1390	3,36
Fe(2)	0,539	89°	2°	89°	0,04	880	1300	3,37

4°) Etude du premier arrangement magnétique ; $T_1 < T < T_2$

Les spectres Mössbauer comportent dans toute cette zone de température huit raies bien distinctes seulement. L'orientation très différente des G.C.E. sur les deux sites interdit, cependant, la présence de deux spectres à huit raies exactement confondus. On a donc affaire à un spectre complexe dont la décomposition en pics d'absorption est délicate ; cf. figure VIII-4.

Un calcul complet des énergies de transition est alors nécessaire. En effet la symétrie très basse des sites Fe(1) et Fe(2) et la présence d'interactions magnétiques et quadrupolaires de même ordre de grandeur interdisent toute approximation. Pour chaque site, les paramètres δ, ΔE, η, H, θ et Φ définis en E.VIII-8, sont donc introduits dans le calcul, soit au total 12 paramètres.

Le choix des valeurs initiales affectées à ces douze paramètres est simplifié par les considérations suivantes :

- L'évolution du spectre à T_1 est très progressive ; par continuité avec la zone paramagnétique on peut fournir une valeur approchée de δ, ΔE, et de θ et Φ puisque l'on connait l'orientation du G.C.E. et celle du champ interne supposé parallèle aux moments magnétiques atomiques.

- Au voisinage du point de transition T_1, à 146,5 K par exemple, l'un des doublets quadrupolaire persiste, à peine décomposé, alors qu'ont déjà surgi les raies de structure hyperfine magnétique de l'autre site. Ce dernier possède donc, dès la transition, un champ interne important par rapport à celui du premier site. Les conclusions, tirées de l'étude des structures magnétiques de Fe_2GeS_4, permettent d'associer, sans ambiguïté, les raies de structure hyperfine au site Fe(2).

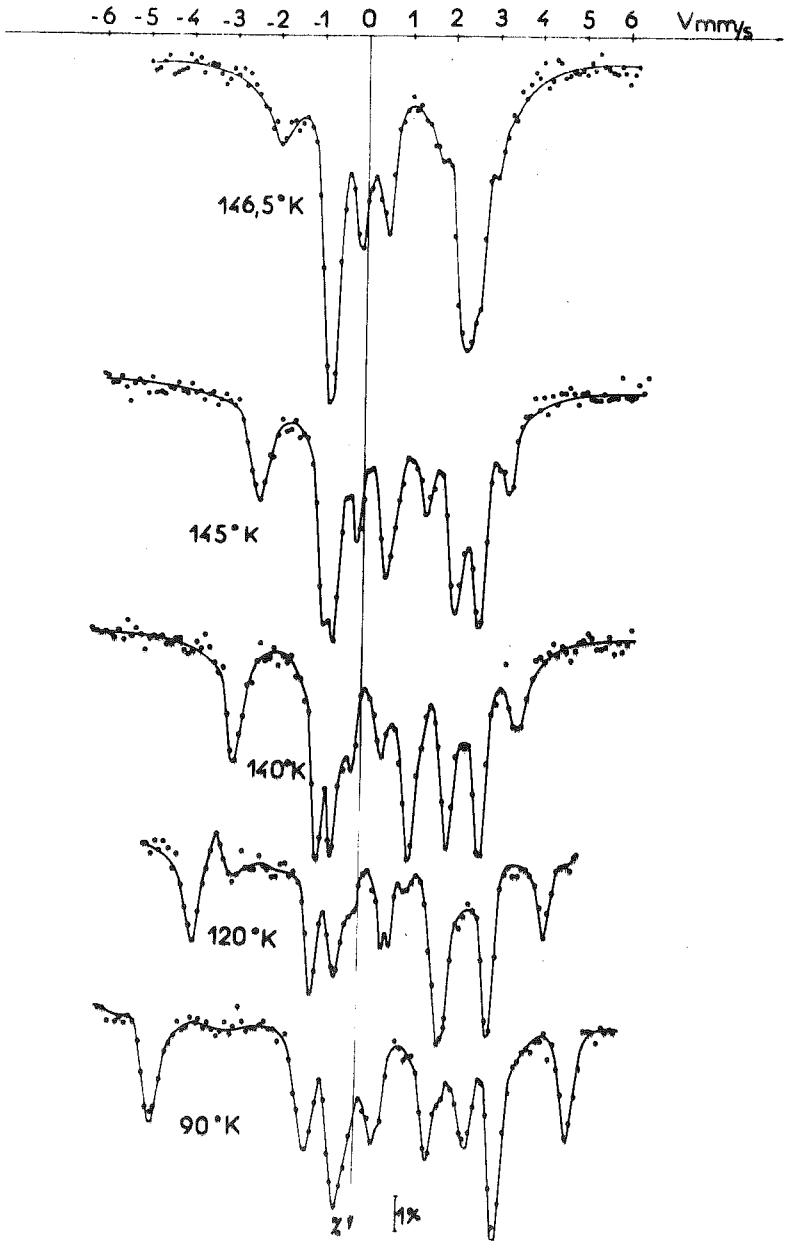


Figure VIII-4 : Fe_2GeS_4 ; spectres Mössbauer ; premier arrangement magnétique

L'abscisse et l'intensité des pics d'absorption sont alors calculés à partir des valeurs affectées à ces paramètres. On construit alors un spectre théorique en sommant les courbes lorentziennes associées au pic :

$$S(x) = \sum_i \frac{a_i (\Gamma/2)^2}{(x-x_i)^2 + (\Gamma/2)^2}$$

où x_i et a_i sont respectivement l'abscisse et l'intensité calculées du pic i et Γ sa largeur à mi-hauteur, fixée à 0,3 mm/s. Un programme d'affinement permet alors en comparant les spectres théoriques et expérimentaux d'ajuster les douze paramètres hyperfins.

Cette série d'opérations effectuées pour plusieurs températures conduit aux résultats du tableau VIII-4. La figure VIII-5 permet de comparer le spectre théorique au spectre expérimental enregistré à 130 K.

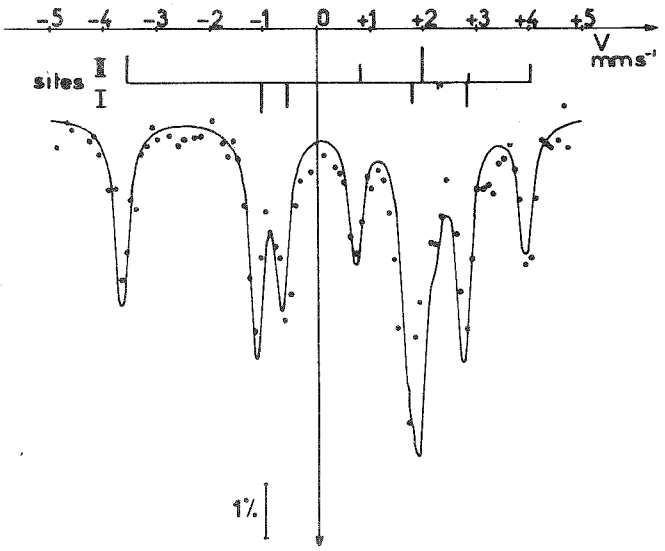


Figure VIII-5 : Fe_2GeS_4 ; spectre calculé (en trait plein) et observé à 130 K

5°) *Etude du deuxième arrangement magnétique ; $T < T_2$*

Le spectre qui apparaît brutalement à T_2 K est très complexe. Il évolue cependant très peu avec la température ; les paramètres hyperfins ne varient donc pas

beaucoup dans cette zone allant de 60 à 10 K.

Une procédure, exactement semblable à celle décrite et utilisée plus haut, permet de décomposer ces spectres complexes, et de déterminer pour chaque site la valeur des paramètres hyperfins à différentes températures. Le tableau VIII-4 résume tous ces résultats.

Tableau VIII-4

Valeurs des paramètres hyperfins de Fe_2GeS_4, en fonction de T

(δ est exprimé par rapport à Cu)

Site	T (K)	Θ (°)	Φ (°)	H (KOe)	δ (mm/s)	ΔE (mm/s)	η
Fe(1)	130	90	90	41	0,75	- 3,08	0
	100	90	90	63	0,81	- 3,09	0
	90	90	90	65	0,82	- 3,1	0
	5,5	50	0	160	0,94	- 3,2	0
Fe(2)	145	0		100	0,80	- 3,1	0
	130	0		172	0,83	- 3,2	0
	100	0		233	0,90	- 3,2	0,2
	90	0		238	0,89	- 3,4	0,2
	60	90	0	225	0,85	2,8	0,4
	5,5	90	0	225	0,93	2,8	0,4

6°) Discussion des résultats obtenus ; conclusions

L'étude de l'effet Mössbauer de Fe_2GeS_4 vérifie bien les résultats acquis par les techniques de mesures d'aimantation, et de diffraction des neutrons. En particulier, la façon dont s'établissent les deux types d'ordre magnétique à T_1 et T_2 K est bien précisée.

La figure VIII-6 illustre l'évolution du champ interne H des sites Fe(1) et F(2) en fonction de la température. On remarque que jusqu'à T_2, le champ interne du premier site est toujours très faible devant celui du second. Celà correspond parfaitement au mécanisme de l'arrangement magnétique que nous avons supposé s'établir à T_1 K : au point de transition les cations Fe(2) s'ordonnent d'eux-mêmes, les cations Fe(1) eux ne s'ordonnent que progressivement dans le champ magnétique créé par les ions Fe(2).

Dans ces conditions, le champ interne de Fe(2) suit, en fonction de la température, une loi de Brillouin, c'est ce qu'on observe ; par contre, sur les sites Fe(1), le champ mesuré est en fait la différence entre le champ dipolaire créé par les moments de Fe(2) et le champ interne propre au site Fe(1). Il est donc faible et suit une loi plus complexe en fonction de la température, analogue à la différence de deux courbes de Brillouin ; c'est aussi ce qu'on observe. A T_2 K, les sites Fe(1) s'ordonnent complètement et leur champ interne mesuré croît brutalement.

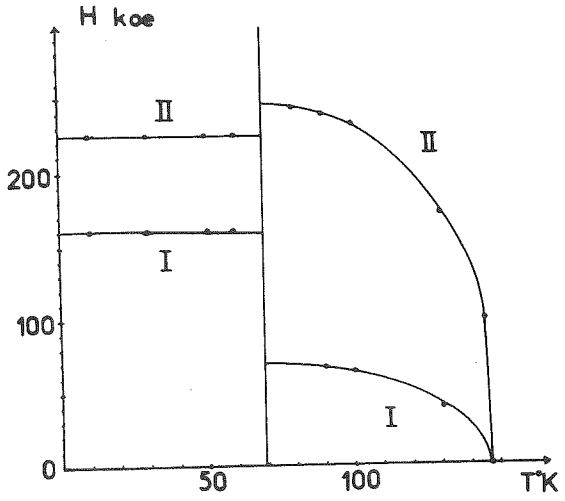


Figure VIII-6 : Fe_2GeS_4 ; évolution du champ interne sur les deux sites de fer

Dans le cas du premier arrangement magnétique, la direction du champ interne, définie par les angles θ et Φ dans le repère du G.C.E., est exactement celle de l'axe $\vec{b}$ si l'on se réfère au tableau VIII-4 et à la figure VIII-3. Pour Fe(1) comme pour Fe(2) ce champ est donc parallèle à la direction des moments magnétiques atomiques.

Dans le cas du deuxième arrangement, on observe pour les champs internes comme, on l'a vu, pour les spins atomiques, une rotation importante dans le plan xOy. La direction de H est encore sur chaque site, parallèle au moment magnétique ; en effet dans le repère du G.C.E., les moments magnétiques des cations sont définis par des angles θ et Φ, tels que :

$$\text{Fe(1)} \begin{cases} \Theta = 129° \\ \Phi = 18° \end{cases} \qquad \text{Fe(2)} \begin{cases} \Theta = 90° \\ \Phi = -1° \end{cases}$$

ce qui est comparable aux angles définissant les champs internes :

$$\text{Fe(1)} \begin{cases} \Theta = 130° \\ \Phi = \sim 0° \end{cases} \qquad \text{Fe(2)} \begin{cases} \Theta = 90° \\ \Phi = 0° \end{cases}$$

($\Theta = 130°$ et $\Theta = 50°$ sont en effet équivalents du point de vue des énergies de transition).

En ce qui concerne la structure électronique fine des ions Fe^{2+}, et de ses implications avec l'anisotropie du composé, les conclusions suivantes peuvent être avancées :

- A la température ambiante, lorsque Fe_2GeS_4 est paramagnétique le calcul du G.C.E. a montré que, dans l'approximation d'Ingalls, Δ_1 et Δ_2 sont positifs et que le niveau fondamental est un singulet. Le moment orbital est donc bloqué.

- Lorsque Fe_2GeS_4 est antiferromagnétique suivant b (premier arrangement), la direction du champ interne, également selon b, est perpendiculaire à l'axe 4 du site Fe(1) ; le gradient de champ électrique q est d'autre part négatif. Ces deux conditions réunies impliquent selon Varret (1972) dans le cas d'un site Fe^{2+}, axial et octaédrique, que le niveau fondamental est un singulet. Cette conclusion serait donc en accord avec notre hypothèse d'une anisotropie purement dipolaire dans cette zone de température. Le site Fe(2), lui, n'est certainement pas axial, et lui étendre le même raisonnement est dangereux.

- En dessous de T_2, la structure magnétique est complexe, le champ interne H fait avec l'axe 4 un angle quelconque et aucune conclusion ne peut être tirée concernant la nature du niveau fondamental. L'hypothèse d'un déblocage du moment orbital ne peut donc pas être confirmée de cette façon.

IV - ETUDE DES SPECTRES MÖSSBAUER DE Fe_2SiS_4 (Meyer C. et al., 1975-b)

Compte-tenu de l'isomorphie des composés Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4, le calcul

théorique du G.C.E. n'a pas été fait pour ce dernier composé. Nous avons admis que les résultats concernant l'orientation du trièdre du G.C.E. sur chacun des sites, et la polarisabilité du soufre, s'appliquaient aussi à Fe_2SiS_4. L'étude des spectres d'absorption a été ensuite conduite de façon identique à la précédente, nous nous bornons donc à en fournir les résultats.

1°) Evaluation des spectres Mössbauer entre 300 et 5 K

Comme le laissaient prévoir les mesures magnétiques, le comportement de Fe_2SiS_4 en fonction de la température est analogue à celui de Fe_2GeS_4. L'examen des spectres d'absorption révèle trois états successifs : (cf. figures VIII-7, VIII-8, VIII-9)

- un état paramagnétique caractérisé par son doublet quadrupolaire ;

- un état magnétique ordonné caractérisé par un spectre à huit raies ;

- un autre état magnétique correspondant à un autre arrangement caractérisé par un spectre complexe de douze raies.

Les points de transition sont situés à :

$T_1 = 127 \pm 0,5$ K

$T_2 = 31 \pm 0,5$ K

ce qui est en assez bon accord avec les résultats des mesures magnétiques. Aucun phénomène d'hystérésis thermique n'a été constaté ici non plus.

2°) Etude de l'état paramagnétique

La présence de deux doublets correspondant aux deux sites Fe(1) et Fe(2) est ici visible dès la température ambiante ; ce n'est qu'à 130 K que les doublets se confondent.

A 300 K, les déplacements isomériques et quadrupolaires sont respectivement :

- Site Fe(1)

$\delta = 1,01$ mm/s $\qquad\qquad \Delta E = 2,83$ mm/s

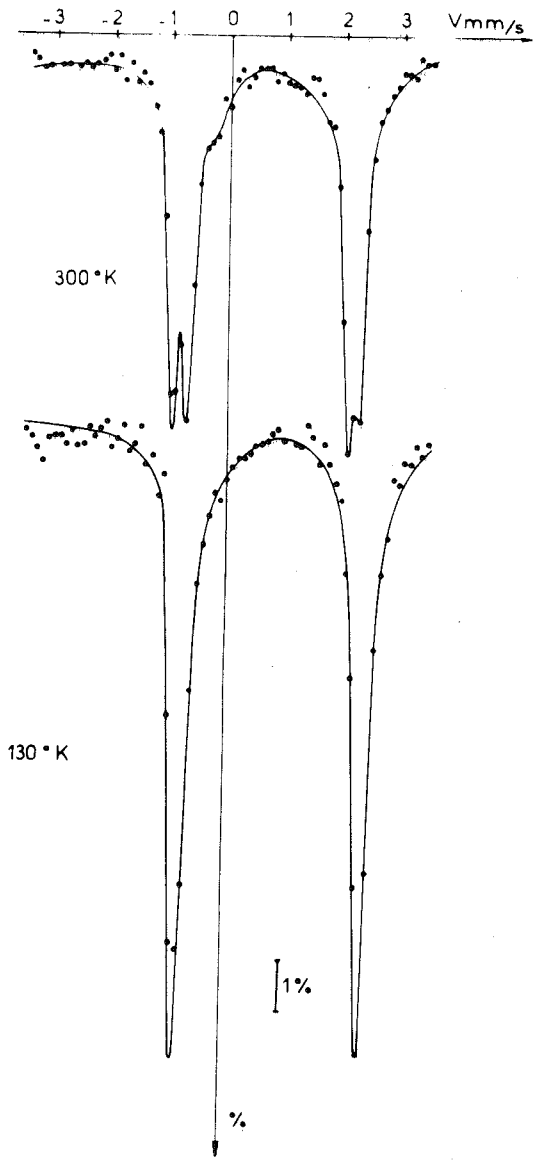


Figure VIII-7 : Fe_2SiS_4 ; spectres Mössbauer ; état paramagnétique

- Site Fe(2)

δ = 0,97 mm/s $\qquad\qquad$ ΔE = 3,20 mm/s

δ est donné par rapport à l'acier inox.

Selon l'échelle de Walker, la valeur moyenne du déplacement isomère, δ = 0,99 mm/s, correspond à un taux de covalence $4s^x$, de x = 15 %.

Le rapport de contraction covalente de Fe_2SiS_4 :

R_V = 0,929

indique, lui, un pourcentage de covalence de : x = 16 %. L'accord est très bon.

3°) *Etude du premier arrangement magnétique ; $T_1 < T < T_2$*

Les spectres obtenus entre 127 et 30 K ressemblent beaucoup à ceux de Fe_2GeS_4 ordonné selon le premier arrangement (cf. figure VIII-8). Les mêmes remarques que précédemment peuvent être faites ; en particulier il existe un champ interne fort dès le point de transition sur les sites Fe(2), alors que sur les sites Fe(1), le champ H croît lentement et reste faible.

L'affinement des spectres enregistrés à différentes températures conduit aux valeurs des paramètres hyperfins du tableau VIII-5. Ces valeurs sont comparables à celles de Fe_2GeS_4. En particulier, les paramètres angulaires du champ interne par rapport aux axes du G.C.E., ont exactement les mêmes valeurs :

- Site Fe(1)

$\Theta = \frac{\Pi}{2}$ $\qquad\qquad$ $\Phi = \frac{\Pi}{2}$

- Site Fe(2)

$\Theta = 0$

Ce qui veut dire, compte-tenu de l'orientation du trièdre du G.C.E. dans le repère cristallin, que $\vec{H}$ est sur les deux sites parallèle à l'axe $\vec{b}$, comme dans le premier arrangement de Fe_2GeS_4.

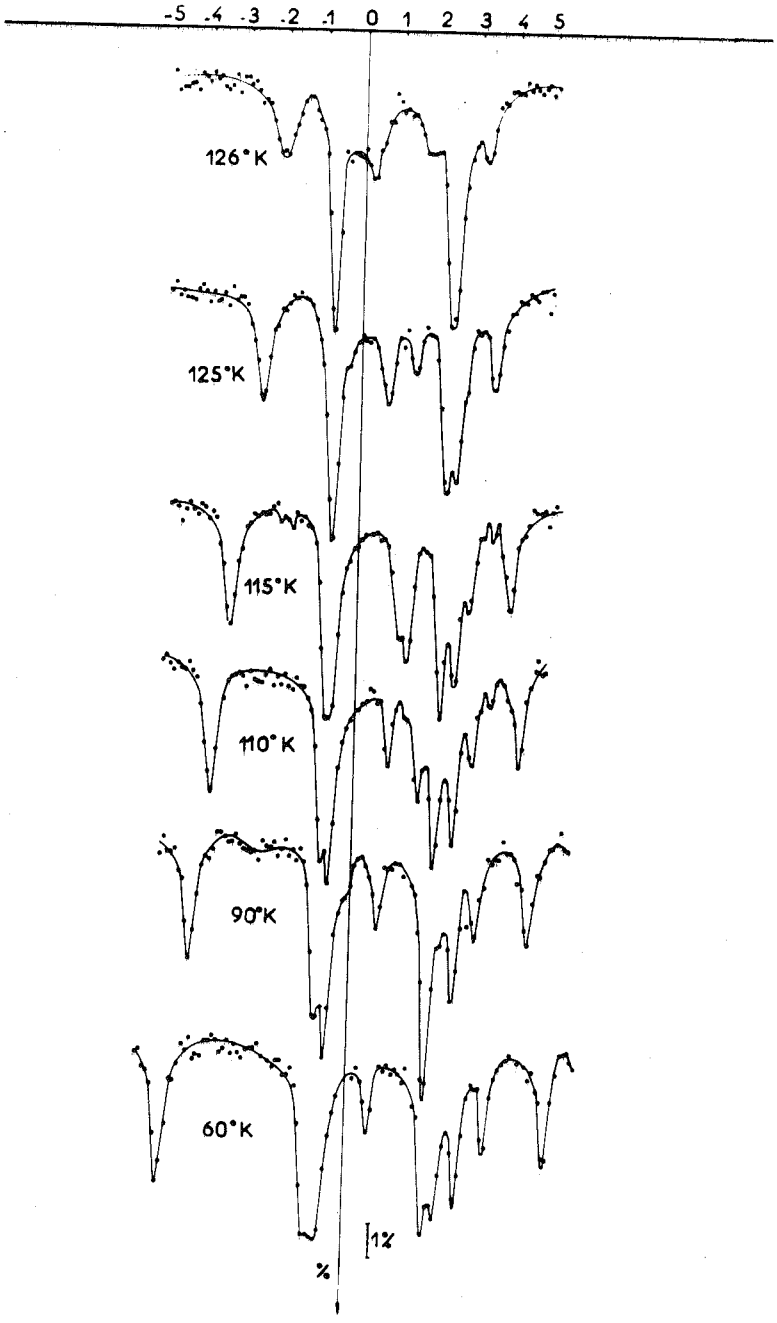


Figure VIII-8 : Fe_2SiS_4 ; spectres Mössbauer ; premier arrangement magnétique

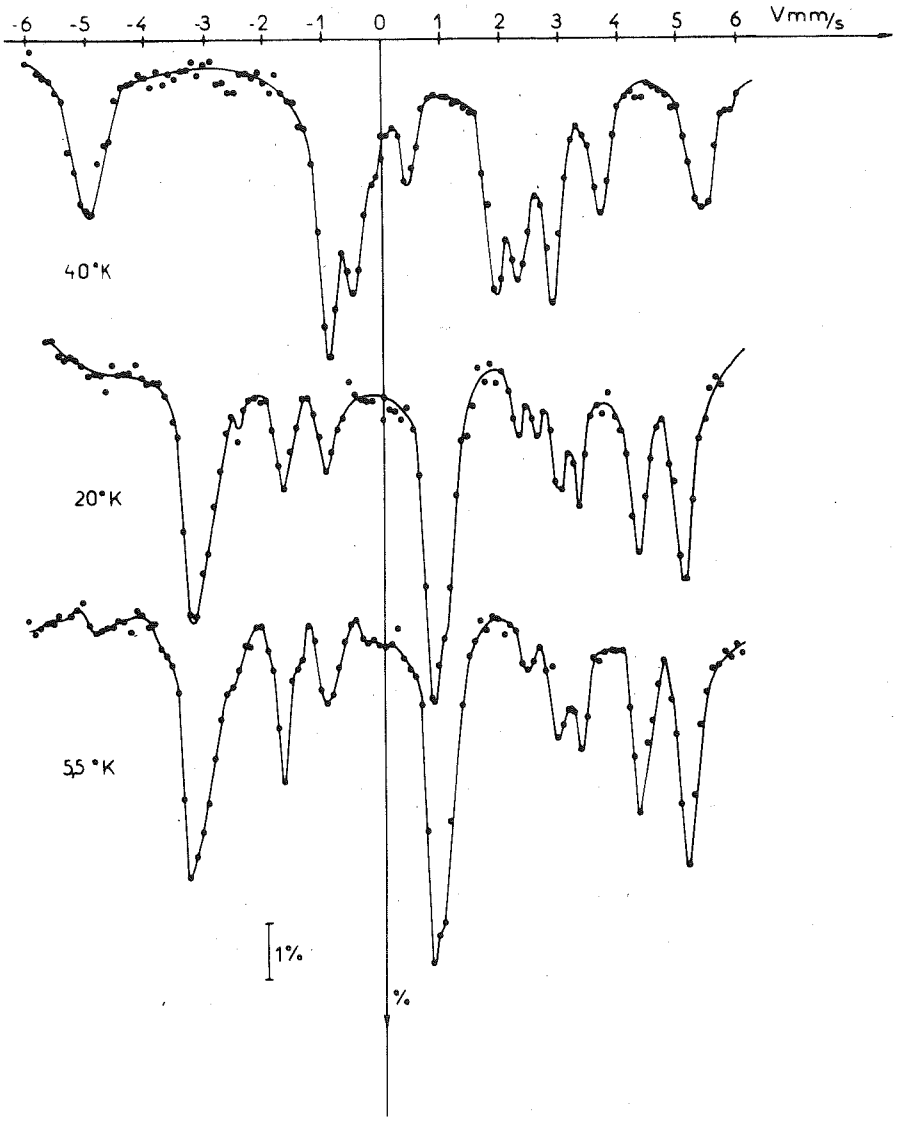


Figure VIII-9 : Fe_2SiS_4 ; spectres Mössbauer ; deuxième arrangement magnétique

4°) Etude du deuxième arrangement magnétique ; $T < T_2$

On constate, là encore, une nette ressemblance entre les spectres de Fe_2SiS_4 et de Fe_2GeS_4. On note, d'autre part, la même fixité du spectre, en fonction de la température, que nous avions déjà constatée pour le thio-germanate ; voir figure VIII-9.

Le tableau VIII-5 donne les valeurs des paramètres hyperfins du spectre enregistré à 20 K ; la figure VIII-10 précise la décomposition de ce spectre.

Tableau VIII-5
Valeurs des paramètres hyperfins de Fe_2SiS_4, en fonction de T
(δ est exprimé par rapport à Cu)

Site	T (K)	Θ (°)	Φ (°)	H (KOe)	δ (mm/s)	$\Delta E'$ (mm/s)	η
Fe(1)	125	90	90	10	0,86	- 3,0	0
	100	90	90	25	0,84	- 3,0	0
	82	90	90	34	0,79	- 3,0	0
	40	90	90	37	0,84	- 3,1	0
	20	50	0	195	0,95	- 3,2	0
Fe(2)	125	0		106	0,76	- 3,4	0,2
	100	0		198	0,91	- 3,4	0,2
	82	0		227	0,98	- 3,4	0,2
	40	0		268	1,14	- 3,5	0,2
	20	90	0	177	0,99	3,0	0,7

Les paramètres angulaires du champ interne sont, ici encore, les mêmes que ceux de Fe_2GeS_4 :

- Site Fe(1)

$\Theta = 130°$ $\Phi \sim 0°$

- Site Fe(2)

$\Theta = 90°$ $\Phi = -1°$

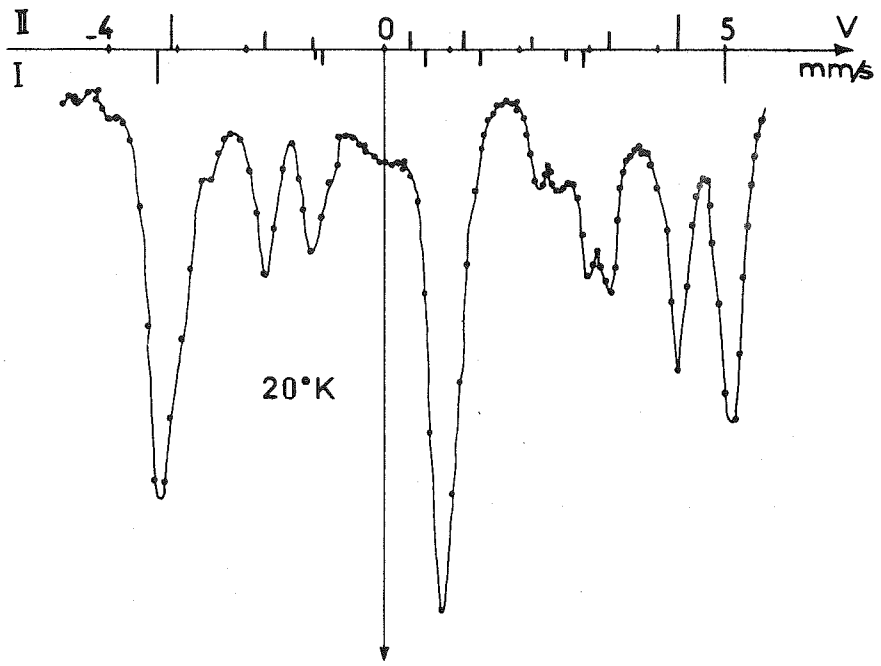


Figure VIII-10 : Fe_2SiS_4 ; spectre observé et calculé à 20 K

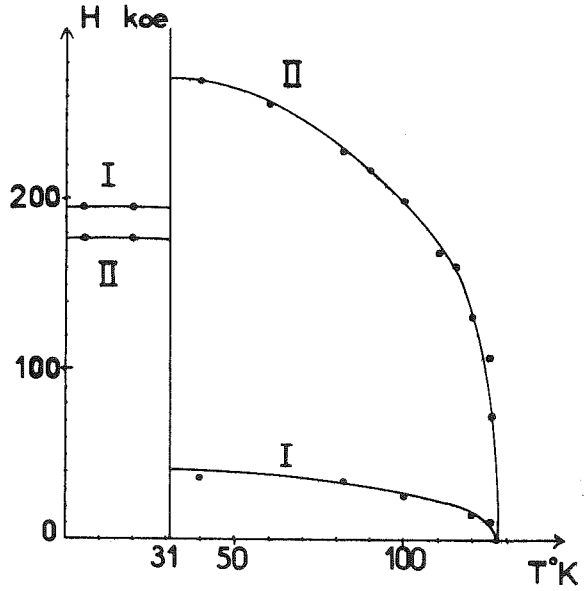


Figure VIII-11 : Fe_2SiS_4 ; évolution du champ interne sur les deux sites de fer

Les champs internes sont donc non colinéaires, et leur configuration est identique à celle de Fe_2GeS_4.

La figure VIII-11 montre la variation de ces champs, en fonction de la température ; elle est semblable à la figure VIII-6 et traduit donc un mécanisme de l'ordre magnétique, identique.

5°) *Conclusion*

Toutes les conclusions que nous avons tirées de l'étude de l'effet Mössbauer de Fe_2GeS_4 peuvent être répétées dans le cas de Fe_2SiS_4. Les résultats fournis par la spectrométrie Mössbauer, joints à ceux des mesures magnétiques, montrent, sans ambiguïté, que les structures magnétiques observées chez Fe_2GeS_4 peuvent être proposées pour Fe_2SiS_4.

REFERENCES DU CHAPITRE VIII

INGALLS R., (1964) - Phys. Rev., 133, 3A, 787

JANOT C., (1972) - L'effet Mössbauer et ses applications. Masson et Cie (Paris)

MEYER C., GROS Y., et VINCENT H., (1975-a) - Solid State Comm. (à paraître)

MEYER C., GROS Y., VINCENT H., et E. F. BERTAUT, (1975-b) - J. Phys. Chem. Solids (à paraître)

MIYAHARA S., TERANISKI T., (1968) - J. Appl. Phys., 39, 896

NEEL L., et BENOIT R., (1953) - C. R. Acad. Sci. Paris, 237, 444

VARRET F., (1972) - Thèse d'Etat, Paris

WALKER L. R., WERTHEIM G. K., JACARINO V., (1961) - Phys. Rev. Letters, 6, 98

QUATRIEME PARTIE

CHAPITRE IX

ETUDE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE Mn_2GeO_4 A 4,2 K

I - HISTORIQUE

En 1970, des modèles d'arrangement magnétique avaient été proposés, principalement par l'équipe de R.E. Newnham, du M.I.T., pour tous les oxydes mixtes connus de structure olivine ; il restait une exception : Mn_2GeO_4.

Creer et Troup (1970) ont alors tenté de combler cette lacune. Ils ont montré, par des mesures magnétiques d'une part, et par diffraction neutronique, d'autre part, que Mn_2GeO_4 est antiferromagnétique à basse température ; mais la structure magnétique complexe du composé n'a pu être résolue. En effet, ces auteurs ont noté sur le diffractogramme de poudre deux systèmes de raies magnétiques : un système de raies analogue à celui observé dans Mn_2GeS_4, indexable dans la maille chimique, et un autre système de petits pics qu'ils n'ont pas réussi à indexer, quelque soit le type de maille essayé. En effet, différentes tentatives pour expliquer la structure par un arrangement de spins conique ont échoué, aucun modèle ne rendant compte des intensités des satellites observés. Finalement, seul le premier système de raies a été expliqué par une configuration de moments identique à celle rencontrée dans Mn_2GeS_4 à 45 K ; c'est-à-dire : un mode antiferromagnétique collinéaire de type C-C' parallèle à Oy et dont les moments magnétiques observés sont incomplets sur le premier site Mn(1) (m_1 = 3 μ_B au lieu des 5 μ_B attendus).

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude de la structure magnétique de Mn_2GeO_4.

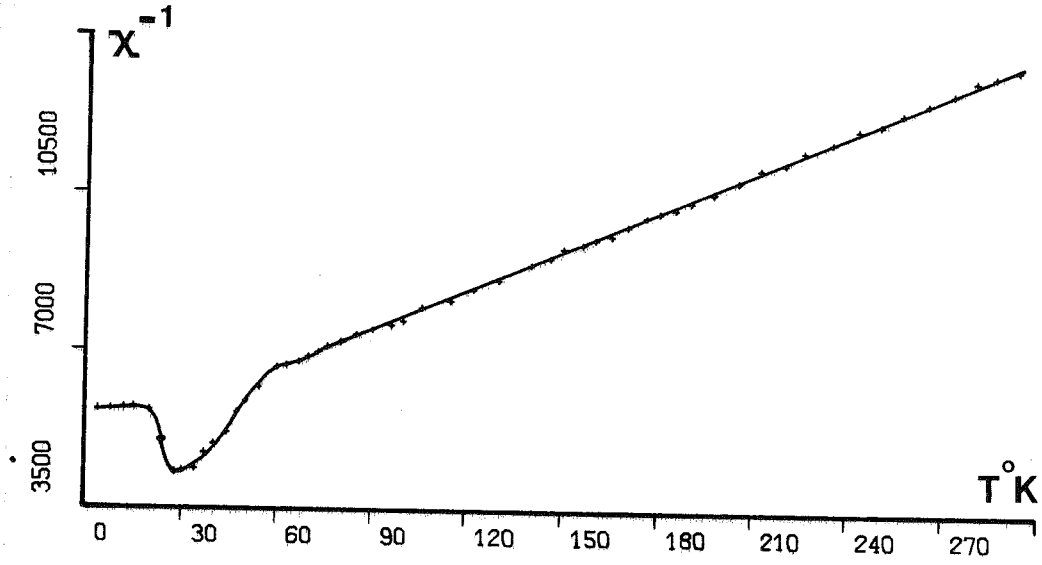


Figure IX-1 : Mn_2GeO_4 ; susceptibilité magnétique inverse

II - ETUDE EXPERIMENTALE

1°) Préparation chimique et caractérisation aux rayons X

Une vingtaine de cm^3 de Mn_2GeO_4 ont été préparés pour leur étude de diffraction neutronique. Un mélange stoechiométrique de $MnCO_3$ et de GeO_2, finement broyé, était calciné à 600°C pendant 12 heures sous atmosphère réductrice de H_2. Le carbonate étant alors décomposé, le mélange broyé à nouveau était porté à 1000°C pendant 48 heures, sous atmosphère d'hydrogène saturée de vapeur d'eau à la température ambiante. La poudre était alors refroidie lentement jusqu'à la température ordinaire.

Le produit obtenu, contrôlé aux rayons X, était pur et bien cristallisé. Les paramètres de la maille orthorhombique ont été déterminés à partir d'un cliché de chambre à focalisation ; après affinement, on obtient les valeurs suivantes, sensiblement plus grandes que celles mesurées par Durif (1959) :

a = 10,725(5) Å
b = 6,302(2) Å
c = 5,063(2) Å

2°) Etude de la susceptibilité magnétique

L'étude de la susceptibilité magnétique de Mn_2GeO_4 a été faite comme précédemment, en utilisant la méthode d'extraction. La figure IX-1 représente la variation de $1/\chi$ en fonction de la température. Cette courbe est assez semblable à celle obtenue par Creer et al. ; les anomalies de susceptibilité y sont cependant plus marquées. Le comportement magnétique qu'elle traduit est complexe et rappelle assez celui de Mn_2GeS_4.

On peut distinguer trois et même quatre régions, délimitées par trois températures T_1, T_2 et T_3. Tout d'abord, une partie rectiligne correspondant à un état paramagnétique jusqu'à T_1 = 65 K environ ; à cette température, on note un léger fléchissement, puis une décroissance rapide de la susceptibilité inverse. A T_2 = 28 K, la courbe passe par un minimun, remonte rapidement jusqu'à T_3 = 20 K, pour se stabiliser et même décroître à nouveau.

Compte-tenu des résultats de nos études précédentes concernant les thiolivines et en particulier Mn_2GeS_4, nous pensons qu'un ordre antiferromagnétique à longue distance s'établit sur les sites Mn(2) et partiellement sur les sites Mn(1),

dès la température T_1 ; la température de Néel de Mn_2GeO_4 serait donc de 65 ± 5 K et non pas de 24 K (Creer, 1970). A T_2 = 28 K, les sites Mn(1) s'ordonnent complètement avec peut-être un réarrangement de la structure magnétique. La décroissance de la susceptibilité qui s'amorce à nouveau dès T_3 = 20 K est anormale, et pourrait correspondre à l'établissement d'une structure plus complexe encore.

La constante de Curie atomique mesurée correspond à celle du cation Mn^{2+}, elle figure ainsi que les autres caractéristiques magnétiques dans le tableau IX-1.

Tableau IX-1
Caractéristiques magnétiques de Mn_2GeO_4

	C (atomique)	μ_{eff} (μ_B)	Θ_p (K)	$T_N = T_1$ (K)	T_2 (K)	T_3 (K)	T_N/Θ_p
Mn_2GeO_4	4,1 ± 0,3	5,7 ± 0,2	153 ± 20	65 ± 5	28 ± 3	20	0,42

La température de Néel de Mn_2SiO_4 est de 50 ± 5 K. On peut remarquer dans tout ce qui précède que les températures d'ordre des germanates sont toujours plus élevées que celles des silicates correspondants ; il en est de même des taux de covalence mesurés par R_V.

3°) *Etude des diagrammes de diffraction des neutrons*

La figure IX-2 montre les diagrammes de poudre obtenus à 110 et 4,2 K, en utilisant un faisceau de neutrons monochromatiques de 2,03 Å de longueur d'onde.

a - *Etude à 110 K*

A cette température, qui est celle d'équilibre de notre cryostat lorsque l'azote liquide occupe l'enceinte extérieure, Mn_2GeO_4 est encore paramagnétique. Nous avons préféré enregistrer un diagramme de poudre à 110 K plutôt qu'à l'ambiante, afin d'obtenir un enregistrement comparable du point de vue des phénomènes thermiques, aux diffractogrammes obtenus à 4,2 et 2 K.

Outre les raies caractéristiques de la structure olivine, on observe la présence de quelques pics parasites. Ces petits pics sont dus à des réflexions nucléai-

res fortes (221, 401, etc...) de neutrons de longueur d'onde $\lambda/3$. En effet, pour le cristal de germanium utilisé comme monochromateur, la contribution à la diffraction des plans 333 n'est pas négligeable devant celle des plans 111.

Afin surtout de déterminer avec précision le facteur d'échelle, nous avons procédé à un affinement de la structure ; les paramètres résultants figurent dans le tableau IX-2 ; le tableau IX-3 permet de comparer les intensités calculées et observées des premières raies nucléaires.

Tableau IX-2

Paramètres atomiques de Mn_2GeO_4 à 110 K

		x	y	z
O(1)	8d	0,339(2)	0,056(1)	0,248(1)
O(2)	4c	0,575(1)	1/4	0,217(2)
O(3)	4c	0,415(2)	1/4	0,736(2)
Ge	4c	0,404(0)	1/4	0,049(2)
Mn(1)	4a	0	0	0
Mn(2)	4c	0,229(0)	1/4	0,505(3)

Tableau IX-3

Mn_2GeO_4 - Intensités nucléaires calculées et observées à 110 K après correction de Lorentz

h k l	I_c	I_o	h k l	I_c	I_o
2 0 0	5,1	5	2 1 1	0,2	37
1 0 1	68,8	69	0 2 0	36,8	
2 1 0	103,7	104	3 0 1	6,8	6
0 1 1	27,7	27	2 2 0	252,2	449
1 1 1	69,1	78	4 0 0	196,0	
2 0 1	8,0				

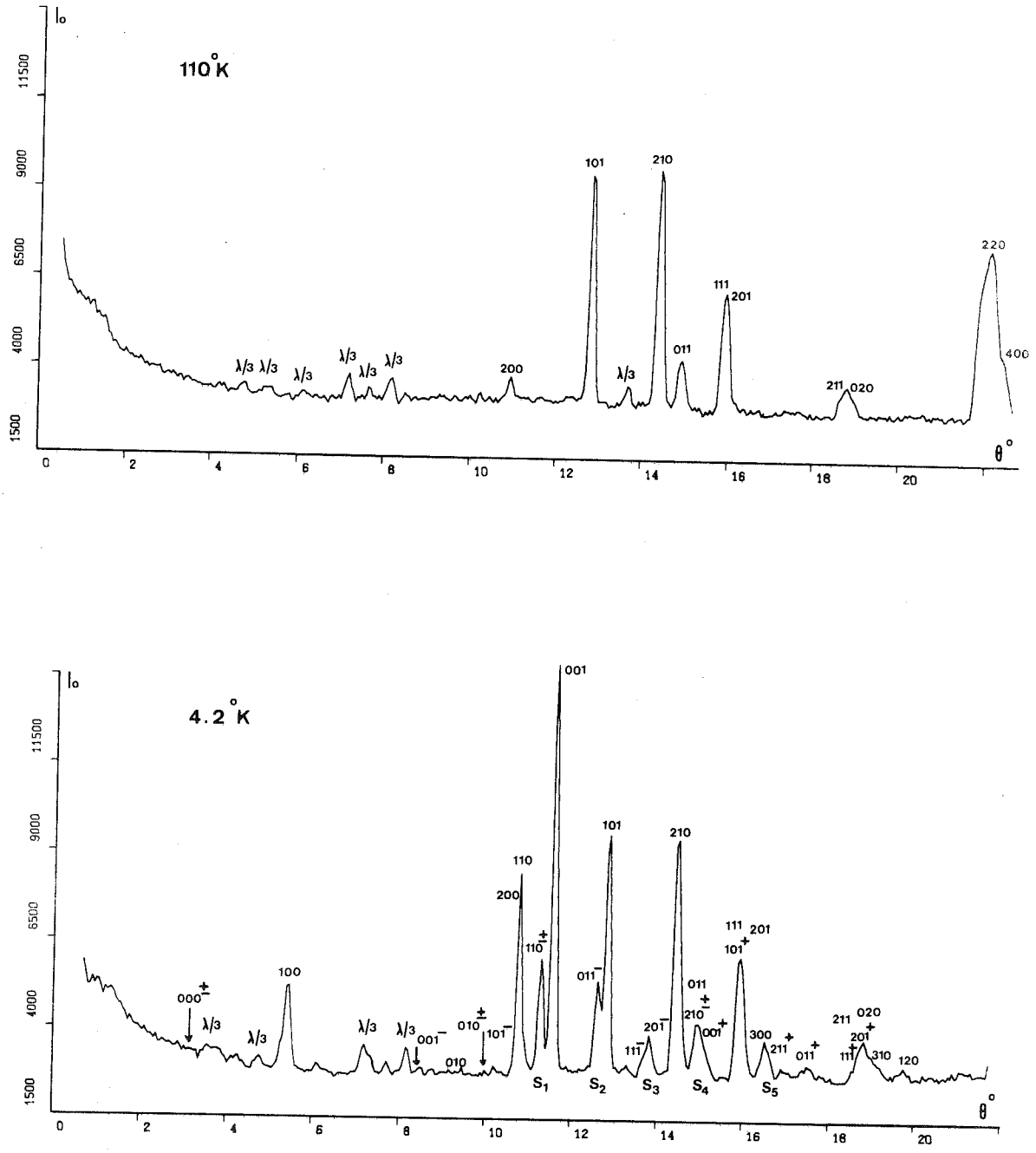


Figure IX-2 : Mn_2GeO_4 ; diagrammes de diffraction neutronique (λ = 2,03 Å ; T = 110, 4,2 K)

b - *Etude à 4,2 et 2 K*

A la température de l'hélium liquide de nouvelles raies apparaissent. Certaines de ces réflexions s'indexent dans la maille chimique, et correspondent donc à un vecteur de propagation k = [0 0 0]. D'autres, plus faibles, ne s'indexent dans aucune maille orthorhombique simple, multiple de la maille cristallographique. Enfin, on note la présence de raies encore plus faibles, qui correspondent à des réflexions magnétiques fortes, de neutrons de longueur d'onde $\lambda/3$, $(\frac{110}{3}, \frac{001}{3})$ par exemple. Toutes ces raies souvent se superposent, ce qui gêne considérablement la recherche d'un modèle d'arrangement magnétique.

Afin de voir comment se comportaient les pics non indexés à plus basse température, nous avons enregistré un diffractogramme à la température de l'hélium pompé (autour de 2 K). Le diagramme obtenu n'est que très peu différent du précédent. On remarque cependant une légère diminution des pics magnétiques indexés dans la maille chimique et une légère augmentation des pics satellites non indexés. Il n'y a pas disparition du mode k = [0 0 0].

III - ETUDE DE L'ARRANGEMENT MAGNETIQUE DE VECTEUR k = [0 0 0]

Un modèle d'arrangement colinéaire de type C-C' suivant Oy, tel que le proposent Creer et Troup pour le mode k = [0 0 0], ne donne pas complète satisfaction. L'accord entre les intensités observées et calculées est médiocre, le résidu cristallographique après affinement se fixe à R = 0,21 ; d'autre part et surtout la raie 110 a une intensité calculée moitié de celle observée (17 au lieu de 34), alors que l'ensemble des pics 211, 310 est calculé au contraire beaucoup trop fort (33 au lieu de 22).

Selon la représentation Γ_{1g} à laquelle appartient la configuration $C_y - C'_y$, les modes G_x et A_z sont également possibles sur les sites Mn(1). L'absence de la raie magnétique 010 interdit l'existence d'un mode A_z ; par contre l'introduction d'une composante - G_x améliore de beaucoup l'accord entre les intensités observées et calculées. L'affinement de la structure magnétique conduit alors à la description suivante :

- Site 4a, Mn(1)

- $G_x + C_y$

$S_x = 0,43$ $S_y = 1,19$ $S = 1,27$

- Site 4c, Mn(2)

- C'_y

$S'_y = 2,20$

Le tableau IX-4 permet de comparer les intensités observées et calculées selon ce modèle ; le résidu cristallographique vaut : R = 0,11.

Tableau IX-4

Mode k = [0 0 0] ; intensités magnétiques calculées et observées à 4,2 K après correction de Lorentz

h k l	I_c	I_o	h k l	I_c	I_o
1 0 0	7,2	6	0 1 1	2,7	3
0 1 0	0	0	1 1 1	0	7
1 1 0	33,6	33	2 0 1	9,4	
2 0 0	0		3 0 0	21,6	15*
0 0 1	79,5	82	2 1 1	4,3	23*
1 0 1	0	0	0 2 0	0	
2 1 0	0	4	3 1 0	21,4	
			3 0 1	0	0

*se superpose à une raie du mode k = q.

IV - ETUDE DE L'ARRANGEMENT MAGNETIQUE DE VECTEUR $\vec{k} = \vec{q}$

Aucune maille orthorhombique multiple de la maille chimique ne permet, on l'a vu, d'indexer les pics restants ; aucun dédoublement, ou même élargissement des raies purement nucléaires telles que : 101, 210, 111, 201, ne permet de prétendre à une déformation de la maille à très basse température, entraînant un changement de symétrie. Dans ces conditions, il est logique de rechercher un arrangement de type hélicoïdal, cycloïdal ou même sinusoïdal, dont le vecteur de propagation $\vec{k}$ est dans un rapport irrationnel avec les périodes du réseau réciproque du cristal ; les pics non indexés seraient alors les satellites + ou - des raies h k 1 de la maille cristallographique.

1°) Facteur de structure magnétique dans le cas d'un vecteur $\vec{k} = \vec{q}$ quelconque

Dans le cas d'une structure magnétique ayant un vecteur de propagation rationnel, le facteur de structure magnétique $\vec{F}(\vec{h})$ s'écrit :

$$\vec{F}(\vec{h}) = \sum_{j}^{n} C.f_j(\vec{h}).\vec{S}_j(\vec{R}_j).\exp(2\pi i\vec{h}.\vec{R}_j) \qquad \text{E.IX-1}$$

où :

$$C = \frac{e^2\gamma}{2mc^2} = 0{,}27.10^{-12} \text{ cm}/\mu_B$$

$\vec{h}$ = vecteur de diffusion

$\vec{R}_j$ = vecteur repérant l'atome j dans la maille magnétique

$f_j(\vec{h})$ = facteur de forme de l'atome j

$\vec{S}_j(\vec{R}_j)$ = moment magnétique de l'atome j en μ_B.

Si la maille magnétique comporte ℓ mailles chimiques, F(h) peut s'écrire en décomposant la sommation en deux. Une première sommation porte sur les z atomes magnétiques de la maille chimique, la seconde porte sur les ℓ mailles chimiques de la maille magnétique. Le facteur de structure magnétique, rapporté à une maille cristallographique, s'écrit alors :

$$\vec{F}(\vec{h}) = \frac{C}{\ell}.\sum_{p}^{\ell}\sum_{j}^{z} f_j(\vec{h})\vec{S}_j(\vec{R}_p+\vec{r}_j).\exp(2\pi i\vec{h}(\vec{R}_p+\vec{r}_j)) \qquad \text{E.IX-2}$$

où :

$\vec{r}_j$ = vecteur de position de l'atome j dans la maille chimique

$\vec{R}_p$ = vecteur du réseau, repérant l'origine de la maille chimique.

Dans le cas d'un vecteur de propagation $\vec{q}$ irrationnel, le moment magnétique $\vec{S}_j(\vec{R}_j)$ s'exprime de façon complexe (Bertaut, 1969) :

$$\vec{S}_j(\vec{R}_j) = \vec{S}_{j,q}(\vec{R}_j) + \vec{S}_{j,-q}(\vec{R}_j) \qquad \text{E.IX-3}$$

avec

$$\vec{S}_{j,-q}(\vec{R}_j) = \vec{S}^*_{j,q}(\vec{R}_j)$$

$\vec{S}_{j,q}(\vec{R}_j)$ peut être décrite par la fonction de point suivante (Bertaut, 1970) :

$$\vec{S}_{j,q}(\vec{R}_j)=\frac{S_j}{2}\left|\vec{x}.a_j.\exp(i\alpha_j)+\vec{y}.b_j.\exp(i\beta_j)+\vec{z}.c_j.\exp(i\gamma_j)\right|.\exp(2\pi i\vec{q}.\vec{R}_j) \qquad \text{E.IX-4}$$

où :

$\vec{x}$, $\vec{y}$, $\vec{z}$ sont les vecteurs unitaires des axes cristallins.

S_j = 1) module du moment magnétique $\vec{S}_j$ dans le cas d'un arrangement hélicoïdal, ou cycloïdal

2) valeur quadratique moyenne du moment, dans le cas d'un arrangement colinéaire sinusoïdal.

a_j, b_j, c_j, α_j, β_j, γ_j, des coefficients réels satisfaisant à certaines conditions.

D'autre part, toujours dans le cas de $\vec{q}$ irrationnel, la maille magnétique ne peut pas être définie par rapport à la maille chimique ; la sommation E.IX-4 doit donc porter sur un nombre ℓ de mailles cristallographiques infini :

$$\vec{F}(\vec{h}) = \lim_{\ell \to \infty} \frac{C}{\ell}.\sum_{p}^{\ell}\sum_{j}^{z} f_j(\vec{h}).\vec{S}_j(\vec{R}_p+\vec{r}_j).\exp(2\pi i\vec{h}(\vec{R}_p+\vec{r}_j)) \qquad \text{E.IX-5}$$

Il est intéressant à ce niveau d'introduire des vecteurs $\vec{M}_j$, comme le propose Wolfers (1970), qui ne dépendent ni de la maille, ni de q. On pose :

$$\vec{S}_{j,q}(\vec{R}_j) = \vec{M}_j.\exp(2\pi i\vec{q}.\vec{R}_j) \qquad \text{E.IX-6}$$

Le facteur de structure magnétique E.IX-5 s'écrit donc, en utilisant les relations E.IX-3 et E.IX-6 :

$$\vec{F}(\vec{h}) = \lim_{\ell \to \infty} \frac{C}{\ell}.\sum_{p}^{\ell}\sum_{j}^{z} f_j(\vec{h})\left|\vec{M}_j.\exp(2\pi i(\vec{h}+\vec{q})(\vec{R}_p+\vec{r}_j))+\vec{M}_j^*.\exp(2\pi i(\vec{h}-\vec{q})(\vec{R}_p+\vec{r}_j))\right|$$

que l'on peut encore écrire :

$$\vec{F}(\vec{h}) = C.\sum_{j}^{z} f_j(\vec{h})\left|\vec{M}_j.\exp(2\pi i(\vec{h}+\vec{q})\vec{r}_j).F_1(\vec{h})+\vec{M}_j^*.\exp(2\pi i(\vec{h}-\vec{q})\vec{r}_j).F_2(\vec{h})\right| \qquad \text{E.IX-7}$$

avec :

$$F_1(\vec{h}) = \lim_{\ell \to \infty} \frac{1}{\ell}.\sum_{p}^{\ell} \exp(2\pi i(\vec{h}+\vec{q})\vec{R}p)$$

$$F_2(\vec{h}) = \underset{\ell \to \infty}{\text{limite}} \frac{1}{\ell} \cdot \sum_{p}^{\ell} \exp(2\pi i(\vec{h}-\vec{q}).\vec{R}_p)$$

$F_1(\vec{h})$ et $F_2(\vec{h})$ sont nuls en général, sauf lorsque $\vec{h} + \vec{q}$ ou $\vec{h} - \vec{q}$ sont des vecteurs du réseau réciproque.

Pour $\vec{h} + \vec{q} = \vec{H}$, vecteur du réseau réciproque, on aura donc une réflexion, correspondant à un vecteur diffusion :

$$\vec{h}^- = \vec{H} - \vec{q}$$

et qu'on notera $\vec{h}^-$. De même, pour $\vec{h} - \vec{q} = \vec{H}$, on aura une autre réflexion $\vec{h}^+$:

$$\vec{h}^+ = \vec{H} + \vec{q}$$

Donc chaque noeud du réseau réciproque de vecteur $\vec{H}$ donne lieu à deux réflexions satellites $\vec{h}^-$ et $\vec{h}^+$ de part et d'autre de $\vec{H}$; leurs facteurs de structure s'écrivent :

$$\vec{F}(\vec{h}^-) = C.\sum_{j}^{z} f_j(\vec{h}^-).\vec{M}_j.\exp(2\pi i\vec{H}.\vec{r}_j)$$
$$\vec{F}(\vec{h}^+) = C.\sum_{j}^{z} f_j(\vec{h}^+).\vec{M}_j^*.\exp(2\pi i\vec{H}.\vec{r}_j) \qquad \text{E.IX-8}$$

La relation de Friedel $\vec{F}(-\vec{h}) = \vec{F}^*(\vec{h})$ est encore applicable. Or :

$$-\vec{h}^+ = -\vec{H} - \vec{q} = \vec{H}' - \vec{q} = \vec{h}'^-$$

avec :

$$\vec{H}' = -\vec{H}$$

donc :

$$\vec{F}(\vec{h}^+) = \vec{F}^*(\vec{h}'^-) \qquad \text{E.IX-9}$$

Si l'on compare les expressions E.IX-8 à celle du facteur de structure magnétique classique, où $\vec{k}$ est rationnel, cf. E.IX-1, on remarque qu'elles sont, du point de vue du formalisme, identiques, les vecteurs $\vec{M}_j$ remplaçant les moments magnétiques $\vec{S}_j$. On pourra donc très facilement calculer les facteurs de structure magnétique des satellites de Mn_2GeO_4, en utilisant la relation E.VI-1, qui donne le facteur de structure magnétique classique d'une réflexion h k l d'un composé olivine, tel que Mn_2GeS_4 (cf. chapitre VI).

Ainsi, si l'on pose :

$$\vec{F} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 + \vec{M}_3 + \vec{M}_4 \quad \text{noté} \quad F$$

$$\vec{G} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 + \vec{M}_3 - \vec{M}_4 \quad \text{noté} \quad G$$

$$\vec{C} = \vec{M}_1 + \vec{M}_2 - \vec{M}_3 - \vec{M}_4 \quad \text{noté} \quad C \qquad \text{E.IX-10}$$

$$\vec{A} = \vec{M}_1 - \vec{M}_2 - \vec{M}_3 + \vec{M}_4 \quad \text{noté} \quad A$$

on peut alors écrire les facteurs de structure magnétique des satellites de la façon suivante :

$$F\ (0\ 0\ 0)^- = F + F'$$

$$F\ (0\ 1\ 0)^- = A - jG' \qquad \text{etc... voir tableau IX-5.}$$

Tableau IX-5

Mn_2GeO_4 - Facteurs de structure magnétique $F(h^-)$; k = [0 0 q]

h^-	$F(h^-)$	h^-	$F(h^-)$	h^-	$F(h^-)$
$(000)^-$	$F + F'$	$(011)^-$	$G - jA'$	$(020)^-$	$F - F'$
$(100)^-$	$C + jA'$	$(111)^-$	$A + F'$	$(310)^-$	$G + C'$
$(001)^-$	$C - C'$	$(201)^-$	$C + C'$	$(120)^-$	$C - jA'$
$(010)^-$	$A - jG'$	$(210)^-$	$A + jG'$	$(002)^-$	$F + F'$
$(101)^-$	$F - jG'$	$(211)^-$	$G + jA'$	$(021)^-$	$C + C'$
$(110)^-$	$G - C'$	$(300)^-$	$C - jA'$	$(102)^-$	$C + jA'$
$(200)^-$	$F - F'$	$(301)^-$	$F + jG'$	$(121)^-$	$F + jG'$

2°) *Recherche du vecteur de propagation* $\vec{q}$

Au vecteur $\vec{H}$ de l'espace réciproque, on associe les deux vecteurs $\vec{H} + \vec{q}$ et $\vec{H} - \vec{q}$, définissant ainsi les satellites de $\vec{H}$, $\vec{h}^+$ et $\vec{h}^-$. Les angles de diffraction de ces deux satellites sont alors donnés par :

$$\sin^2\theta^{\pm} = \frac{\lambda^2}{4} (\vec{H} \pm \vec{q})^2 \qquad \text{E.IX-11}$$

Dans le système orthorhombique, E.IX-11 s'écrit :

$$\sin^2\theta^{\pm} = \sin^2\theta + \frac{\lambda^2}{4}\left(\frac{q_x^2}{a^2} + \frac{q_y^2}{b^2} + \frac{q_z^2}{c^2}\right) \pm \frac{\lambda^2}{2}\left(\frac{hq_x}{a^2} + \frac{kq_y}{b^2} + \frac{lq_z}{c^2}\right) \qquad \text{E.IX-12}$$

où $\vec{H}(hkl)$ est un vecteur du réseau réciproque, $\vec{q}(q_x q_y q_z)$ un vecteur de l'espace réciproque, et où θ est l'angle de Bragg de la réflexion $\vec{H}$.

Afin de ne perdre aucune solution possible, nous avons entrepris la recherche systématique du vecteur $\vec{q}$. Pour celà nous avons, en utilisant les relations E.IX-12, calculé et tracé à l'ordinateur, selon un programme Algol écrit pas nous-mêmes, des abaques $\sin^2\theta(q)$ pour tous les vecteurs $\vec{H}$ possibles de la maille cristalline. Le vecteur $\vec{q}$ doit être pris dans la première zone de Brillouin, donc :

$$0 < |q| < \frac{1}{2}$$

En fait, pour des raisons de commodité du tracé, nous avons fait varier $|q|$ entre 0 et 1. Nous nous sommes limités, dans un premier temps, à une recherche des vecteurs de propagation, selon un axe de symétrie du cristal, c'est-à-dire selon un axe du réseau réciproque.

La figure IX-3 montre les abaques obtenues. Comme on le voit sur cette même figure, 3 vecteurs $\vec{q}$ sont acceptables, chacun selon un axe réciproque :

$q_1 = [0{,}15 \quad 0 \quad 0]$

$q_2 = [0 \quad 0{,}22 \quad 0]$

$q_3 = [0 \quad 0 \quad 0{,}28]$

3°) Recherche d'un modèle de structure magnétique

Sur les sites Mn(2), le spin observé dans l'arrangement k = [0 0 0], est voisin de sa valeur théorique ; par contre, sur les sites Mn(1) la valeur trouvée est presque moitié de la valeur attendue. Il est donc logique, au moins au départ, de voir dans les pics satellites, une contribution magnétique des seuls cations Mn(1).

Le nombre restreint, (5), de satellites observables, permet plusieurs indexations possibles ; en revanche le grand nombre d'extinctions qui en résulte, autorise peu de modèles magnétiques. Ainsi, l'absence de pic $(0\ 0\ 0)^{\pm}$, quelque soit le vecteur $\vec{q}$ choisi, interdit la présence d'un arrangement *F*. Dans l'hypothèse d'un mode

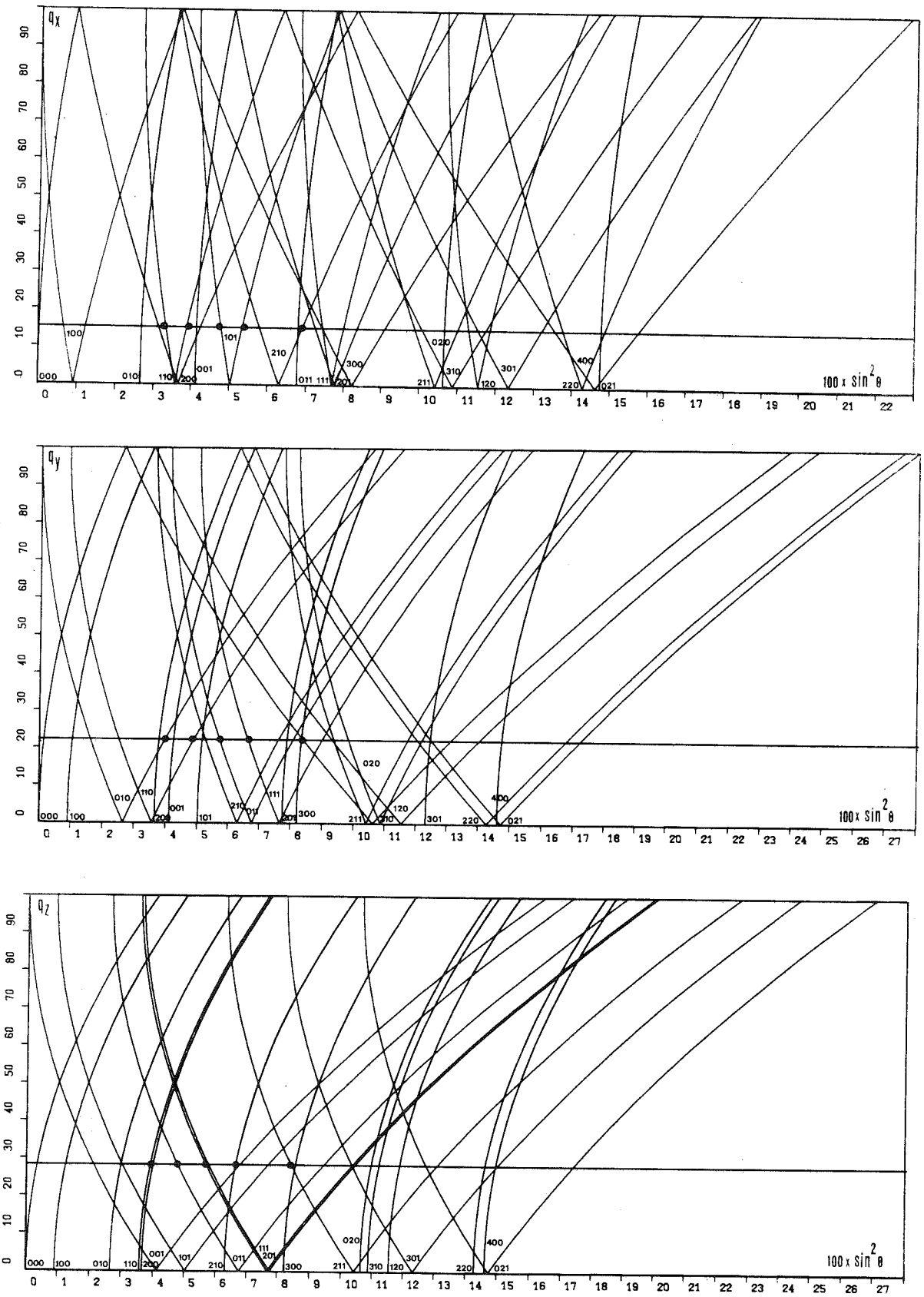


Figure IX-3 : Abaques d'indexation des satellites

a) $\vec{q}$//Ox b) $\vec{q}$//Oy c) $\vec{q}$//Oz

Tableau IX-6

k = [0 0 0,28] ; intensités magnétiques calculées et observées après correction de Lorentz (λ = 2,0)

h	θ_c	θ_o	I_c a)	I_o	I_c b)
$(0\ 0\ 0)^{\pm}$	3,2		0	0	0
$(1\ 0\ 0)^{\pm}$	6,3		0	0	1,0
$(0\ 0\ 1)^{-}$	8,3		0	0	0
$(0\ 1\ 0)^{\pm}$	9,9	10,1	1,8	1	1,8
$(1\ 0\ 1)^{-}$	10,0		0		0
$(1\ 1\ 0)^{\pm}$	11,3	11,3	23,8	24	23,8
$(2\ 0\ 0)^{-}$	11,4		0		0
$(0\ 1\ 1)^{-}$	12,5	12,6	15,5	21	19,2
$(1\ 1\ 1)^{-}$	13,7	13,8*	14,5	12*	14,5
$(2\ 0\ 1)^{-}$	13,8		0		0
$(2\ 1\ 0)^{\pm}$	14,8	14,9*	9	9*	9
$(1\ 0\ 1)^{+}$	15,9	16,0*	0	0	0
$(2\ 1\ 1)^{-}$	16,8	16,6*	12,9	13*	14,7
$(0\ 1\ 1)^{+}$	17,7	17,6	13,7	12	
$(1\ 1\ 1)^{+}$	18,6	18,8*	10,2	9*	10,2
$(2\ 0\ 1)^{+}$	18,7		0,1		0,1
$(3\ 0\ 1)^{-}$	18,6		0		0
$(0\ 2\ 0)^{\pm}$	19,2		0		0

(*superposée à une raie de l'autre mode)

q_2 = [0 0,22 0], le pic le plus intense S_1 s'indexe $(0\ 1\ 0)^+$, or aucune raie $(0\ 1\ 0)^-$ n'est apparente, il y a là incompatibilité qui exclut le mode q_2. Pour la même raison, le mode q_1 = [0,15 0 0] est écarté ; en effet, le satellite S_1 s'indexe cette fois $(1\ 1\ 0)^+$ alors que son homologue $(1\ 1\ 0)^-$ est observé rigoureusement nul, ce qui, dans le cas d'une poudre, est impossible. Toute tentative d'affinement d'un modèle magnétique, selon l'un ou l'autre de ces modes, se solde par un échec ; le résidu cristallographique reste voisin de 0,90.

Finalement, seul le mode q_3 = [0 0 0,28] convient ; on n'observe aucune incompatibilité. D'autre part, tous les satellites observés correspondent à des facteurs de structure de type G, ou A. Un arrangement en spirale, $G_\alpha + A_\beta$ (α, β = x, y, z), est donc possible. La raie $(0\ 1\ 0)^\pm$ dont le facteur de structure est A, est quasiment nulle ; le mode A est donc disposé suivant Oy. De même le rapport des intensités des pics S_1 $(1\ 1\ 0)^\pm$ et S_2 $(0\ 1\ 1)^-$, toutes deux de type G, impose que G soit parallèle à Ox. L'affinement de la structure magnétique, portant sur l'ensemble des satellites observés, confirme ce modèle, et donne pour S la valeur 2,1.

Le mode magnétique $\vec{k} = \vec{q}$ = [0 0 0,28] est donc un mode hélimagnétique de type :

$$G_x + A_y$$

dont le module du spin de l'hélice vaut S = 2,10.

Le tableau IX-6 permet de comparer les angles de Bragg et les intensités des pics satellites calculés et observés. Le résidu cristallographique, R = 0,13, est convenable compte-tenu de l'imprécision avec laquelle les raies de faible intensité sont mesurées. L'accord entre les intensités calculées et observées peut être amélioré en introduisant sur les sites Mn(2) un moment sinusoïdal A'_x perpendiculaire à l'arrangement c'_y du mode k = 0 ; voir tableau IX-6b (R = 0,11). Cette composante perpendiculaire a un module de S' = 0,95.

V - APPLICATION DE LA METHODE MICROSCOPIQUE AU COMPOSE Mn_2GeO_4

La méthode microscopique, ou méthode matricielle, a été développée par Bertaut (1961).

1°) *Principe de la méthode*

L'énergie d'échange de Heisenberg-Néel s'écrit :

$$H = - \sum_{RR'} J_{RR'} \vec{S}_R \vec{S}_{R'}$$

où

$\vec{S}_R$ = spin au point R

$J_{RR'}$ = intégrale d'échange isotrope, fonction de $|\vec{R} - \vec{R}'|$.

en posant :

$C_{RR'} = S_R J_{RR'} S_{R'}$, on obtient :

$$H = - \sum_{RR'} C_{RR'} \vec{\sigma}_R \vec{\sigma}_{R'} \qquad \text{E.IX-13}$$

où

$$\vec{\sigma}_R = \text{vecteur unitaire} = \frac{\vec{S}_R}{S_R}$$

Dans une configuration de spins stable, $\vec{S}_R$ est parallèle au champ moléculaire local :

$$\vec{h}_R = \sum_{R'} J_{RR'} \vec{S}_{R'}$$

On peut donc écrire :

$$\lambda_R \vec{\sigma}_R = \sum_{R'} C_{RR'} \vec{\sigma}_{R'} \qquad \text{E.IX-14}$$

avec

$$\lambda_R > 0$$

et, d'après E.IX-13 :

$$H = - \sum_{R} \lambda_R \qquad \text{E.IX-15}$$

λ_R apparaît comme une constante de proportionnalité reliant le spin et son champ molécualire local ; λ_R doit donc être le même pour tous les points d'un même réseau magnétique. Appartiennent à un même réseau magnétique, tous les points équivalents, dans les seules opérations de symétrie du groupe spatial, qui conservent le vecteur de propaga-

tion $\vec{k}$ de la structure magnétique.

En introduisant la transformation de Fourier, on réduit le nombre d'équations E.IX-14 au nombre de réseaux de Bravais n.

$$\lambda_i \vec{T}_i(\vec{k}) = \sum_j \zeta_{ij} \vec{T}_j(\vec{k}) \qquad \text{E.IX-16}$$

avec :

$$\vec{T}_i(\vec{k}) = \sum_{R_i} \vec{\sigma}_{R_i} \exp(2\pi i \vec{k} \vec{R}_i) \qquad \text{E.IX-17}$$

et

$$\zeta_{ij} = \sum_{R_j} C_{R_i R_j} \exp(2\pi i \vec{k}(\vec{R}_{i_0} - \vec{R}_j)) \qquad \text{E.IX-18}$$

$\vec{R}_{i_0}$ désigne l'atome origine du réseau de Bravais i.

Les relations E.IX-16 s'écrivent sous forme matricielle :

$$(\zeta(k) - \lambda)\, T(k) = 0 \qquad \text{E.IX-19}$$

La méthode microscopique consiste, donc, à construire la matrice $\zeta(k)$ dont chaque terme $\zeta_{ij}(k)$ est la transformée de Fourier des interactions magnétiques entre un atome du réseau de Bravais i et les atomes du réseau de Bravais j, puis à diagonaliser cette matrice. Une valeur propre $\lambda_p(k)$ représente l'énergie du mode p ; le vecteur propre associé $T_p(k)$ est la transformée de Fourier du mode magnétique p. Mode est ici synonyme de configuration, et désigne donc une combinaison linéaire des n spins unitaires σ_i (i = 1...n) des n réseaux de Bravais.

2°) Application

Seuls les spins des sites Mn(1) participent au mode $\vec{k} = \vec{q}$; il est donc logique d'en lier l'origine aux seules interactions Mn(1) - Mn(1). Le tableau IX-7 décrit les diverses interactions Mn(1) - Mn(1) entre premier et deuxième voisins.

La matrice $\zeta(k)$, construite selon l'expression E.IX-18, s'écrit :

$$\zeta(k) = \begin{pmatrix} \zeta_1 & \zeta_2 & \cdot & \zeta_3 \\ \zeta_2 & \zeta_1 & \zeta_3 & \cdot \\ \cdot & \zeta_3 & \zeta_1 & \zeta_2 \\ \zeta_3 & \cdot & \zeta_2 & \zeta_1 \end{pmatrix}$$

avec, si k (q_x, q_y, q_z) :

$$\zeta_1 = 2J_2 \cos\pi q_z$$

$$\zeta_2 = 2J_1 \cos\pi q_y + 4J_3 \cos\pi q_y \cdot \cos 2\pi q_z$$

$$\zeta_3 = 4J_4 \cos\pi q_x \cdot \cos\pi q_z$$

Tableau IX-7

Interactions isotropes Mn(1) - Mn(1)

atomes concernés*	type de l'échange	distance (A)	Intégrale	multiplicité
1 - 2	direct + super 90°	3,14	J_1	2
1 - (1+c)	super - super	5,06	J_2	2
1 - (2+c)	super - super	5,94	J_3	4
1 - 4	super - super	5,96	J_4	4
* la numération est celle du chapitre VI				

L'équation séculaire de $\zeta(k)$ s'écrit :

$$(\zeta_1 - \lambda)^4 - 2(\zeta_1 - \lambda)^2(\zeta_2^2 + \zeta_3^2) - 2\,\zeta_2^2\,\zeta_3^2 + \zeta_2^4 + \zeta_3^4 = 0$$

Elle a pour solution les valeurs propres λ_p :

$$\lambda_1 = \zeta_1 + \zeta_2 + \zeta_3$$
$$\lambda_2 = \zeta_1 + \zeta_2 - \zeta_3$$
$$\lambda_3 = \zeta_1 - \zeta_2 - \zeta_3$$
$$\lambda_4 = \zeta_1 - \zeta_2 + \zeta_3$$

dont les vecteurs propres correspondants $T_p(k)$ constituent la matrice des modes Φ :

$$\Phi = \frac{1}{2}\begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{pmatrix}$$

$T_i(k)$ est la transformée de Fourier de $\sigma_i(R)$, comme M_j est la transformée de Fourier de $S_{j,q}(R_j)$ au signe de q près voir E.IX-6. Les modes $T_p(k)$ de la matrice Φ représentent donc, au module du spin près, les modes *F*, *C*, *G*, *A* de E.IX-10.

La configuration *G* a pour énergie :

$$\lambda_3 = 2(J_2\cos\Pi q_z - J_1\cos\Pi q_y - 2J_3\cos\Pi q_y \cdot \cos 2\Pi q_z + 2J_4\cos\Pi q_x\cos\Pi q_z)$$

Les modes $\vec{q}$ possibles sont ceux pour lesquels λ est maximum, donc pour lesquels $\frac{\partial\lambda}{\partial q_i} = 0$. D'où le système :

$$\begin{cases} -2J_4\cos\Pi q_z \sin\Pi q_x = 0 \\ \sin\Pi q_y (J_1 + 2J_3\cos 2\Pi q_z) = 0 \\ \sin\Pi q_z (-J_2 - 2J_4\cos\Pi q_x + 8J_3\cos\Pi q_y \sin\Pi q_z) = 0 \end{cases}$$

4 combinaisons de solutions sont théoriquement possibles :

$$\begin{cases} q_x \\ q_y = 1) \\ q_z \end{cases} \begin{cases} 0 \\ 0 \\ 0 \end{cases} \quad 2) \begin{cases} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{\Pi}\,\text{Arc}\cos\left(\frac{J_2+2J_4}{8J_3}\right) \end{cases} \quad 3) \begin{cases} \frac{1}{\Pi}\,\text{Arc}\cos\left(-\frac{J_2}{2J_4}\right) \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{cases}$$

$$4) \begin{cases} 0 \\ \frac{1}{\Pi}\,\text{Arc}\cos\left(\frac{J_2 + 2J_4}{8J_3\sqrt{\frac{2J_3 - J_1}{4J_3}}}\right) \\ \frac{1}{\Pi}\,\text{Arc}\cos\left(\sqrt{\frac{2J_3 - J_1}{J_3}}\right) \end{cases}$$

Le mode 3) $k = [q_x\ 0\ \frac{1}{2}]$ est rejeté car il ne permet pas d'indexer les satellites observés ; le mode 4) est peu vraisemblable car il conduit à un nombre d'extinctions trop important ; il reste alors le mode 2) $k = [0\ 0\ q_z]$, qui est le mode observé.

Remarque :

Si $J_4 \neq 0$, alors $\zeta_3 \neq 0$ et $\lambda_3 \neq \lambda_4$, les configurations *G* et *A* ont des énergies voisines et peuvent coexister.

VI - APPLICATION DE LA METHODE MACROSCOPIQUE A Mn_2GeO_4 ; k = [0 0 q_z]

Le groupe magnétique G(k) est un sous-groupe du groupe cristallographique G. Il est constitué à partir des éléments de symétrie de G, qui conservent le vecteur k (Bertaut, 1968).

En utilisant par exemple la notation de Koester (1953), on vérifie facilement que seuls 4 éléments du groupe G sont conservés :

$$e \qquad n_x \qquad m_y \qquad 2_{1z}$$

voir tableau IX-8. (q et - q ne sont pas équivalents à une translation c* près).

Tableau IX-8

Produit des éléments de G avec le vecteur k = [0 0 q]

	T	T. [0 0 q]
e	$(1 \mid 0\ 0\ 0)$	[0 0 q]
$\bar{1}$	$(\bar{1} \mid 0\ 0\ 0)$	[0 0 -q]
2_{1x}	$(2_x \mid \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$	[0 0 -q]
2_{1y}	$(2_y \mid 0\ \frac{1}{2}\ 0)$	[0 0 -q]
2_{1z}	$(2_z \mid \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$	[0 0 q]
n_x	$(m_x \mid \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$	[0 0 q]
m_y	$(m_y \mid 0\ \frac{1}{2}\ 0)$	[0 0 q]
a_z	$(m_z \mid \frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2})$	[0 0 -q]

Ces 4 éléments constituent un groupe abélien d'ordre 4. On vérifie facilement en effet que :

$$n_x \cdot m_y = m_y \cdot n_x = 2_{1z}$$

$$n_x \cdot 2_{1z} = 2_{1z} \cdot n_x = m_y$$

$$m_y \cdot 2_{1z} = 2_{1z} \cdot m_y = n_x$$

$$n_x^2 = m_y^2 = 2_{1z}^2 = e$$

à une translation du réseau réciproque près.

G(k) comporte donc 4 classes et 4 représentations irréductibles à une dimension, dont le tableau IX-9 donne les caractères.

Tableau IX-9

Caractères des représentations de Pnma avec k = [0 0 q]

Γ \ T	e	m_y	2_{1z}	n_x
Γ_1^+	1	1	β	β
Γ_2^+	1	-1	β	-β
Γ_1^-	1	1	-β	-β
Γ_2^-	1	-1	-β	β

$\beta = \exp(i\pi q)$

La méthode de l'opérateur de projection, appliquée aux composantes S_{1x}, S_{1y}, S_{1z} et S'_{1x}, S'_{1y}, S'_{1z} des spins S_1 et S'_1, permet de construire les vecteurs de base Φ invariants, de chaque représentation Γ_m. Dans notre cas :

$$\Phi_\alpha^{(m)} = \sum_T \chi_T^{(m)*}.T.S_\alpha \qquad \text{avec } \alpha = x, y, z,$$

où $\chi_T^{(m)}$ est le caractère associé à l'opérateur T, dans la représentation m.

En fait, comme le montre le tableau IX-10 des transformations de spins, les 4 sites Mn(2) de spin S' ne sont plus équivalents dans G(k) ; il y a décomposition du site 4c en deux : les positions 2 et 4 d'une part, 2 et 3 d'autre part ; il est donc nécessaire d'appliquer l'opérateur de projection aux composantes de S'_2 également.

Les vecteurs de base, invariants dans chaque représentation irréductible, sont consignés dans le tableau IX-11.

Le tableau IX-11 exprime les vecteurs invariants en fonction des spins S_j ; il est intéressant d'écrire ces vecteurs de base en fonction des vecteurs M_j définis par E.IX-6. Cette relation s'écrit dans notre cas :

$$S_j = M_j \exp(i\pi q z_j)$$

Tableau IX-10

Transformations des spins dans G(k). (S_j désigne $S_{j,q}$)

T \ S_α	Mn(1) - 4a			Mn(2) - 4c			Mn(2) - 4c		
	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S'_{1x}	S'_{1y}	S'_{1z}	S'_{2x}	S'_{2y}	S'_{2z}
e	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S'_{1x}	S'_{1y}	S'_{1z}	S'_{2y}	S'_{2y}	S'_{2z}
m_y	$-S_{2x}$	S_{2y}	$-S_{2z}$	$-S'_{1x}$	S'_{1y}	$-S'_{1z}$	$-S'_{2x}$	S'_{2y}	$-S'_{2z}$
2_{1z}	$-S_{4x}$	$-S_{4y}$	S_{4z}	$-S'_{4x}$	$-S'_{4y}$	S'_{4z}	$-S'_{3x}$	$-S'_{3y}$	S'_{3z}
n_x	S_{3x}	$-S_{3y}$	$-S_{3z}$	S'_{4x}	$-S'_{4y}$	$-S'_{4z}$	S'_{3x}	$-S'_{3y}$	$-S'_{3z}$

Tableau IX-11

Représentations irréductibles exprimées dans la base des spins S_j ;

Pnma, k = [0 0 q] ; $\beta = \exp(i\pi q)$

Γ	Φ_x	Φ_y	Φ_z
Γ_1^+	$(S_1-S_2) + \beta^*(S_3-S_4)$	$(S_1+S_2) - \beta^*(S_3+S_4)$	$(S_1-S_2) - \beta^*(S_3-S_4)$
Γ_2^+	$(S_1+S_2) - \beta^*(S_3+S_4)$	$(S_1-S_2) + \beta^*(S_3-S_4)$	$(S_1+S_2) + \beta^*(S_3+S_4)$
Γ_1^-	$(S_1-S_2) - \beta^*(S_3-S_4)$	$(S_1+S_2) + \beta^*(S_3+S_4)$	$(S_1-S_2) + \beta^*(S_3-S_4)$
Γ_2^-	$(S_1+S_2) + \beta^*(S_3+S_4)$	$(S_1-S_2) - \beta^*(S_3-S_4)$	$(S_1+S_2) - \beta^*(S_3+S_4)$
	Φ'_x	Φ'_y	Φ'_z
Γ_1^+	.	$(S_1-\beta^*S_4), (S_2-\beta^*S_3)$	.
Γ_2^+	$(S_1-\beta^*S_4), (S_2-\beta^*S_3)$	.	$(S_1+\beta^*S_4), (S_2+\beta^*S_3)$
Γ_1^-	.	$(S_1+\beta^*S_4), (S_2+\beta^*S_3)$	.
Γ_2^-	$(S_1+\beta^*S_4), (S_2+\beta^*S_3)$	.	$(S_1-\beta^*S_4), (S_2-\beta^*S_3)$

ce qui, appliqué aux sites Mn(1), donne :

$$S_1 = M_1,\ S_2 = M_2,\ S_3 = M_3 \exp(i\Pi q) = \beta M_3,\ S_4 = \beta M_4$$

De même pour les sites Mn(2), on peut écrire en considérant deux sous-réseaux indépendants :

$$S_1 = M_1,\ S_2 = M_2,\ S_3 = \beta M_3,\ S_4 = \beta M_4$$

Les vecteurs de base peuvent alors s'exprimer en fonction des vecteurs F, G, C, A définis par E.IX-10, et des vecteurs :

$$V^+ = M_1 + M_4 \qquad V^- = M_1 - M_4$$

$$W^+ = M_2 + M_3 \qquad W^- = M_2 - M_3 \qquad \text{E.IX-20}$$

Voir tableau IX-12.

Tableau IX-12

Représentations irréductibles exprimées dans la base des vecteurs M_j ;

Pnma, k = [0 0 q]

Γ	Φ (Mn(1))			Φ' (Mn(2))		
Γ_1^+	G_x	C_y	A_z	.	V_y^-, W_y^-	.
Γ_1^-	C_x	G_y	F_z	V_x^-, W_x^-	.	V_z^+, W_z^+
Γ_2^+	A_x	F_y	G_z	.	V_y^+, W_y^+	.
Γ_2^-	F_x	A_y	C_z	V_x^+, W_x^+	.	V_z^-, W_z^-

VII - DISCUSSION

Les deux arrangements magnétiques observés correspondant aux vecteurs de propagation k_1 = [0 0 0] et k_2 = [0 0 0,28] sont tous deux situés dans des plans parallèles au plan de base (x0y) ; ceci est surprenant. En effet, une structure magnétique de type conique est donc exclue, or c'était le modèle le plus probable, car il est le seul à permettre un moment magnétique constant sur chaque site. Pour tenter d'expliquer

ces résultats, trois hypothèses peuvent être envisagées :

1 - Nous sommes en présence de deux phases magnétiques elles-mêmes dues à deux phases chimiques légèrement différentes. On peut par exemple imaginer à côté de $\Phi_1 = Mn_2^{2+}Ge^{4+}O_4^{2-}$ la présence d'une phase $\Phi_2 = Mn_x^{3+}Mn^{2+}(2-\frac{3x}{2})\square\frac{x}{2}\,Ge^{4+}O_4^{2-}$ avec $x \neq 0$ mais non nul. Φ_1 par exemple aurait la structure magnétique de vecteur $k_1 = [0\ 0\ 0]$; c'est-à-dire un arrangement colinéaire antiferromagnétique sur les sites Mn(2), et un ordre antiferro- non colinéaire sur les sites Mn(1), tel que celui observé dans Fe_2GeS_4 à 4,2 K. Φ_2 aurait, elle, une structure magnétique correspondant au vecteur $k_2 = [0\ 0\ 0{,}28]$. L'ordre magnétique sur les sites Mn(2) serait identique à celui observé dans la phase Φ_1, avec peut-être un mouvement d'oscillation, suivant Ox, de faible amplitude. Sur les sites Mn(1) l'arrangement serait hélicoïdal.

Les valeurs des spins observés dans chacun des deux modes étayent cette hypothèse. En effet, si p est la proportion de la phase Φ_1 dans le mélange, 1 - p celle de Φ_2, on peut écrire les intensités magnétiques :

$$I_1 \sim p\ k\ S^2 = k\ S_1^2$$

$$I_2 \sim (1-p)\ k\ S^2 = k\ S_2^2$$

avec : k = constante de proportionnalité

S_1 et S_2 = spins apparents dans chaque mode,

d'où, en sommant $I_1 + I_2$:

$$S_1^2 + S_2^2 = S^2$$

On trouve :

- Site Mn(1)

$$(1{,}27)^2 + (2{,}1)^2 = (2{,}45)^2 \neq (2{,}5)^2$$

- Site Mn(2)

$$(2{,}20)^2 + (0{,}95)^2 = (2{,}40)^2$$

2 - Nous sommes en présence d'une seule phase, anisotrope telle que l'axe Oz est un axe de difficile aimantation. A T_1 K s'établit sur les sites Mn(2) un ordre magnétique - C'_y de vecteur $\vec{k}_1 = 0$ comme dans les olivines précédentes, ainsi qu'un ordre partiel induit C_y sur les sites Mn(1). A $T < T_3$ K , les atomes Mn(1) sont complètement ordonnés suivant un mode hélicoïdal de vecteur $\vec{k}_2$. En la présence des champs locaux, non nuls on l'a vu (cf. chapitre XI), créés par les cations Mn(2), l'hélice se déforme, s'allonge en un lobe dans une direction, qui est celle du moment observé dans le mode k_1. Autrement dit, le moment magnétique d'un cation Mn(1) ne tourne pas régulièrement sur l'hélice, sa probabilité d'orientation est plus grande dans une demi direction que dans l'autre, et l'on observe un moment moyen.

On peut encore objecter que les modes G_x et A_y appartiennent à deux représentations irréductibles différentes Γ_1^+ et Γ_2^-*. Ce phénomène n'est en fait pas surprenant, et on le constate souvent dans les structures antiferromagnétiques spiralées, c'est le cas de $MnSO_4$ par exemple.

Le sulfate de manganèse est, dans notre cas, un bon exemple. Pour des raisons cristallographiques d'abord ; en effet, $MnSO_4$, groupe spatial Cmcm, a une maille orthorhombique dont les paramètres sont comparables à ceux de Mn_2GeO_4. Dans tout ce qui suit, nous opérons une permutation circulaire des axes du sulfate afin de le comparer fidèlement au germanate. Les 4 cations Mn^{2+} occupent les centres de symétrie de la structure, situés en : 0 0 0 ; $0\ \frac{1}{2}\ 0$; $\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}$ (Coing-Boyat, 1966), comme les ions Mn(1) dans Mn_2GeO_4. Enfin, les octaèdres de manganèse constituent des chaînes infinies parallèles à l'axe b, comme dans la structure olivine. Les distances Mn-Mn sont donc comparables.

En ce qui concerne les structures magnétiques à 4,2 K, les deux composés peuvent encore être comparés. $MnSO_4$ possède une structure complexe ; soit, un arrangement antiferromagnétique colinéaire A_y, de vecteur k = [0 0 0], superposé à un arrangement cycloïdal du type $A_x + A_z$, de vecteur k = [0 0 q] (Will, 1965) ; les configurations A_x et A_z n'appartiennent pas à la même représentation. *Solyom (1966) a montré qu'une structure magnétique aussi complexe ne pouvait s'établir que graduellement, après trois transitions successives du deuxième ordre, mettant en jeu des modes sinusoïdaux selon l'une puis l'autre direction. Lecomte (1972) a vérifié l'existence de ces trois transitions successives, par des mesures de chaleur spécifique.*

---

* Dans un abaissement de symétrie, G_x et A_y peuvent de nouveau appartenir à une même représentation ; si par exemple e et n_x seuls sont conservés, Γ_1^+ et Γ_2^- coalisent en une seule représentation.

Dans le cas de Mn_2GeO_4, la courbe de susceptibilité révèle l'existence d'au moins deux et vraisemblablement trois points de transition. On peut donc lui supposer un comportement semblable : à T_2 s'établit G_x, puis à T_3 A_y. Des mesures de chaleur spécifique pourraient le confirmer.

Enfin, on peut imaginer une troisième hypothèse :

3 - Le vecteur de propagation $\vec{q}$ n'est pas orienté suivant un axe de symétrie, sa direction est quelconque dans l'espace réciproque. Nous avons recherché d'autres vecteurs de propagation, et indexé effectivement les 5 satellites distincts. Le nombre de solutions possibles est, en fait, considérable. Il convient cependant de remarquer que le choix d'un vecteur $\vec{q} = [q_x\ q_y\ 0]$, par exemple, double le nombre de satellites théoriques, donc double presque le nombre d'extinctions observées, ce qui rend le mode q d'autant moins probable.

Quoiqu'il en soit, on doit constater que les données fournies par une poudre sont, dans le cas de Mn_2GeO_4, insuffisantes pour résoudre avec certitude sa structure magnétique à 4,2 K. L'étude d'un monocristal devrait permettre de trancher entre les hypothèses précédentes et d'établir sans ambiguïté la structure magnétique de Mn_2GeO_4. Nous nous efforçons actuellement de préparer un gros monocristal.

REFERENCES DU CHAPITRE IX

BERTAUT E.F., (1961) - J. Phys. Chem. Solids, 24, 256

BERTAUT E.F., (1968) - Acta Cryst., A 24, 217

BERTAUT E.F., (1969) - C.R. Acad. Sc. Paris, 268 B, 625

COING-BOYAT J., (1966) - Thèse d'Etat, Grenoble

CREER J.G., TROUP G.J.F., (1970) - Solid State Comm., 8, 1183

DURIF-VARAMBON A., (1959) - Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 82, 285

KOESTER G.F., (1953) - Solid State Phys., 5, 173

LECOMTE J., De GUNZBOURG J., TEYROL M., MIEDAN-GROS A., ALLAIN Y., (1972) - Solid State Comm., 10, 235

SOLYOM J., (1966) - Physica, 32, 1243

WILL G., FRAZER B.C., SHIRANE G., COX D.E., BROWN P.J., (1965) - Phys. Rev., 140, 6A, 2139

WOLFERS P., (1970) - Thèse de 3e cycle, Grenoble

C H A P I T R E X

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE DE LA FORME ORDONNEE DE $TiMn_2O_4$; STRUCTURE MAGNETIQUE A 4,2 K

Si l'on substitue aux cations Ge^{4+} des ions Ti^{4+}, on observe un changement de structure. En effet, l'affinité bien connue des cations Ti^{4+} pour les sites B octaédriques est telle, qu'ils chassent la moitié des ions Mn^{2+} des sites B vers les sites A tétraédriques. Les tétraèdres alors se dilatent, les octaèdres au contraire se contractent ; les distorsions imposées à l'empilement compact des oxygènes ne correspondent plus aux conditions de stabilité de la structure olivine, mais à celles des spinelles (cf. chapitre I). $TiMn_2O_4$ possède donc la structure spinelle.

I - HISTORIQUE

L'orthotitanate de manganèse est un spinelle inverse connu depuis longtemps (Holgersson, 1931). Plus récemment Hardy et al. (1964) mettaient en évidence une deuxième phase $TiMn_2O_4\alpha$ qu'ils indexaient dans une maille quadratique de paramètres :

$a = 8,726(1)$ Å $c = 8,567(4)$ Å

Cette nouvelle variété allotropique était obtenue à partir de la phase cubique par un recuit à température modérée (600°C). La température de transformation était située par l'analyse thermique différentielle, à 770°C. Pour expliquer cette transition cristallographique, Hardy émettait l'hypothèse de l'apparition d'un ordre sur les sites octaédriques ; aucun modèle de surstructure n'était cependant proposé.

Parallèlement, Billiet et al. (1963) signalaient, à côté de la phase cubique du spinelle inverse $TiZn_2O_4$, l'existence d'une deuxième phase quadratique dont les

paramètres de maille étaient :

$a = 8,494(3)$ Å $\qquad\qquad$ $c = 8,415(3)$ Å

Ici encore, les auteurs invoquaient l'établissement d'une surstructure entre les ions Ti^{4+} et Zn^{2+} sur les sites B du spinelle, sans cependant en établir le modèle.

Dans les deux cas, l'absence de raies de surstructure observables (absolument invisibles dans le cas de $TiMn_2O_4\alpha$ du fait de la proximité des ions Ti^{4+} et Mn^{2+} au point de vue électronique ; peu nombreuses et très faibles dans le cas de $TiZn_2O_4\alpha$) ne permettait pas d'en établir la maille et le groupe d'espace avec certitude.

Deux types de surstructure, dans le rapport 1/1 sur les sites octaédriques d'un spinelle, sont connus. Le premier est celui de la magnétite "basse température" Fe_3O_4 proposé par Verwey (1947), et rencontré plus récemment par Joubert (1965) dans $VLiCuO_4$. Dans ces composés la déformation de la maille est orthorhombique. Le deuxième type de surstructure a été mis en évidence par Blasse (1964) dans $NbLiZnO_4$. Dans ce composé, dont on ne connait pas de phase cubique, la déformation de la maille est quadratique.

Afin de démontrer une isomorphie entre $TiZn_2O_4\alpha$ et $NbLiZnO_4$, nous avons mis en évidence l'existence d'une solution solide continue : $xTiZn_2O_4+(1-x)NbLiZnO_4$, (Vincent et Joubert, 1966). Pour tous les termes de la solution solide, les raies de surstructure apparaissaient nettement du fait de la différence importante des pouvoirs diffusants de Nb^{5+} (36 électrons) et de Li^{+} (2 électrons). De cette façon, la maille, le groupe d'espace, puis la structure cristalline complète de $TiZn_2O_4\alpha$ ont été déterminés.

Les résultats principaux de cette étude sont les suivants :

- maille : quadratique moitiée de celle proposée par Billiet ou Hardy ; ses paramètres sont définis par rapport à l'arête a_o de la maille spinelle cubique de la façon suivante :
  $a = a_o\sqrt{2/2}$ $\qquad$ $c = a_o$

- groupe spatial : $P4_322(D_4^7)$; son énantiomorphe $P4_122$ conviendrait également.

En ce qui concerne le magnétisme des deux phases $TiMn_2O_4$, peu de renseigne-

ments précis étaient rapportés. Des mesures d'aimantation en fonction du champ révélaient, à basse température, un comportement ferro-, ou plus vraisemblablement ferrimagnétique. Dans le cas de $TiMn_2O_4\alpha$, l'aimantation était, dans un champ de 20 kOe, loin de la saturation, (Lecerf, 1965).

La diffraction des neutrons présentait donc, pour étudier $TiMn_2O_4\alpha$, un double intérêt. Elle pouvait permettre, à la température ambiante, de démontrer l'isomorphie de $TiMn_2O_4\alpha$ et de $NbLiZnO_4$; elle pouvait également permettre d'établir la structure magnétique du premier et unique spinelle magnétique, présentant ce type d'ordre sur les sites octaédriques.

PARTIE EXPERIMENTALE

II - PREPARATION CHIMIQUE ET CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES

Pour préparer $TiMn_2O_4$, nous avons suivi une méthode semblable à celle proposée par Hardy et déjà utilisée dans le cas de Mn_2GeO_4. Après calcination d'un mélange de $MnCO_3$ et de TiO_2 à 600°C sous atmosphère de H_2, la poudre est broyée à nouveau et portée à 1100°C pendant 24 heures, sous atmosphère d'hydrogène saturée de vapeur d'eau. Le composé est alors refroidi lentement (20°/heure) jusqu'à 550°C, température à laquelle il reste pendant 12 heures, afin de permettre à l'ordre 1/1 de s'établir complètement.

Le produit obtenu est contrôlé aux rayons X ; il est pur, bien cristallisé et bien ordonné. L'estimation de l'état d'ordre se fait non pas sur la mesure des intensités des raies de surstructure puisqu'elles sont invisibles, mais sur la déformation maximale de la maille cubique, et en particulier sur l'écart angulaire des raies 220 et 004 provenant, toutes les deux, de la raie 400 du spinelle (voir figure X-1).

Les paramètres de la maille quadratique ont été déterminés à l'aide d'une chambre de focalisation, en utilisant la radiation K_α Fe :

$a = 6,170(3)$ Å $\qquad\qquad$ $c = 8,564(3)$ Å

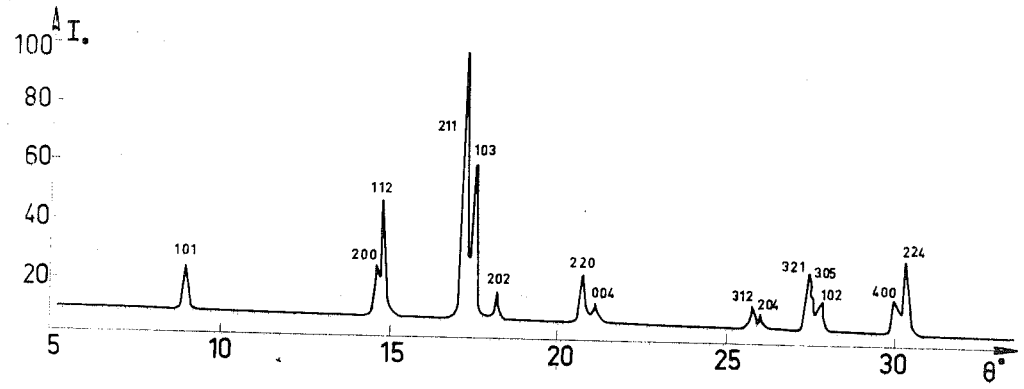


Figure X-1 : $TiMn_2O_4\alpha$; diagrammes de diffraction aux rayons X ($\lambda CuK\alpha$, 293 K)

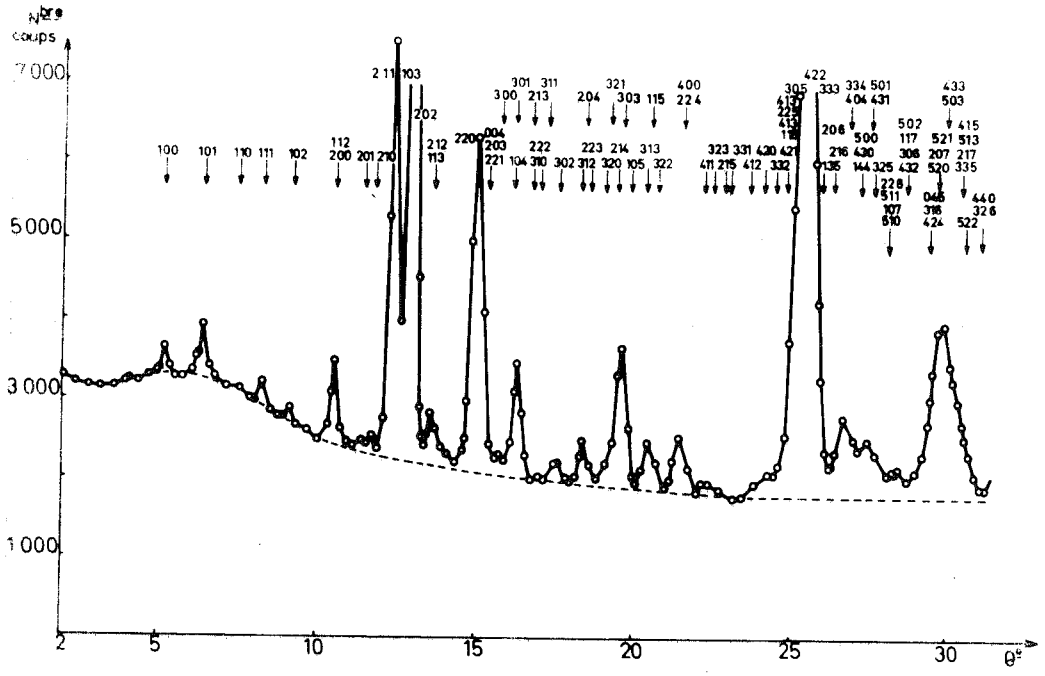


Figure X-2 : $TiMn_2O_4\alpha$; diagramme de diffraction neutronique (λ = 1,12 Å, T = 293 K)

III - ETUDE DE LA STRUCTURE CRISTALLINE, PAR DIFFRACTION DES NEUTRONS A 300 K

La figure X-2 montre le diagramme de poudre enregistré à la température ordinaire ; la longueur d'onde des neutrons utilisés est de 1,12 Å. Outre une bosse aux petits angles due à un incident de manipulation (diffusion par la vapeur d'eau), on observe des raies supplémentaires. Ces réflexions s'indexent dans la maille quadratique et correspondent aux raies de surstructure invisibles aux rayons X. Curieusement ces pics ne sont pas dus aux cations Ti^{4+} et Mn^{2+} ordonnés sur les sites B ; en effet, le faible écart existant entre les longueurs de Fermi du titane (- 0,34) et du manganèse (- 0,36) ne peut donner lieu à une diffraction observable. C'est la déformation (consécutive à l'ordre des cations, et permise dans le groupe d'espace $P4_322$) de l'empilement compact des oxygènes, qui provoque l'apparition des raies de surstructure ; la longueur de Fermi importante des oxygènes (0,58) rend, en effet, leur déplacement beaucoup plus visible aux neutrons qu'aux rayons X.

L'apparition des pics de surstructure confirme néanmoins l'isomorphie de $TiMn_2O_{4\alpha}$ et de $NbLiZnO_4$. Un affinement de la structure cristalline, portant sur les 92 premières réflexions observées, conduit aux paramètres de position du tableau X-1. Les distances interatomiques correspondantes sont consignées dans le tableau X-2. Le tableau X-3 compare les intensités observées et calculées ; le facteur de véracité R vaut : R = 0,08. La figure X-3 représente la structure cristalline de $TiMn_2O_{4\alpha}$, tandis que la figure X-4 schématise l'arrangement 1/1 des cations tel qu'il est observé sur les sites octaédriques, et le situe dans la maille spinelle cubique. Cet arrangement est constitué de chaînes infinies Ti-Mn-Ti, etc... parallèles aux directions [110] et [$\bar{1}$10] de la maille cubique. Chaque cation Ti possède 4 cations Mn et 2 cations Ti comme premiers voisins octaédriques (et réciproquement).

IV - ETUDE MAGNETIQUE DE $TiMn_2O_{4\alpha}$

La figure X-5 représente la susceptibilité inverse en fonction de la température. Son allure est typiquement celle d'un composé ferrimagnétique dont le point d'ordre est de 62 K. La constante de Curie correspond à celle de l'ion Mn^{2+}. Le point de Curie asymptotique et les autres caractéristiques figurent dans le tableau X-4.

La courbe de l'aimantation spontanée, figure X-6, ne correspond à aucun type schématique des lois d'aimantation prévues par Néel (1948) dans le cas d'un spinelle désordonné. En effet, si la tangente au zéro absolu est horizontale comme dans les ferrimagnétiques de type Q à deux sous-réseaux saturés, la décroissance de l'aimantation

Tableau X-1

Paramètres de position de $TiMn_2O_{4\alpha}$ à 293 K

Positions		x	y	z
O(1)	8d	0,272(3)	0,011(2)	0,009(3)
O(2)	8d	0,292(3)	0,521(2)	0,015(3)
Ti	4b	1/2	0,247(5)	0
$Mn(1)_A$	4c	0,241(4)	0,241(4)	5/8
$Mn(2)_B$	4a	0	0,242(4)	0

Tableau X-2

Distances interatomiques minimales

Ions	O(1)	O(2)	Ti	Mn(2)	Mn(1)
O(1)	2,81	2,99	2,03	2,08	1,95
O(2)		2,58	2,03	2,50	1,93
Ti			3,07	3,08	3,58
Mn(2)				3,00	3,50
Mn(1)					3,67

Tableau X-3

Intensités nucléaires calculées et observées après correction de Lorentz

h k l	I_o	I_c	h k l	I_o	I_c	h k l	I_o	I_c
1 0 0	0,2	0,4	0 0 4	11,0	10,5	3 2 0	2,6	3,2
1 0 1	0,0	0,0	2 2 1	2,1	2,1	2 1 4	2,7	2,5
1 1 0	0,0	0,1	2 0 3	0,6	0,9	3 2 1	10,8	9,5
1 1 1	0,1	0,0	3 0 0	1,0	3,2	3 0 3	6,3	6,1
1 0 2	0,3	0,6	1 0 4	1,1	0,4	1 0 5	1,2	0,6
2 0 0	1,1	1,2	3 0 1	0,1	0,1	3 1 3	0,2	0,1
1 1 2	1,7	1,8	2 1 3	7,5	5,8	1 1 5	0,2	0,3
2 0 1	0,3	0,4	3 1 0	0,4	0,1	3 2 2	8,4	10,0
2 1 0	0,3	0,8	2 2 2	0,0	0,0	4 0 0	3,1	3,3
2 1 1	7,3	6,2	1 1 4	0,3	0,1	2 2 4	8,1	9,2
1 0 3	10,6	9,9	3 1 1	0,2	0,2	4 1 1	0,2	0,3
2 0 2	100,0	100,6	3 0 2	2,2	4,1	3 2 3	2,0	3,1
1 1 3	0,0	1,0	3 1 2	4,0	4,3	2 1 5	0,8	2,6
2 1 2	2,4	1,6	2 0 4	1,0	1,0	3 3 1	0,0	0,0
2 2 0	18,4	18,1	2 2 3	0,1	0,2	4 1 2	3,2	3,6

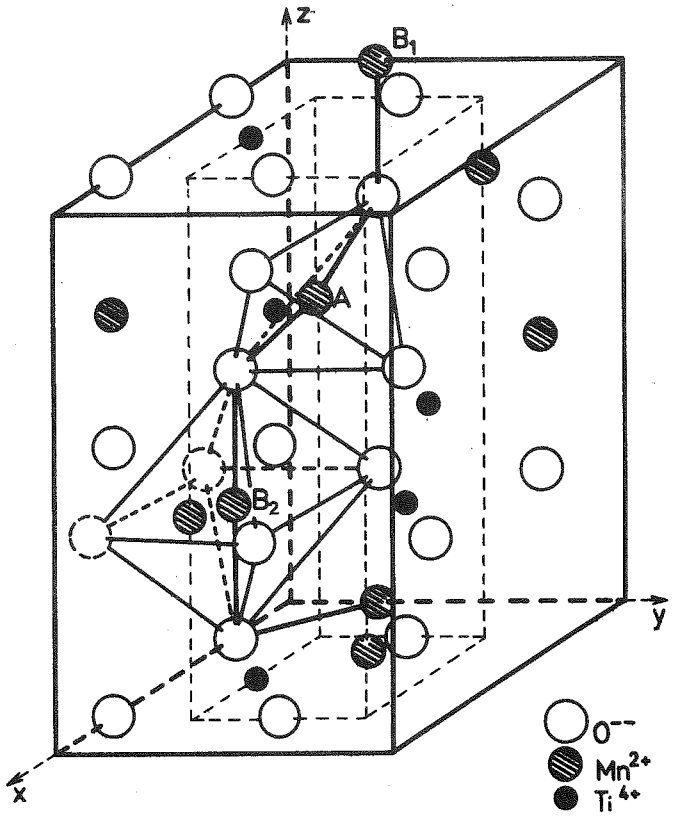


Figure X-3 : $TiMn_2O_{4\alpha}$; structure cristalline

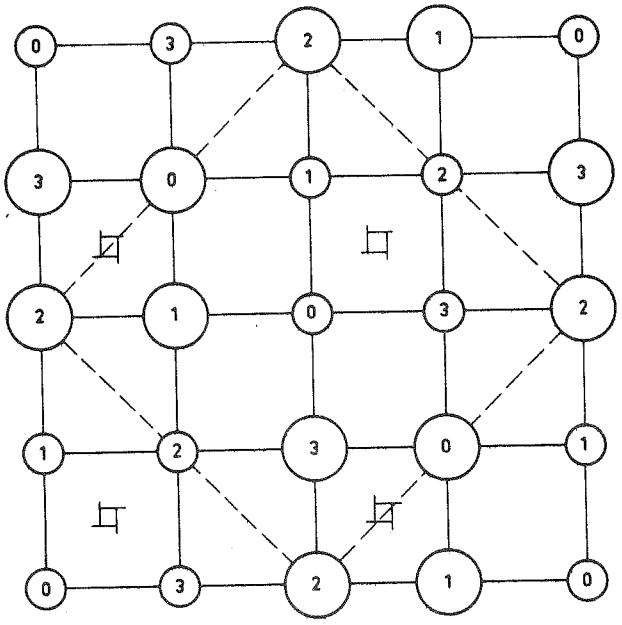


Figure X-4 : $TiMn_2O_{4\alpha}$; ordre 1/1 des cations sur les sites octaédriques ; projection selon $\vec{c}$. (les cotes sont en $1/8^{ième}$)

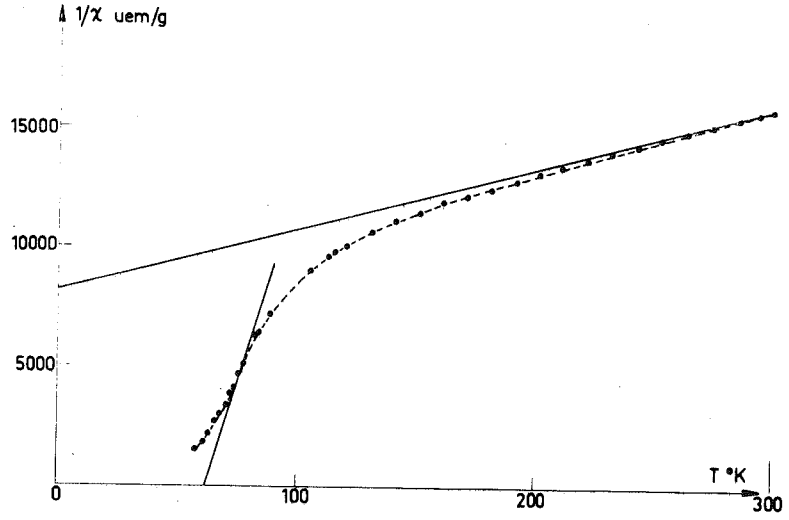


Figure X-5 : $TiMn_2O_4\alpha$; susceptibilité magnétique inverse

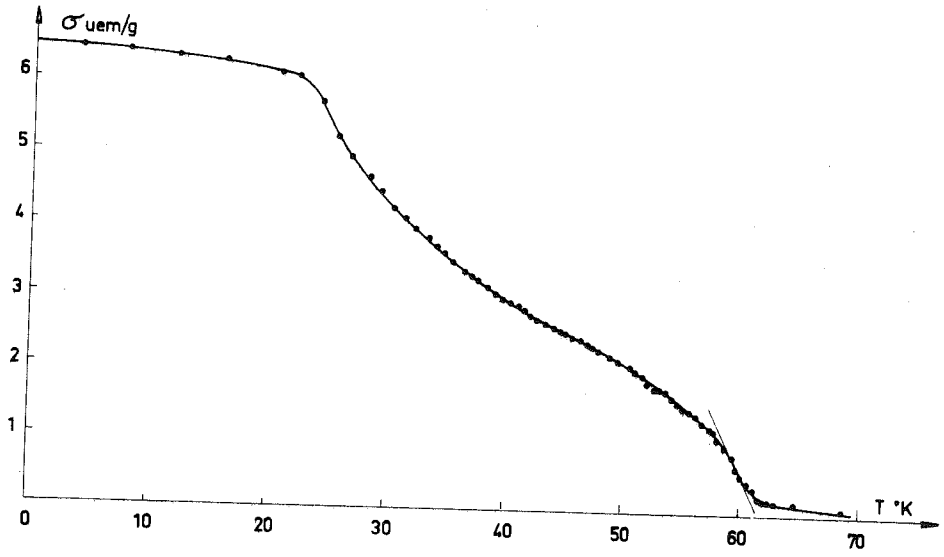


Figure X-6 : $TiMn_2O_4\alpha$; aimantation spontanée

en fonction de la température est plus irrégulière ; sa variation est plus rapide au voisinage de 25 K que vers 45 K par exemple.

Tableau X-4

Caractéristiques magnétiques de $TiMn_2O_{4\alpha}$

	C atomique	μ_{eff} (μ_B)	Θ_p (K)	T_c	T_c/Θ_p
$TiMn_2O_{4\alpha}$	4,3 ± 0,2	5,9 ± 0,2	320 ± 20	62 ± 2	0,19

Comme le montre la figure X-7, l'aimantation de l'échantillon de poudre étudié est encore loin de la saturation dans un champ de 20 kOe à 4,2 K. Il nous a paru intéressant de voir le comportement de $TiMn_2O_{4\alpha}$ dans des champs magnétiques intenses. Nous avons pu utiliser les installations du S. N.C.I. La figure X-7 représente les courbes d'aimantation obtenues à diverses températures, dans un champ magnétique atteignant 75 kOe.

A la température de l'hélium liquide, l'aimantation paraît encore loin d'être saturée dans le champ maximum ; à partir de 30 kOe environ σ croît à peu près linéairement. Ceci peut s'interpréter comme la superposition d'une aimantation à saturation σ_o et d'un terme χH dû à la présence d'une susceptibilité antiferromagnétique χ :

$$\sigma = \sigma_o + \chi H$$

L'existence d'une structure antiferromagnétique non colinéaire entraînant l'apparition d'un mode ferro- ou ferrimagnétique est l'hypothèse la plus probable. En effet l'aimantation à saturation σ_o, obtenue en extrapolant en champ nul, la partie linéaire de la courbe, vaut σ_o = 0,64 μ_B/mole. Cette valeur ne correspond ni, évidemment, à un ordre ferromagnétique des cations Mn^{2+}, ni au ferrimagnétisme colinéaire du spinelle inverse $TiMn_2O_{4\alpha}$, dont l'aimantation résultante serait nulle.

Notons, tout de suite, que l'hypothèse d'un spinelle "pas tout-à-fait inverse", est exclue. En effet, la présence d'un ordre 1/1 sur les sites octaédriques exige que le rapport 1/1 y soit rigoureusement observé à l'échelle cristallographique. La présence de cations Ti^{4+} sur les sites tétraédriques est, d'autre part, extrêmement improbable ; les quelques rares exemples connus n'apparaissent que dans des conditions très particulières. La possibilité d'un moment magnétique non compensé est donc exclue.

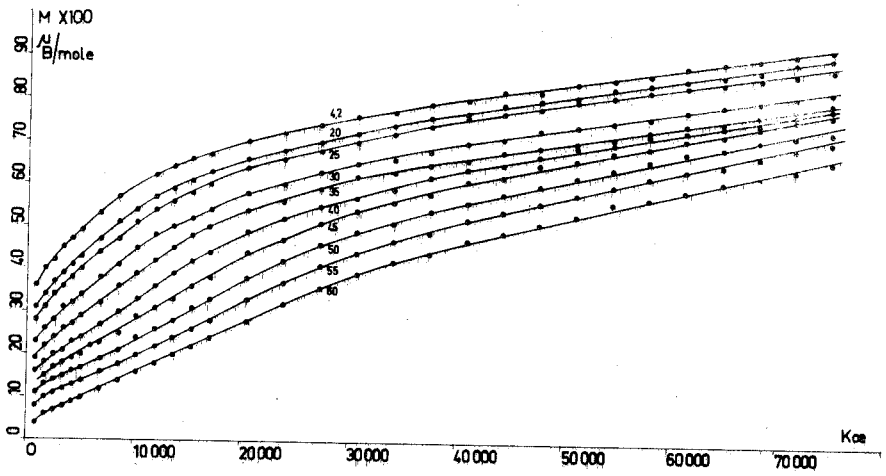


Figure X-7 : $TiMn_2O_4\alpha$; courbes d'aimantation sous champ intense

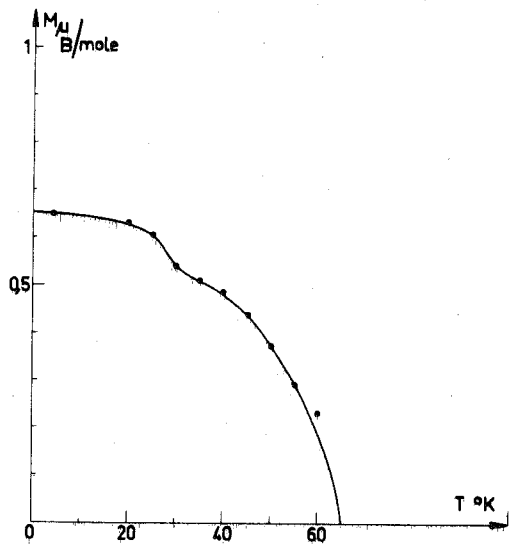


Figure X-8 : $TiMn_2O_4\alpha$; aimantation à saturation

Nous avons déterminé l'aimantation à saturation, σ_o observée à chaque température, en extrapolant en champ nul chaque courbe isotherme $\sigma(H)$, puis construit la courbe $\sigma_o(T)$; voir figure X-8.

Cette courbe de l'aimantation à saturation en fonction de la température a une allure un peu plus orthodoxe que celle de l'aimantation spontanée (figure X-6) ; on note cependant une anomalie à 30 K environ qui correspond à la décroissance anormale de l'aimantation spontanée déjà signalée ; 30 K pourrait être un deuxième point d'ordre correspondant à un réarrangement de la structure.

V - STRUCTURE MAGNETIQUE DE $TiMn_2O_4$ A 4,2 K (Bertaut et Vincent, 1968)

La diffraction des neutrons à la température de l'hélium liquide confirme complètement le modèle proposé plus haut. De nouvelles raies, dues à un ordre antiferromagnétique a-f, apparaissent ; voir figure X-9. On remarque d'autre part, que certains pics nucléaires ont reçu une contribution magnétique importante (201, 211, etc...). Ces pics sont ceux dont les contributions nucléaires, à la diffraction, des sites tétraédriques A et des sites octaédriques B, sont en opposition de phase ; c'est-à-dire ceux, également, dont les facteurs de structure magnétique sont du type F-F', caractéristique du spinelle ferrimagnétique.

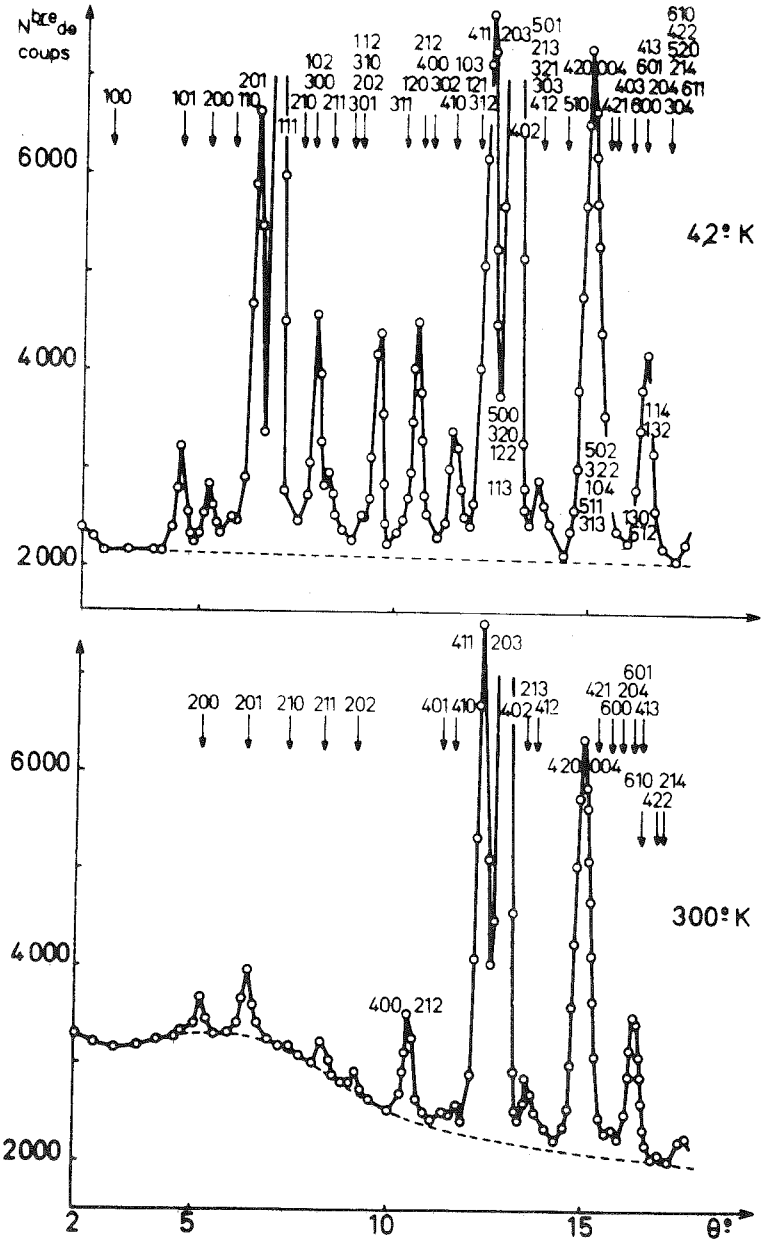
On observe donc bien deux modes superposés : un mode antiferromagnétique a-f, couplé à un mode ferrimagnétique f.

1°) Etude expérimentale du mode antiferromagnétique

Les nouvelles réflexions s'indexent dans une maille orthorhombique, obtenue en doublant suivant Ox la maille quadratique. Ses paramètres sont donc : 2a, a et c ; le vecteur de propagation du mode a-f est donc k = [1/2 0 0] ; son introduction permet, rappelons-le, de ne considérer que les atomes contenus dans la maille chimique. En effet par définition, au bout d'une translation $\vec{t}$ le spin $\vec{S}_{\vec{r}+\vec{t}}$ se déduit du spin $S_{\vec{r}}$ par la relation :

$$\vec{S}_{\vec{r}+\vec{t}} = \vec{S}_{\vec{r}} \exp(2\pi i \vec{k}\,\vec{t}) \qquad \text{E.X-1}$$

Dans tout ce qui suit, les atomes de manganèse contenus dans la maille cristallographique sont numérotés ainsi :



Figures X-9 : $TiMn_2O_{4\alpha}$; diagrammes de diffraction neutronique (λ = 1,12 Å ; T = 300, 4,2 K)

Sites tétraédriques A ; 4 Mn^{2+} en 4c ; spins S

$x\ x\ \frac{5}{8}$	$\bar{x}\ \bar{x}\ \frac{1}{8}$	$x\ \bar{x}\ \frac{7}{8}$	$\bar{x}\ x\ \frac{3}{8}$
1	2	3	4

Sites octaédriques B ; 4Mn^{2+} en 4a ; spins S'

$0\ x\ 0$	$0\ \bar{x}\ \frac{1}{2}$	$x\ 0\ \frac{1}{4}$	$\bar{x}\ 0\ \frac{3}{4}$
1	2	3	4

Le facteur de structure magnétique d'une réflexion h k 1 s'écrit donc, pour le mode a-f :

$$\vec{F}_m = \frac{1}{2} (1 - \exp \Pi\, i\, h) (\vec{F}_A + \vec{F}_B)$$

avec :

$$\vec{F}_A = \sum_{j=1}^{4} \vec{S}_j \exp 2\, i\, \Pi\, (h\, x_j + k\, y_j + 1\, z_j) \qquad \text{E.X-2}$$

$$\vec{F}_B = \sum_{j=1}^{4} \vec{S}'_j \exp 2\, i\, \Pi\, (h\, x_j + k\, y_j + 1\, z_j)$$

Un facteur 1/2 est introduit dans l'expression de $\vec{F}_m$ de façon à ramener sa valeur à l'échelle de la maille chimique.

D'après E.X-2, les raies avec h = 2n sont éteintes. On ne remarque pas non plus de raies h 0 0, avec h = 2n + 1 ; la réflexion 100 en particulier est absente ; on peut en déduire que le mode a-f est disposé selon 0x. Après calcul selon E.X-2 des facteurs de structure magnétique des pics observés, il apparaît que l'arrangement de spins recherché doit être du type :

$F_x - C'_x$ suivant la notation définie par E.VI-4, c'est-à- dire : S_{1x}, S_{2x}, S_{3x}, S_{4x} et S'_{3x}, S'_{4x} de même sens et S'_{1x}, S'_{2x} de sens opposé.

Dans un premier temps, nous avons supposé que les composantes des spins suivant 0x étaient toutes égales ; cette hypothèse conduit à un accord médiocre entre les intensités calculées et observées (R = 0,20), et surtout la réflexion 110 devrait être plus intense que la 101 ; on observe le contraire, voir tableau X-5.

L'application de la méthode macroscopique montre qu'aucun élément de symétrie du groupe $P4_322$ compatible avec le vecteur k = [1/2 0 0] : (2_x, 2_y, 2_{1z}) ne permet de

transformer les couples de spins S'_1, S'_2 en S'_3, S'_4 et vice-versa. Les positions 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part, ne sont plus équivalentes sur les sites B, dans la maille magnétique ; elles peuvent donc avoir des spins orientés de façon différente.

En admettant une valeur de S'_{1x}, S'_{2x} différente de celle de S'_{3x}, S'_{4x}, l'affinement conduit à un excellent accord entre les intensités calculées et observées ; R = 0,04 (cf. tableau X-5).

En posant :

$$V^+ = S'_1 + S'_2 \qquad V^- = S'_1 - S'_2$$

$$W^+ = S'_3 + S'_4 \qquad W^- = S'_3 - S'_4 \qquad \text{E.X-3}$$

la configuration magnétique observée s'écrit :

$$- F_x + V_x^+ - W_x^+$$

avec :

$$S_x = 2{,}10 \qquad S'_{1x} = 2{,}40 \qquad S'_{3x} = 1{,}16$$

Cette configuration est autorisée par la théorie des groupes ; elle correspond à la représentation Γ_1 (+++) des représentations irréductibles de G(k) (k = [1/2 0 0]).

Remarque

Lorsque le vecteur de propagation k est différent de zéro, le mode F ne représente pas un arrangement ferromagnétique (voir la relation E.X-1).

2°) *Etude expérimentale du mode ferrimagnétique*

Le vecteur de propagation du mode ferrimagnétique f est k = [0 0 0]. Les intensités du mode f sont obtenues après soustraction de la contribution nucléaire d'une part, et s'il y a lieu, de la contribution magnétique calculée du mode a-f, d'autre part.

Le mode antiferromagnétique est orienté selon Ox, la direction du mode ferrimagnétique doit donc être recherchée dans le plan yOz ; la comparaison des intensités magnétiques observées et calculées* des premières raies montre que le mode f est dis-

Tableau X-5

Mode antiferromagnétique, k = [1/2 0 0] ; intensités magnétiques calculées et observées après correction de Lorentz ; T = 4,2 K

$I_C(1)$ = intensité calculée avec des composantes de spin égales selon Ox

$I_C(2)$ = intensité calculée avec deux sous-réseaux B et des composantes différentes

(Indexation dans la maille double)

h k l	$I_C(1)$	I_o	$I_C(2)$	h k l	I_o	$I_C(2)$
1 0 0	0	0	0	3 1 2	25,4	25,4
1 0 1	1,1	5,1	4,8	1 1 3	2,0	2,8
1 1 0	6,4	2,2	2,1	5 0 0	0	0
1 1 1	107,3	129,5	129,9	3 2 0	21,0	20,3
3 0 0	0	0	0	1 2 2	8,5	9,0
1 0 2	31,8	28,5	29,7	5 0 1	0	0,2
3 1 0	1,8	0	0,8	3 2 1	18,9	19,5
1 1 2	49,4	46,4	47,2	3 0 3	9,6	8,9
1 2 1	44,3	34,1	33,8	5 1 0	0	0,3
1 0 3	21,9	16,7	15,5	3 1 3	35,1	34,5

Tableau X-6

Mode ferrimagnétique, k = [0 0 0] ; intensités magnétiques à 4,2 K

(Indexation dans la maille simple)

h k l	I_C	I_o	h k l	I_C	I_o
1 0 0	2,6	4,4	2 1 1	10,6	9,8
1 0 1	41,6	40,2	1 0 3	1,0	0
1 1 0	0	0,6	2 0 2	9,8	9,2
1 1 1	23,8	24,7	1 1 3	3,5	2,6
1 0 2	3,6	4,2	2 1 2	8,9	6,7
2 0 0	25,0	21,4	2 2 0	20,9	21,2
1 1 2	14,0	14,2	0 0 4	0	0
2 1 0	8,1	6,9	2 2 1	0,1	0

posé selon Oz. L'affinement confirme ce résultat et précise la valeur des composantes S_z, S'_{1z} et S'_{3z}.

Le modèle ferrimagnétique observé est donc :

$$- F_z + V_z^+ + W_z^+$$

avec :

$$S_z = 1,32 \qquad S'_{1z} = 0,0 \qquad S'_{3z} = 2,10$$

Il appartient à la représentation Γ_4 (--+) de G(0). Les spins des ions Mn^{2+} sur les sites A et B ont donc pour valeur :

$$S = \sqrt{(2,10)^2 + (1,32)^2} = 2,48$$

$$S'_1 = 2,40 \qquad S'_3 = \sqrt{(1,16)^2 + (2,10)^2} = 2,40$$

Le spin observé sur les sites A est très proche de la valeur théorique 5/2 ; celui des sites B est 4 % plus faible ; ceci pourrait indiquer un taux de covalence des liaisons Mn-O, plus important sur les sites octaédriques que sur les sites tétraédriques.

Le moment magnétique résultant de cet arrangement est donné pour une mole par :

$$m_z = \frac{g}{Z} (4 S_z - 2 S'_{3z})$$

avec :

$$g = 2 \qquad \text{et} \qquad Z = 4$$

La valeur obtenue $m_z = 0,54\ \mu_B$/mole est comparable, aux incertitudes près, à celle de l'aimantation $\sigma_o = 0,64\ \mu_B$/mole, mesurée à 4,2 K.

Le tableau X-6 compare les intensités observées et calculées ; R = 0,10.

Les figures X-10 et X-11 décomposent, puis reconstituent la structure magnétique observée.

*Remarque**

Si le mode f est défini dans une maille quadratique, la symétrie de l'arrangement magnétique est cependant orthorhombique ; par exemple $S'_{1z} \neq S'_{3z}$. De ce fait,

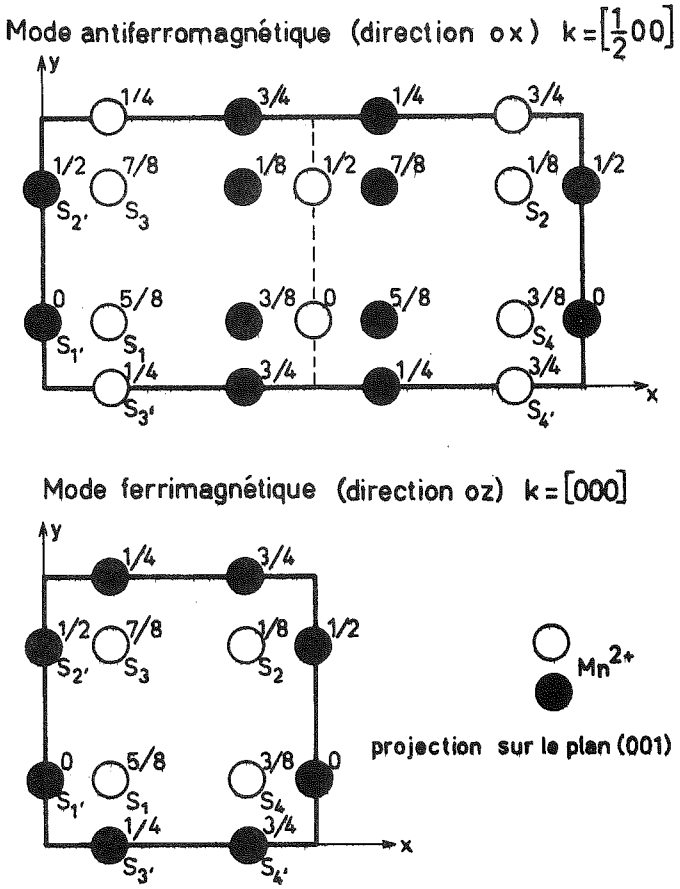


Figure X-10 : $TiMn_2O_{4\alpha}$; décomposition en deux modes de la structure magnétique observée (blanc et noir représentent deux spins opposés ; les sites B sont primés)

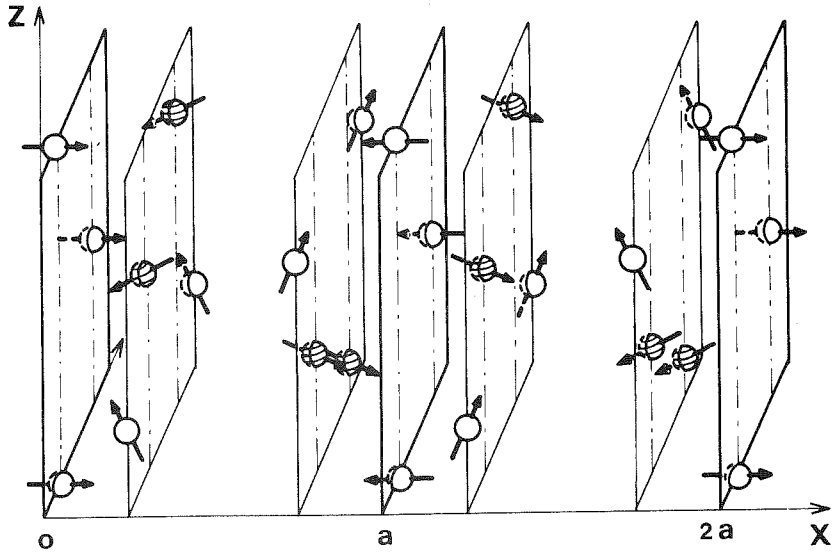


Figure X-11 : $TiMn_2O_{4\alpha}$; structure magnétique observée à 4,2 K (les sites A sont hachurés)

$F_m(hkl) \neq F_m(khl)$ en général ; il en est de même des facteurs d'anisotropie q(hkl) et q(khl).

On doit donc, pour calculer les intensités magnétiques, découpler ces réflexions et calculer leur contribution respective comme pour une structure orthorhombique.

PARTIE THEORIQUE

VI - APPLICATION A $TiMn_2O_4\alpha$ DE LA METHODE MACROSCOPIQUE

1°) Etude de la configuration antiferromagnétique

Le mode a-f a pour vecteur de propagation k = [1/2 0 0]. Les éléments de symétrie du groupe magnétique G(k) sont les éléments du groupe cristallographique $G = P4_322$, qui conservent le vecteur k.

Comme le montre le tableau X-7, seuls 4 éléments de G sont conservés :

$$e \qquad 2_x \qquad 2_y \qquad (4_{3z})^2 = 2_{1z}$$

([- 1/2 0 0] et [1/2 0 0] sont des vecteurs k équivalents).

La symétrie ponctuelle de G(k) est donc 222.

Tableau X-7

Produits des éléments de $P4_322$ avec le vecteur k = [1/2 0 0]

T	T (Koester)	T.[1/2 0 0]
e	(e | 0 0 0)	[1/2 0 0]
4_{3z}	(4_z | 0 0 3/4)	[0 1/2 0]
2_x	(2_x | 0 0 1/2)	[1/2 0 0]
2_y	(2_y | 0 0 0)	[-1/2 0 0]
$(4_{3z})^2$	(2_z | 0 0 1/2)	[-1/2 0 0]
$4_{3z}.2_x$	($4_z 2_x$ | 0 0 1/4)	[0 1/2 0]
$4_{3z}.2_y$	($4_z 2_y$ | 0 0 3/4)	[0 -1/2 0]
$(4_{3z})^3$	(4_z | 0 0 1/4)	[0 1/2 0]

Dans tout ce qui suit, nous considérons les axes binaires :

2_x en (x 1/2 1/4), c'est-à-dire : (2_x | 0 1 1/2), dans la notation de Koester

2_y en (1/2 y 0), c'est-à-dire : (2_y | 1 0 0)

2_{1z} en (1/2 1/2 z), c'est-à-dire : (2_z | 1 1 1/2)

Ces éléments : e 2_x 2_y 2_{1z} constituent un groupe abélien d'ordre 4 ; en effet :

$(2_x)^2 = (2_x \mid 0\ 1\ 1/2)^2 = (e \mid 0\ 0\ 0) = e$

$(2_y)^2 = (2_y \mid 1\ 0\ 0\ )^2 = (e \mid 0\ 0\ 0) = e$

$(2_{1z})^2 = (2_z \mid 1\ 1\ 1/2)^2 = (e \mid 0\ 0\ 1) = e$ à [0 0 1] près

$2_x \cdot 2_y = (2_z \mid 1\ 1\ 1/2) = 2_{1z}$

$2_x \cdot 2_{1z} = (2_y \mid 1\ 0\ 0\ ) = 2_y$

$2_y \cdot 2_{1z} = (2_x \mid 0\ 1\ -1/2) = 2_x$ à [0 0 1] près

G(k) comporte donc 4 classes et 4 représentations irréductibles à une dimension ; voir tableau X-8.

Tableau X-8

Caractères de $P4_32_122$ avec k = [1/2 0 0]

	e	2_x	2_y	2_{1z}
matrice	E	A	B	AB
Γ_m	1	α	β	$\alpha\beta$

α, $\beta = \pm 1$; ce qui donne bien, avec les combinaisons de signe, 4 représentations distinctes.

Le tableau X-9 montre comment se transforment les spins atomiques des sites A et B, sous l'action des opérateurs T de G(k). Comme on peut le voir, les 4 positions B ne sont plus équivalentes dans le groupe G(k) ; il y a décomposition du site 4a en deux : les positions 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part.

Remarque

Si n désigne la position numéro n d'un site, et n_a la même position translatée de a, alors $S_{n_a} = -S_n$, d'après E.X-1.

2_y réalise la correspondance 1 → 4a

donc, établit la transformation $S_{1x} \rightarrow -S_{4ax} = S_{4x}$

Tableau X-9

Transformation des spins dans $P4_322$ avec k = [1/2 0 0]

T \ S_α	Sites A - Mn(1) - 4c			Sites B(1) - Mn(2) - 4a			Sites B(2) - Mn(2) - 4a		
	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S'_{1x}	S'_{1y}	S'_{1z}	S'_{3x}	S'_{3y}	S'_{3z}
e	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	S'_{1x}	S'_{1y}	S'_{1z}	S'_{3x}	S'_{3y}	S'_{3z}
2_x	S_{3x}	$-S_{3y}$	$-S_{3z}$	S'_{2x}	$-S'_{2y}$	$-S'_{2z}$	S'_{3x}	$-S'_{3y}$	$-S'_{3z}$
2_y	S_{4x}	$-S_{4y}$	S_{4z}	S'_{1x}	$-S'_{1y}$	S'_{1z}	S'_{4x}	$-S'_{4y}$	S'_{4z}
2_{1z}	S_{2x}	S_{2y}	$-S_{2z}$	S'_{2x}	S'_{2y}	$-S'_{2z}$	S'_{4x}	S'_{4y}	$-S'_{4z}$

La méthode de l'opérateur de projection, appliquée aux composantes S_{1x}, S_{1y}, S_{1z} ; S'_{1x}, S'_{1y}, S'_{1z} et S'_{3x}, S'_{3y}, S'_{3z}, permet de construire les vecteurs invariants Φ, de chaque représentation Φ_m :

$$\Phi_\alpha^{(m)} = \sum_T \chi_T^{(m)} . T . S_\alpha$$

Ces vecteurs de base s'écrivent :

- Pour les sites A, positions 4c :

$$\Phi_x^{(m)} = S_{1x} + \alpha S_{3x} + \beta S_{4x} + \alpha\beta S_{2x}$$

$$\Phi_y^{(m)} = S_{1y} - \alpha S_{3y} - \beta S_{4y} + \alpha\beta S_{2y}$$

$$\Phi_z^{(m)} = S_{1z} - \alpha S_{3z} + \beta S_{4z} - \alpha\beta S_{2z}$$

- Pour les sites B(1) ; positions 1 et 2 du site 4a :

$$\Phi_x^{(m)} = (1 + \beta)\ (S'_{1x} + \alpha S'_{2x})$$

$$\Phi_y^{(m)} = (1 - \beta)\ (S'_{1y} - \alpha S'_{2y})$$

$$\Phi_z^{(m)} = (1 + \beta)\ (S'_{1z} - \alpha S'_{2z})$$

- Pour les sites B(2) ; positions 3 et 4 du site 4a :

$$\Phi_x^{(m)} = (1 + \alpha)\ (S'_{3x} + \beta S'_{4x})$$

$$\Phi_y^{(m)} = (1 - \alpha)\ (S'_{3y} - \beta S'_{4y})$$

$$\Phi_z^{(m)} = (1 - \alpha)\ (S'_{3z} + \beta S'_{4z})$$

On remarque que sur les sites B, les configurations de spins invariantes sont peu nombreuses ; pour $\alpha = 1$ et $\beta = -1$ par exemple, 4 configurations sont exclues.

En combinant α, $\beta = \pm 1$ on constate que la base des représentations irréductibles est constituée pour les sites A, des vecteurs F, G, C, A définis en E.VI-4, et pour les sites B des vecteurs :

$$V^+ = S'_1 + S'_2 \qquad V^- = S'_1 - S'_2$$

définis en E.X-3

$$W^+ = S'_3 + S'_4 \qquad W^- = S'_3 - S'_4$$

Les représentations irréductibles du groupe $P4_322$ avec k = [1/2 0 0] sont consignées dans le tableau X-10.

Tableau X-10

Représentations irréductibles de G(k) ; groupe $P4_322$, k = [1/2 0 0]

Γ	2_x 2_y 2_{1z}	Sites A - 4c - Mn(1)			Sites B - 4a - Mn(2)		
Γ_1	+ + +	F_x	C_y	A_z	V_x^+, W_x^+	.	V_z^-
Γ_2	+ - -	G_x	A_y	C_z	W_x	V_y^-	.
Γ_3	- + -	A_x	G_y	F_z	V_x^-	W_y^-	V_z^+, W_z^+
Γ_4	- - +	C_x	F_y	G_z	.	V_y^+, W_y^+	W_z^+

2°) Etude de la configuration ferrimagnétique ; k = [0 0 0]

Les modes ferrimagnétiques et antiferromagnétiques coexistent ; on ne doit donc considérer que les éléments de symétrie communs aux deux modes. Le groupe magnétique de l'arrangement f, G(0) est donc généré par les éléments : $2_x\ 2_y\ 2_{1z}$.

G(0) et G(k) ont donc la même table de caractères ; par contre les relations de transformation de spin sont différentes. En effet, les points n et n_a sont maintenant équivalents et $S_n = S_{n_a}$.

Seuls les opérateurs 2_y et 2_{1z} faisaient correspondre des points n à des points n_a, 2_x n'effectuant, lui, aucune translation suivant $\vec{a}$. Le tableau des transformations de spin du mode f se déduit donc très facilement de celui du mode a-f en changeant tous les signes des composantes S_α (α = x, y, z) transformées par les éléments 2_y et 2_{1z}.

Les fonctions de base $\Phi_\alpha^{(m)}$ sont alors modifiées, mais s'expriment encore en fonction des mêmes vecteurs :

F, G, C, A, V^+, V^-, W^+ et W^-

On obtient finalement le tableau des représentations irréductibles, X-11.

Tableau X-11
Représentations irréductibles de G(0)

Γ	$2_x\ 2_y\ 2_{1z}$	Sites A - 4c - Mn(1)			Sites B - 4a - Mn(2)		
Γ_1	+ + +	G_x	A_y	C_z	W_x^-	V_y^-	.
Γ_2	+ - -	F_x	C_y	A_z	V_x^+, W_x^+	.	V_z^-
Γ_3	- + -	C_x	F_y	G_z	.	V_y^+, W_y^+	W_z^-
Γ_4	- - +	A_x	G_y	F_z	V_x^-	W_y^-	V_z^+, W_z^+

3°) Conclusion

La structure antiferromagnétique observée de vecteur de propagation k = [1/2 0 0], est compatible avec la théorie des groupes ; elle appartient à la repré-

sentation Γ_1 (+++) de G(k). L'arrangement ferrimagnétique de vecteur k = [0 0 0] est également autorisé ; il correspond à la représentation Γ_4 (---+) de G(0). Selon ces deux représentations, les positions 1 et 2 d'une part, 3 et 4 d'autre part, des sites B, sont disjointes ; leurs composantes de spin suivant Ox et Oz peuvent être différentes. C'est exactement ce que l'on constate dans la partie expérimentale.

Les modes f et a-f observés dans $TiMn_2O_{4\alpha}$ à 4,2 K appartiennent à deux représentations différentes, et à deux vecteurs de propagation différents. Selon la théorie des transitions magnétiques du deuxième ordre, développée par Solyom (1966), une telle structure magnétique ne peut s'établir que graduellement, après au moins deux transitions, qui peuvent d'ailleurs être très étalées en température. Un tel comportement pourrait expliquer l'allure peu orthodoxe de l'aimantation spontanée de $TiMn_2O_{4\alpha}$ entre 45 et 25 K.

VII - APPLICATION A $TiMn_2O_{4\alpha}$ DE LA METHODE MICROSCOPIQUE

La méthode microscopique (voir chapitre IX) consiste à rechercher les valeurs propres $\lambda_p(k)$ et les vecteurs propres $T_p(k)$ d'une matrice $\zeta(k)$ décrivant dans l'espace de Fourier les interactions magnétiques ; donc à résoudre :

$$(\zeta(k) - \lambda)\ T(k) = 0 \qquad \text{E.IX-19} \quad \text{(chapitre IX, page 223)}$$

Selon E.IX-18, $\zeta_{ij}(k)$ dépend explicitement des coordonnées atomiques ; afin de donner à E.IX-19 une forme qui n'en dépende pas, il est intéressant de poser : (Bertaut, 1974)

$$\zeta_{ij}(k) = \eta_{ij}(k)\ \exp(2\pi\ i\ \vec{k}\ (\vec{R}_{i_0} - \vec{R}_{j_0}) \qquad \text{E.X-4}$$

et

$$T_j(k) = Q_j(k)\ \exp(2\pi\ i\ \vec{k}.\vec{R}_{j_0}) \qquad \text{E.X-5}$$

où : $\vec{R}_{i_0}$ et $\vec{R}_{j_0}$ pointent deux atomes pris comme origines des réseaux de Bravais i et j. La matrice $\eta(k)$ ne dépend pas des coordonnées atomiques, mais seulement des translations des réseaux de Bravais ; elle est hermitique comme $\zeta(k)$. L'équation matricielle E.IX-19 s'écrit maintenant :

$$(\eta(k) - \lambda)\ Q(k) = 0 \qquad \text{E.X-6}$$

Le spin unitaire σ_{Ri_0} est alors donné par :

$$\sigma_{Ri_0} = \frac{1}{2} (Q_i(k) + Q_i(-k)) \qquad E.X-7$$

1°) Etude du mode antiferromagnétique ; k = [1/2 0 0]

Pour $TiMn_2O_4\alpha$, $n(k)$ s'écrit :

$$n(k) = \begin{vmatrix} (n_A) & (n_{AB}) \\ (n_{BA}) & (n_B) \end{vmatrix}$$

où : (n_A) est la matrice des interactions A-A, et (n_B) celle des interactions B-B. Ces deux matrices sont couplées par la matrice (p) :

$$(p) = \begin{vmatrix} 0 & (n_{AB}) \\ (n_{BA}) & 0 \end{vmatrix}$$

où : (n_{AB}) est la matrice des interactions A-B, et (n_{BA}) celle des interactions B-A. Toutes ces matrices sont hermitiques, en particulier : $(n_{BA}) = (\tilde{n}_{AB})$.

L'étude du voisinage des cations Mn^{2+} conduit à définir les interactions isotropes du tableau X-12.

Tableau X-12

$TiMn_2O_4\alpha$ - Intégrales d'échange isotrope

Interactions	Type de l'échange	Distance (Å)	Angle (°)	Intégrale	Multiplicité
A-A	A-O-B-O-A	3,67	-	J_{A1}	2
	A-O-B-O-A	3,84	-	J_{A2}	2
B-B	direct	3,00	89°	J_{B1}	2
	super-super-échange	5,22	-	J_{B2}	2
	super-super-échange	5,34	-	J_{B3}	2
A-B	super-échange	3,50	115°	J_1	2
	super-échange	3,54	123°	J_2	2
	super-échange	3,68	112°	J_3	2

A l'aide des relations E.IX-18 et E.X-4, appliquées aux positions 4c et 4a des manganèses, on construit les matrices (η_A), (η_B) et (η_{AB}).

(η_A) s'écrit :

$$(\eta_A) = \begin{vmatrix} \cdot & \cdot & \eta_A^+ & \eta_A^- \\ \cdot & \cdot & \eta_A^- & \eta_A^+ \\ \eta_A^+ & \eta_A^- & \cdot & \cdot \\ \eta_A^- & \eta_A^+ & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

avec :

$$\eta_A^+ = J_{A_1} + J_{A_2} \qquad \eta_A^- = J_{A_1} - J_{A_2}$$

Les valeurs propres de (η_A) sont :

$$m_1 = \eta_A^+ + \eta_A^- \;,\; m_2 = -(\eta_A^+ + \eta_A^-) \;,\; m_3 = \eta_A^+ - \eta_A^- \;,\; m_4 = -(\eta_A^+ - \eta_A^-)$$

et la matrice des colonnes propres correspondantes s'écrit :

$$\phi_A = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{vmatrix}$$

(η_B) s'écrit :

$$(\eta_B) = \left|\begin{array}{cc:cc} \cdot & 2\eta_B^+ & \eta_B & \eta_B \\ 2\eta_B^+ & \cdot & \eta_B & \eta_B \\ \hdashline \eta_B & \eta_B & \cdot & 2\eta_B^- \\ \eta_B & \eta_B & 2\eta_B^- & \cdot \end{array}\right|$$

avec :

$$\eta_B = J_{B_1} \qquad \eta_B^+ = J_{B_2} + J_{B_3} \qquad \eta_B^- = J_{B_2} - J_{B_3}$$

La symétrie de la matrice (η_B) suggère déjà un partage (indiqué en pointillés) en deux sous-matrices d'ordre 2 couplées ; ces sous-matrices décrivent les interactions des deux sous-réseaux B(1) et B(2) que nous avons mis en évidence dans la partie expérimentale. Si l'on maintient l'équivalence des 4 sites B, les équations aux valeurs

propres ne conduisent qu'à des modes incomplets ; on est donc amené, conformément aux résultats de la méthode macroscopique et conformément à la signification physique des valeurs propres λ_R (voir E.IX-15), à considérer deux sous-réseaux B(1) et B(2) auxquels correspondent des valeurs propres $\lambda_{B(j)}$ différentes.

Les valeurs propres des deux sous-matrices sont :

$$m'_1 = 2\eta_B^+ \quad , \quad m'_2 = -2\eta_B^+ \qquad \text{et} \qquad m'_3 = 2\eta_B^- \quad , \quad m'_4 = -2\eta_B^-$$

les matrices des colonnes propres correspondantes sont :

$$\phi_{B(1)} = \phi_{B(2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{vmatrix}$$

(η_{AB}) s'écrit :

$$(\eta_{AB}) = \left|\begin{array}{cc:cc} \eta & \eta^+ & \eta & \eta^- \\ \eta^+ & \eta & \eta^- & \eta \\ \eta^+ & \eta & \eta & \eta^- \\ \eta & \eta^+ & \eta^- & \eta \end{array}\right|$$

avec : $\eta = J_2 \qquad \eta^+ = J_1 + J_3 \qquad \eta^- = J_1 - J_3$

La décomposition de B en deux sous-réseaux B(1) et B(2) apparaît encore dans (η_{AB}) ; en effet, on constate que les interactions A-B_j, pour j = 1, 2, sont différentes de celles obtenues avec j = 3, 4.

Soit ϕ la matrice constituée par les matrices ϕ_A, $\phi_{B(1)}$, $\phi_{B(2)}$ de la façon suivante :

$$\phi = \left|\begin{array}{c:c} \phi_A & 0 \\ \hdashline 0 & \phi_B \end{array}\right| \qquad \text{avec} \qquad \phi_B = \left|\begin{array}{c:c} \phi_{B(1)} & 0 \\ \hdashline 0 & \phi_{B(2)} \end{array}\right|$$

La représentation de (p) dans la base ϕ, montre comment sont couplés les vecteurs de base de (η_A) et de (η_B) :

$$\phi^{-1}(p)\phi = \left|\begin{array}{c:c} 0 & (\Pi) \\ \hdashline (\Pi) & 0 \end{array}\right| \qquad \text{avec} \qquad (\Pi) = \begin{vmatrix} p_{15} & \cdot & p_{17} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & p_{38} \\ \cdot & p_{46} & \cdot & \cdot \end{vmatrix}$$

où : $p_{15} = \sqrt{2}\,(\eta + \eta^+)$, $p_{17} = \sqrt{2}\,(\eta + \eta^-)$, $p_{38} = \sqrt{2}\,(\eta - \eta^-)$, $p_{46} = \sqrt{2}\,(\eta - \eta^+)$

Dans la base ϕ, la première colonne est donc couplée avec la cinquième et la septième colonne, la troisième avec la huitième, et la quatrième avec la sixième colonne, et ceci, selon les trois directions Ox, Oy, Oz, de l'espace. Selon E.X-7, Q_i et σ_i re-

présentent le même vecteur. Si l'on se réfère aux matrices ϕ_A, $\phi_{B(1)}$, $\phi_{B(2)}$, on constate que les couplages obtenus sont exactement ceux qui ont été déterminés par la théorie des groupes ; par exemple : F couplé avec V^+ et W^+.

Dans la base ϕ, $\eta(k)$ s'écrit :

$$\phi^{-1}\ \eta(k)\ \phi = \begin{vmatrix} (m) & (\Pi) \\ (\Pi) & (m') \end{vmatrix}$$

où :

(m) est la matrice diagonale des valeurs propres de (η_A) et (m') la matrice suivante :

$$(m') = \begin{vmatrix} m'_1 & \cdot & b_{13} & \cdot \\ \cdot & m'_2 & \cdot & \cdot \\ b_{13} & \cdot & m'_3 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & m'_4 \end{vmatrix}$$

avec : $b_{13} = 2\eta_B$

les termes m'_j sont les valeurs propres des deux sous-matrices de (η_B), et b_{13} est un terme de couplage ; il indique que les colonnes 1 et 3 de ϕ_B, autrement dit les vecteurs V^+ et W^+, sont eux-mêmes couplés à l'intérieur de (η_B) par des interactions B-B.

La configuration antiferromagnétique observée correspond à la première colonne de ϕ couplée avec les cinquième et septième colonnes. Comme on vient de le constater, un tel couplage est possible selon la méthode matricielle.

2°) *Etude du mode ferrimagnétique ; k = [0 0 0]*

En opérant de la même façon que ci-dessous, on peut établir les matrices (η_{A_0}), (η_{B_0}), (η_{AB_0}). Toutes ces matrices ressemblent beaucoup à leurs homologues du mode $k \neq 0$; la seule différence introduite par le vecteur de propagation k = 0, concerne les termes du type

$$J.\exp(2i\pi k_x)$$

qui changent de signe lorsque k_x passe de la valeur 1/2 à la valeur 0.

Conséquences :

- les termes η_A^-, η_B^-, η^- sont changés en η_A^+, η_B^+ et η^+ ; tous les autres termes matriciels restent inchangés.

- la base ϕ_0 des vecteurs propres est identique à la base ϕ établie plus haut, avec la même décomposition de ϕ_B en $\phi_{B(1)}$ et $\phi_{B(2)}$.

- les vecteurs propres n_j et n'_j se déduisent de leurs homologues m_j et m'_j par les changements indiqués ci-dessus ; il en est de même des coefficients de couplage. Par exemple :

$$n_1 = 2\eta_A^+ \qquad n'_1 = n'_3 = 2\eta_B^+ \qquad p_{15} = p_{17} = \sqrt{2}\,(\eta + \eta^+) \text{ etc...}$$

- enfin, $\phi_0^{-1}\,\eta(0)\,\phi_0$ et $\phi^{-1}\,\eta(k)\,\phi$ sont, à la valeur de certains termes près, identiques. Les couplages du mode k = 0 sont les mêmes que ceux du mode k = [1/2 0 0]. Il convient cependant de remarquer que l'interprétation physique des configurations est différente ; le vecteur colonne (1 1 1 1) représente un arrangement ferromagnétique dans le mode k = 0, et un arrangement antiferromagnétique dans le mode $k \neq 0$.

Le mode ferrimagnétique observé correspond à la première colonne de ϕ couplée avec la cinquième et la septième colonne, comme dans le mode a-f.

3°) *Etude de la compatibilité des modes f et a-f ; énergie de la configuration observée*

Soient X_1, X_2, X_3, Z_1, Z_2, Z_3 les projections des vecteurs Q_i sur les axes Ox et Oz de la maille. Ces composantes doivent satisfaire à la fois aux deux systèmes d'équations E.IX-14 établis dans chaque mode.

$$\begin{vmatrix} m_1 - \lambda_A & p_{15} & p_{17} \\ p_{15} & m'_1 - \lambda_{B_2} & b_{13} \\ p_{17} & b_{13} & m'_3 - \lambda_{B_2} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} n_1 - \lambda_A & p_{15} & p_{15} \\ p_{15} & n' - \lambda_{B_1} & b_{13} \\ p_{15} & b_{13} & n'_3 - \lambda_{B_2} \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \end{vmatrix} = 0$$

dans lesquels λ_A, λ_{B1} et λ_{B_2} sont les énergies magnétiques totales (modes f et a-f réunis), d'un atome magnétique A, B(1), ou B(2). Nous rappelons les expressions de tous les autres termes en fonction des intégrales d'échange :

$$m_1 = \eta_A^+ + \eta_A^- = 2\,J_{A_1}$$
$$m_1' = 2\,\eta_B^+ = 2\,(J_{B_2} + J_{B_3})$$
$$m_3' = 2\,\eta_B^- = 2\,(J_{B_2} - J_{B_3})$$

$$n_1 = 2\,\eta_A^+ = 2\,(J_{A_1} + J_{A_2})$$
$$n_1' = 2\,\eta_B^+ = m_1'$$
$$n_3' = 2\,\eta_B^+ = m_1'$$

$$p_{15} = \sqrt{2}\,(\eta + \eta^+) = \sqrt{2}\,(J_2 + J_1 + J_3)$$
$$p_{17} = \sqrt{2}\,(\eta + \eta^-) = \sqrt{2}\,(J_2 + J_1 - J_3)$$

$$b_{13} = 2\,\eta_B = 2\,J_{B_1}$$

Les interactions A-A (J_{A_1} et J_{A_2}), les interactions B-B deuxièmes voisins (J_{B_2} et J_{B_3}), sont faibles devant les interactions B-B premiers voisins (J_{B_1}) et les interactions A-B (J_1, J_2 et J_3). On peut donc dans un premier temps négliger m_1, m_1', m_3' et n_1, n_1', n_3', devant λ_A, λ_{B_1} et λ_{B_2}.

Si α, β_1, β_2 désignent les angles des spins S_1, S_1' et S_3' avec l'axe Ox, les équations des deux sytèmes s'écrivent :

$$-\lambda_A \sin\alpha + (\eta + \eta^+)\sin\beta_1 + (\eta + \eta^+)\sin\beta_2 = 0 \qquad (1)$$
$$2(\eta + \eta^+)\sin\alpha - \lambda_{B_1}\sin\beta_1 + 2\eta_B \sin\beta_2 = 0 \qquad (2)$$
$$2(\eta + \eta^+)\sin\alpha + 2\eta_B \sin\beta_1 - \lambda_{B_2}\sin\beta_2 = 0 \qquad (3)$$

$$-\lambda_A \cos\alpha + (\eta + \eta^+)\cos\beta_1 + (\eta + \eta^-)\cos\beta_2 = 0 \qquad (4)$$
$$2(\eta + \eta^+)\cos\alpha - \lambda_{B_1}\cos\beta_1 + 2\eta_B \cos\beta_2 = 0 \qquad (5)$$
$$2(\eta + \eta^-)\cos\alpha + 2\eta_B \cos\beta_1 - \lambda_{B_2}\cos\beta_2 = 0 \qquad (6)$$

Dans la partie expérimentale, nous avons montré que S_1' est dirigé suivant Ox, donc que $\beta_1 = 0$. On tire alors :

- de (2) $$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta_2} = -\frac{\eta_B}{\eta + \eta^+} \qquad \text{E.X-8}$$

- de (3) $\lambda_{B_2} = - 2 \eta_B$ E.X-9

- et de (1) $\lambda_A = - \frac{(\eta + \eta^+)^2}{\eta_B}$ E.X-10

A partir des équations (4), (5), (6) et de ces trois dernières relations, on obtient :

$$\frac{\cos\alpha}{\cos\beta_2} = \frac{\eta_B}{\eta + \eta^+} \qquad \text{E.X-11}$$

$$\lambda_{B_1} = - 2 \eta_B \left(1 + \frac{\eta^+ - \eta^-}{2 \eta + \eta^+ + \eta^-}\right) \qquad \text{E.X-12}$$

Des relations E.X-8 et E.X-11, on peut déduire :

$tg\alpha = - tg\beta_2$ d'où : $\alpha = k\Pi - \beta_2$

Selon nos résultats expérimentaux :

$\alpha_{obs} = 213°$ $\beta_{2obs} = 119°$

d'où : $\alpha_{obs} + \beta_{2obs} = 332° \# 2\Pi$

Le modèle observé est voisin du modèle théorique obtenu pour k = 2. On peut alors écrire : $\sin\alpha = - \sin\beta_2$, $\cos\alpha = \cos\beta_2$ et simplifier les six équations.

Le système est résolu pour :

$$\frac{\eta_B}{\eta + \eta^+} = 1 \qquad \text{et} \qquad \cos\alpha = - \frac{\eta + \eta^+}{2 \eta + \eta^+ + \eta^-}$$

En remplaçant η, η^+, η^- par leurs valeurs, on obtient :

$$\cos\alpha = - \frac{J_1 + J_2 + J_3}{2 J_1 + 2 J_2} = - \frac{3}{4}$$

si l'on admet, en première approximation, l'égalité des trois intégrales d'échange A-B.

Finalement, le modèle théorique obtenu est peu différent du modèle observé :

$\alpha = 222° \sim \alpha_{obs} = 213°$
$\beta_1 = 0° \simeq \beta_{1obs} = 0°$
$\beta_2 = 138° \sim \beta_{2obs} = 119°$

Selon la méthode microscopique, les deux modes ferri- et antiferromagnétique de vecteur k = [0 0 0] et k = [1/2 0 0], sont donc compatibles dans le composé $TiMn_2O_{4\alpha}$; leur superposition conduit à un arrangement théorique très voisin de l'arrangement magnétique observé à 4,2 K.

Il est intéressant de comparer l'énergie de notre modèle non colinéaire, à celle du modèle ferrimagnétique de Néel. Soient $J\ell_o$ et $J\ell_N$ les énergies d'échange isotrope des deux arrangements pour une maille cristalline.

$$J\ell_o = -(4\lambda_A + 2\lambda_{B_1} + 2\lambda_{B_2})$$

$$= 4(J_1 + J_2 + J_3)^2 / J_{B_1} + 4J_{B_1}\left(1 + \frac{J_3}{J_1 + J_2}\right) + 4J_{B_1}$$

après remplacement, par leur valeur, des énergies λ définies en E.X-9, E.X-10, E.X-12.

Si $TiMn_2O_{4\alpha}$ avait une structure ferrimagnétique type avec $S_A = -S_B$, son énergie d'interaction isotrope serait définie par :

$$\begin{aligned} -\lambda_A \vec{S}_A + 2(\eta + \eta^+)\vec{S}_B &= 0 \\ 2(\eta + \eta^+)\vec{S}_A + (2\eta_B - \lambda_B)\vec{S}_B &= 0 \end{aligned}$$

On aurait alors :

$$\lambda_A = -2(\eta + \eta^+) = -2(J_1 + J_2 + J_3)$$

$$\lambda_B = 2\eta_B - 2(\eta + \eta^+) = 2J_{B_1} - 2(J_1 + J_2 + J_3)$$

$J\ell_N$ s'écrirait :

$$J\ell_N = -(4\lambda_A + 4\lambda_B)$$

$$= 16(J_1 + J_2 + J_3) - 8J_{B_1}$$

La différence d'énergie entre les deux modèles s'écrit après simplification :

$$J\ell_o - J\ell_N = \frac{4}{J_{B_1}}\left[(J_1 + J_2 + J_3 - 2J_{B_1})^2 + J_{B_1}^2 \frac{J_3}{J_1 + J_2}\right]$$

J_1, J_2, J_3 sont des intégrales d'échange A-B ; elles sont toutes négatives. $J\ell_o - J\ell_N$ a donc le signe de J_{B_1}. Dans le modèle observé, $J_{B_1} = \eta_B$ est négative (voir E.X-9) ; la structure magnétique non colinéaire de $TiMn_2O_{4\alpha}$ a donc une énergie plus basse que celle d'un spinelle inverse, ordonné selon un modèle de Néel.

Remarque

Dans le calcul qui précède, nous avons négligé les interactions A-A et B-B (entre deuxièmes voisins). Le modèle théorique obtenu est convenable, mais la condition $\frac{\eta_B}{\eta + \eta^+} = 1$, c'est-à-dire : $J_{B_1} \sim 3\, J_{AB}$ paraît assez sévère.

Nous avons repris les calculs en incluant toutes les interactions définies précédemment. Ils conduisent aux relations suivantes :

$$\lambda_A = - \frac{(\eta + \eta^+)^2}{\eta_B} + 2\,\eta_A^+$$

$$\lambda B_1 = - 2\,\eta_B \left(1 + \frac{\eta^+ - \eta^-}{2\,\eta + \eta^+ + \eta^-}\right) + 2\,\eta_B^+$$

$$\lambda_{B_2} = - 2\,\eta_B + 2\,\eta_B^+$$

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta_2} = - \frac{\eta_B}{\eta + \eta^+}$$

$$\frac{\cos\alpha}{\cos\beta_2} = \frac{\eta_B}{\eta + \eta^+} \left[\frac{1 + \dfrac{\eta + \eta^+}{\eta^+ - \eta^-} \cdot \dfrac{\eta_B^- - \eta_B^+}{\eta_B}}{1 + \dfrac{\eta_B}{\eta + \eta^+} \cdot \dfrac{\eta_A^- - \eta_A^+}{\eta^+ - \eta^-}} \right]$$

Les deux dernières relations s'écrivent en fonction des intégrales d'échange :

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta_2} = - \frac{J_{B_1}}{J_1 + J_2 + J_3}$$

$$\frac{\cos\alpha}{\cos\beta_2} = \frac{J_{B_1}}{J_1 + J_2 + J_3} \left[\frac{1 - \dfrac{J_1 + J_2 + J_3}{J_3} \cdot \dfrac{J_{B_2}}{J_{B_1}}}{1 - \dfrac{J_{B_1}}{J_1 + J_2 + J_3} \cdot \dfrac{J_{A_2}}{J_3}} \right]$$

Si l'on suppose que :

$$J_1 \sim J_2 \sim J_3 = J_{AB} \;,\; J_{B_1} = \frac{3}{2} J_{AB} \;,\; J_{B_2} = 0 \;,\; J_{A_2} = \frac{2}{3} J_{AB}$$

le système d'équations est satisfait pour des valeurs de α, β_1 et β_2 très proches des valeurs observées :

$\alpha = 213° \sim \alpha_{obs} = 213°$
$\beta_1 = 0° \sim \beta_{1obs} = 0°$
$\beta_2 = 114° \sim \beta_{2obs} = 119°$

4°) *Interaction magnétiques*

a - *Interactions isotropes*

Pour un atome, l'énergie d'échange isotrope est reliée à la température d'ordre, par la relation :

$\frac{3}{2} k T_c = -\frac{1}{8} J\ell_o$ (k = constante de Boltzmann), c'est-à-dire :

$$\frac{3}{2} k T_c = -\frac{1}{2}\left[\frac{(J_1 + J_2 + J_3)^2}{J_{B_1}} - 4 J_{A_2} + J_{B_1}\left(1 + \frac{J_3}{J_1 + J_2}\right) + J_{B_1}\right] \quad \text{E.X-14}$$

si l'on ne néglige que les interactions entre B-B deuxièmes voisins.

Pour exprimer les intégrales d'échange selon les conventions adoptées par Smart (1963), on doit poser :

$$\frac{J_i}{k} (i = 1, 2, 3) = \mathcal{J}_{AB} S_A S_B$$

$$\frac{J_{B_1}}{k} = \mathcal{J}_{BB} S_B (S_B + 1)$$

$$\frac{J_{A_2}}{k} = \mathcal{J}_{AA} S_A (S_A + 1)$$

Dans notre cas, $S_A \sim S_B = S$; en remplaçant J_i, J_{B_1}, J_{A_2} par leurs expressions, et en tenant compte des relations d'égalité entre les intégrales d'échange définies en E.X-13, l'expression E.X-14 s'écrit :

$$\frac{3}{2} T_c = -\frac{1}{2} S^2 [6 \mathcal{J}_{AB} - \frac{8}{3} \mathcal{J}_{AB} + \frac{9}{4} \mathcal{J}_{AB} + \frac{3}{2} \mathcal{J}_{AB}]$$

On obtient alors :

$$\mathcal{J}_{AB} = -4,4 \text{ K}$$

$\mathcal{J}_{BB} = -4,7$ K $\qquad\qquad$ $\mathcal{J}_{AA} = -2,1$ K

b - *Interactions anisotropes*

Les ions magnétiques Mn^{2+} sont dans un état S. la cause principale de l'anisotropie est certainement le couplage dipolaire entre les moments. Le calcul de l'énergie dipolaire W du mode antiferromagnétique observé, disposé successivement selon les trois directions Ox, Oy, Oz de l'espace, conduit aux résultats suivants exprimés en erg/ion-gramme Mn^{2+} :

$$W(x) = - 25,96.10^7$$

$$W(y) = \quad 4,35.10^7$$

$$W(z) = \quad 21,61.10^7$$

Le couplage dipolaire favorise, effectivement, la direction de l'antiferromagnétisme observé : Ox.

Rapporté à un ion Mn^{2+} vrai, et divisé par S (S + 1) de façon à être comparable aux intégrales d'échange isotrope, W(x) = - 0,37 K.

VIII - DISCUSSION

Dans un spinelle dont les sites A et B sont occupés par des ions magnétiques, un arrangement ferrimagnétique de Néel n'est stable que si les interactions antiferromagnétiques B-B ne sont pas trop fortes vis-à-vis des interactions A-B ; l'étude de $TiMn_2O_{4\alpha}$ le montre bien. La structure magnétique non colinéaire observée, la décomposition des sites B en deux sous-réseaux sont imputables à la présence d'interactions B-B fortement négatives. L'application de la méthode microscopique à ce composé le fait apparaître clairement : la matrice d'échange B-B, (n_B) se décompose en deux sous-matrices couplées par des termes qui sont précisément les intégrales d'échange direct J_{B_1} ; J_{B_1} est calculée ensuite plus forte que J_{AB}, et de même signe.

Cette valeur de J_{B_1} par rapport à celle de l'échange A-B est vraisemblable. Le point d'ordre ferrimagnétique est situé à une température relativement basse : 62 K ; ceci indique que les interactions A-B sont faibles. On peut noter que les angles A-O-B de super-échange sont peu ouverts (116° en moyenne) alors qu'ils sont voisins de 130° dans les spinelles cubiques.

L'angle de super-échange B-O-B est encore moins favorable (89°), mais la distance B-B est très faible (3,00 Å) ; on peut donc prévoir une interaction directe négative et forte, beaucoup plus forte encore que dans MnO, où les interactions directes entre cations Mn^{2+} proches voisins (3,14 Å) sont fortement négatives. (Kanamori, 1960 ; Goodenough, 1960 ; Georges, 1969).

Le rapport des températures d'ordre et de paramagnétisme asymptotique est en accord avec ces conclusions. Avec les conventions adoptées par Néel, telle que la susceptibilité à haute température s'écrit : $\chi = \frac{C}{T - \theta_p}$, on a en effet :

$$T_c/\theta_p = 62/-320° = -0,19.$$

Les interactions A-A et B-B surtout sont antiferromagnétiques et fortes. Notons que dans le cas d'un spinelle inverse désordonné la relation :

$$\frac{T_c}{\theta_p} = \frac{\alpha + \beta + \sqrt{(\alpha - \beta)^2 + 4}}{\alpha + \beta - 2} \qquad \text{(Néel, 1948)}$$

où α et β sont les rapports W_{AA}/W_{AB} et W_{BB}/W_{AB} des coefficients de champ moléculaire, donne : $W_{BB} = 4,3\ W_{AB}$ si l'on néglige W_{AA} ; ou encore $W_{BB} = 1,7\ W_{AB}$ si l'on admet que $W_{AA} = W_{BB}/3$.

La structure à la fois ferri- et antiferromagnétique de $TiMn_2O_4$ α à 4,2 K est donc due à une compétition entre les énergies de couplage A-B et B-B. Cet arrangement diffère du modèle de Yafet et Kittel (1952). Dans notre cas, les modes f et a-f appartiennent à deux vecteurs de propagation distincts, c'est-à-dire à deux mailles différentes. Les spins des sites tétraédriques A sont, eux-mêmes, ordonnés antiferromagnétiquement entre eux selon Ox ; compte-tenu de leur composante ferrimagnétique selon Oz, leur arrangement est donc, lui aussi, non colinéaire. La structure magnétique observée est d'un type nouveau, pour un spinelle.

REFERENCES DU CHAPITRE X

BERTAUT E.F. et VINCENT H., (1968) - Solid State Comm., 6, 269

BERTAUT E.F., (1974) - J. de Physique, 35, 659

BILLIET Y. et POIX P., (1963) - Bull. Soc. chim. France, 5, 477

BLASSE G., (1964) - Thèse, Amsterdam

GEORGES R., (1969) - Thèse d'Etat, Grenoble

GOODENOUGH J.B., (1960) - Phys. Rev., 117, 1442

HARDY A., LECERF A., RAULT M., et VILLERS G., (1964) - C.R. Acad. Sci. Paris, 1, 246

HOLGERSON S. et HERLIN A., (1931) - Z. anorg. allgem. Chem., 198, 69

JOUBERT J.C., (1965) - Thèse d'Etat, Grenoble

KANAMORI J., (1960) - J. Phys. Chem. Solids, 10, 98

LECERF A., RAULT M., PORTIER J., VILLERS G., (1965) - Bull. Soc. chim. France, 5, 1208

NEEL L., (1948) - Ann. Phys., 3, 137

SOLYOM J., (1966) - Physica, 32, 1243

VERWEY E.J. et HEILMANN E.L., (1947) - J. Chem. Phys., 15, 174

VINCENT H., JOUBERT J.C. et DURIF A., (1966) - Bull. Soc. chim. France, 1, 246

YAFET Y. et KITTEL C., (1952) - Phys. Rev., 87, 290

RESUME ET CONCLUSION

Des techniques diverses, telle que la diffraction des rayons X et des neutrons à l'ambiante et à basse température, telle que la mesure de l'aimantation associée dans certains cas à la spectrométrie Mössbauer, nous ont permis d'étudier tant du point de vue structural que du point de vue magnétique, quelques composés AB_2X_4 de type olivine et spinelle : (A = Si, Ge, Ti ; B = Mg, Mn, Fe ; X = O, S).

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence un phénomène de contraction des distances interatomiques anion-cation. Nous avons alors montré que cette contraction est fonction du taux de covalence des liaisons métal-ligande impliquées, et qu'un tel phénomène est très général.

Voici de façon plus détaillée les principaux résultats de ce travail.

I - PREPARATION ET ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DES SULFURES

Des deux séries Me_2SiS_4 et Me_2GeS_4 où Me = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, seuls les composés contenant du magnésium, du manganèse ou du fer, ont pu être obtenus dans des conditions normales de préparation. Un composé Ni_2GeS_4, isotype des précédents, a été mis en évidence sous haute pression, mais n'a pu être obtenu à l'état pur.

De petits monocristaux ont été préparés par une méthode originale. Leur étude aux rayons X, par les techniques de Burger, et de De Jong-Bouman, montre que tous ces composés sont isotypes et appartiennent au groupe d'espace orthorhombique Pnma ($D_2^{16}h$). L'examen de leurs paramètres de réseau révèle des anomalies : les thiosilicates et les thiogermanates des métaux de transition ont des mailles trop petites par rapport à celles des composés de magnésium correspondants.

Afin de comprendre ce phénomène, nous avons établi avec précision la structure cristalline de trois d'entre eux : Mg_2SiS_4, Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4. De cette étude se dégagent les éléments suivants :

1 - Tous ces composés sont isomorphes de l'olivine ; (les cations Me occupent deux sites octaédriques B(1) et B(2)).

2 - Les distances moyennes <Fe-S> observées sont très inférieures à la distance théorique obtenue en sommant les rayons des ions S^{2-} et Fe^{2+}, à tel point que <Fe-S> est sensiblement plus petit que <Mg-S>, bien que rFe^{2+} soit plus grand que rMg^{2+}. Ceci explique les anomalies de maille observées.

3 - L'octaèdre B(2) est toujours dissymétrique ; on distingue trois liaisons Me-S longues d'un côté, opposées à trois liaisons courtes de l'autre. L'étude, par synthèse de Fourier différence, de la répartition des électrons de valence de Fe_2GeS_4 montre que les liaisons courtes correspondent à un recouvrement important des orbitales des atomes de fer et de soufre, et sont plus covalentes que les liaisons longues. Il y a donc corrélation entre la longueur d'une liaison Fe-S et son taux de covalence.

4 - En ce qui concerne les ellipsoïdes d'agitation thermique, il apparaît que les cations vibrent principalement dans des plans parallèles aux arêtes partagées entre polyèdres adjacents occupés, et qu'une liaison Me-S courte constitue toujours, pour les deux atomes qui l'encadrent, une direction de difficile vibration.

Dans les sulfures étudiés, comme dans la quasi totalité des olivines, les arêtes communes à deux polyèdres occupés par des cations proches voisins sont plus courtes que les arêtes non communes. Dans le cadre général des composés de structure olivine, nous avons montré :

1 - que les déformations des polyèdres occupés sont proportionnelles à la différence de taille observée entre les octaèdres et les tétraèdres. Ainsi, les distorsions du réseau d'anions seraient moins dues à la répulsion électrostatique des cations proches voisins comme le propose Pauling, qu'aux contraintes d'ajustement entre polyèdres de taille différente comme le suggère Baur.

2 - que les déformations des octaèdres et des tétraèdres varient en sens inverse dans la structure olivine, ce qui délimite sa stabilité.

3 - que les relations de stabilité olivine - spinelle définies par Kamb dans les oxydes ne s'appliquent pas aux sulfures qui, soumis à des pressions élevées, conservent la structure olivine ou se décomposent.

II - CONTRACTION DES DISTANCES INTERATOMIQUES ANION-CATION ET TAUX DE COVALENCE, DANS LES COMPOSES CONTENANT DES METAUX DE TRANSITION

Dans les sulfures étudiés, la longueur d'une liaison semble diminuer avec son taux de covalence. En considérant plus de 300 composés minéraux d'anions très divers et de cations tels que : Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} et In^{3+}, nous avons

montré qu'il en est bien ainsi, et que ce phénomène est très général.

En effet, dans tous les composés d'un quelconque de ces cations Me, les distances interatomiques Me-X, ainsi que le volume de la maille cristalline, se contractent régulièrement en fonction de l'électronégativité de l'anion X, lorsqu'on va des fluorures fortement ioniques aux séléniures fortement covalents.

Le concept de rayon ionique, tel que l'entendent les cristallographes, trouve là des limites. Un rayon ionique rMe traduisant bien la réalité dans le cas des oxydes, la représente moins bien dans le cas des fluorures, et devient incorrect dans le cas des sulfures. Nous avons montré que Ni^{2+}, par exemple, a un encombrement stérique plus important que Mg^{2+} dans les fluorures, et considérablement plus petit que celui du même Mg^{2+} dans les sulfures ou les iodures. Un certain nombre d'anomalies, constatées par divers auteurs, ont pu ainsi être expliquées. Nous avons proposé des corrections pour les rayons des ions 3d Me^{2+} et du fluor F^- dans les fluorores.

Certaines techniques, comme la résonnance magnétique nucléaire, la diffraction magnétique des neutrons et l'effet Mössbauer permettent de mesurer le pourcentage d'électron transféré des ligandes, aux orbitales 3d et 4s des métaux de transition. En considérant les composés dont le taux de covalence des liaisons Me-X avait été ainsi déterminé, nous avons montré que la contraction du volume de la maille augmente, linéairement en première approximation, avec le taux de transfert électronique des ligandes au métal.

Ainsi, dans le cas des cations Mn^{2+}, Co^{2+} et Ni^{2+}, en coordinence VI, nous proposons des relations permettant d'évaluer le taux de réduction de spin par covalence, existant dans un composé dont on connaît le volume de la maille avec précision. Dans le cas de l'ion Fe^{2+}, nous pouvons établir de la même manière la fraction d'électron transféré aux orbitales 4s.

III - ETUDE PHYSIQUE ET PRINCIPALEMENT MAGNETIQUE DES SULFURES

L'étude de la susceptibilité magnétique des thio-olivines : Mn_2SiS_4, Mn_2GeS_4, Fe_2SiS_4, Fe_2GeS_4, montre que tous ces composés présentent à des températures distinctes T_1 et T_2 ($T_1 > T_2$) deux transitions magnétiques.

Lors de la première transition le comportement magnétique de ces quatre sulfures est identique. L'étude par diffraction des neutrons de Mn_2GeS_4 et de Fe_2GeS_4, à une température comprise entre T_1 et T_2, montre qu'il s'est établi sur les sites B(2), et en partie seulement sur les sites B(1), un ordre antiferromagnétique. La structure magnétique observée peut être décrite dans la maille cristalline, comme une succession suivant Oz de plans ferromagnétiques dont les moments sont orientés alternativement selon + $\vec{b}$ et - $\vec{b}$.

Nous avons montré que cet arrangement :

1 - est compatible avec la théorie des groupes.

2 - s'interprète facilement à partir du super-échange d'Anderson dont nous avons pu évaluer les principales intégrales d'échange isotrope, dans l'approximation du champ moléculaire.

3 - correspond, par son orientation, à une énergie dipolaire minimum. L'interaction dipôle-dipôle serait ainsi le facteur principal de l'anisotropie dans ce domaine de température.

Lors de la deuxième transition, les cations B(1), partiellement ordonnés dans le champ des cations B(2), s'ordonnent complètement. Le comportement des composés de manganèse et de fer diffère alors totalement.

Mn_2SiS_4 et Mn_2GeS_4 demeurent des composés antiferromagnétiques colinéaires. L'étude du diagramme de diffraction neutronique de Mn_2GeS_4, enregistré à 4,2 K, montre qu'il n'y a pas eu réarrangement de la structure magnétique ; les moments restent parallèles à Oy. Les spins présentent alors, sur les deux sites, des valeurs proches de leur valeur théorique ; leur réduction par covalence est comparable à celle que laissait prévoir la contraction de la maille cristalline.

Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4 possèdent aux très basses températures une aimantation spontanée qui disparaît brutalement à la température T_2. La structure magnétique de Fe_2GeS_4 observée à 4,2 K est très complexe ; elle peut toujours cependant être décrite dans la maille cristallographique. Le mode principal est un arrangement antiferromagnétique sur les deux sites de fer, identique au précédent mais disposé maintenant selon Ox. Le mode secondaire est un arrangement ferrimagnétique selon l'axe Oz. On observe, enfin, un troisième mode sur le site B(1), antiferromagnétique suivant Oy.

Cette nouvelle configuration de spins est cependant toujours compatible avec la théorie des groupes.

La valeur des moments magnétiques observés, compte-tenu des effets de covalence, montre qu'il existe une contribution orbitale sur les deux sites. L'anisotropie est vraisemblablement due, maintenant, au couplage spin-orbite.

Nous avons étudié par diffraction des rayons X le comportement cristallographique de Fe_2GeS_4 à basse température.

1 - Les deux transitions magnétiques apparaissent très nettement aux températures T_1 et T_2 sur les courbes dilatométriques des paramètres cristallins ; elles ont été interprétées comme des transitions du second et du premier ordre respectivement. Il n'y a cependant pas de modification de la structure cristalline entraînant un changement de groupe spatial du cristal, du moins dans la limite de précision de nos mesures.

2 - Nous avons évalué la température de Debye et les anomalies de volume associées aux transitions magnétiques du composé. La magnétostriction observée lors de la première transition a pu être reliée numériquement à la variation de l'intégrale d'échange principale.

L'étude par effet Mössbauer de Fe_2GeS_4 confirme totalement les conclusions qui précèdent.

1 - Le déplacement isomérique mesuré à la température ambiante correspond à un taux de covalence voisin de celui que nous avions estimé à partir de la contraction de la maille cristallographique.

2 - Le champ magnétique interne est orienté sur chaque site, de la même façon que l'est le moment magnétique du cation, et celà pour les deux types d'arrangement observés. Son évolution sur le site B(1), en fonction de la température, montre bien que l'ordre magnétique n'y est que partiel jusqu'à la température T_2. La transition du premier ordre qui se produit alors, se traduit par une discontinuité des champs internes sur les deux sites ; on note sur le site B(1), en particulier, une brutale augmentation.

3 - Le calcul du gradient de champ électrique (G.C.E.), agissant sur chaque site de fer à l'état paramagnétique, montre que, dans l'approximation d'Ingalls, l'état fondamental des ions Fe^{2+} est un singulet et que le moment orbital est bloqué. Des considérations, portant sur la direction du champ interne et sur le signe du G.C.E., montrent qu'il en est encore ainsi dans le premier arrangement antiferromagnétique, tout au moins sur le site B(1). L'hypothèse d'une anisotropie principalement dipolaire dans ce domaine de température est donc vérifiée.

Des différentes études qui précèdent, nous concluons que la transition du premier ordre, qui se produit à la température T_2, modifie l'environnement des ions Fe^{2+} et la décomposition des niveaux t_{2g} par le champ cristallin. Le fondamental est alors un doublet, et le moment orbital débloqué donne lieu à une forte anisotropie.

L'étude de Fe_2SiS_4 par effet Mössbauer montre que le comportement et les structures magnétiques de Fe_2GeS_4 peuvent être proposés.

Enfin, l'étude de la résistivité électrique d'un monocristal de Fe_2GeS_4 à basse température montre que ce composé est un semi-conducteur très résistif. La première transition magnétique s'accompagne d'une brusque variation de l'énergie d'activation.

IV - ETUDE DES OXYDES

1°) Mn_2GeO_4

Nous avons préparé et étudié le composé olivine Mn_2GeO_4 dont la structure magnétique à 4,2 K n'avait jamais été résolue.

Sa courbe de susceptibilité inverse traduit un comportement magnétique complexe. L'arrangement magnétique observé à la température de l'hélium liquide n'est obtenu qu'après trois transitions successives.

L'étude du diagramme de diffraction neutronique enregistré à 4,2 K montre que cet arrangement est constitué par deux modes superposés :

1 - Le premier peut être décrit dans la maille cristalline ; sa configuration est analogue à la configuration antiferromagnétique, non colinéaire sur les sites B(1), observée dans Fe_2GeS_4 à 4,2 K. Les spins sont situés dans le plan xOy ; leur valeur observée est proche de leur valeur théorique sur le site B(2), beaucoup plus faible sur le site B(1).

2 - Le deuxième mode ne peut être décrit que dans une maille associée à un vecteur de propagation irrationnel $\vec{q}$. Une recherche systématique, à l'aide d'abaques que nous avons calculées et tracées à l'ordinateur, conduit à un vecteur $\vec{q}$ disposé selon Oz ($q = [0\ 0\ 0{,}28]$). La configuration de spin observée est hélimagnétique dans le

plan xOy également ; seuls les cations du site B(1) y participent.

L'application au site B(1) de la méthode matricielle (ou microscopique) de Bertaut confirme que, pour un vecteur de propagation irrationnel, l'axe Oz est une direction privilégiée. L'application au groupe G(k) de la méthode macroscopique montre que les modes sinusoïdaux, selon Ox et Oy de la configuration hélimagnétique observée, appartiennent à deux représentations irréductibles différentes et n'apparaissent donc que successivement lors de deux transitions distinctes, comme c'est le cas dans le composé $MnSO_4$.

La structure magnétique de Mn_2GeO_4 observée à 4,2 K peut être interprétée de deux façons :

1 - Les deux modes appartiennent à deux phases différentes, dont l'une, légèrement lacunaire, contiendrait un faible pourcentage de cations Mn^{3+}.

2 - Les deux modes appartiennent à une même phase où la direction Oz est un axe de difficile aimantation. Dans le champ local créé par les cations ordonnés selon Oy sur le site B(2), le moment magnétique d'un cation B(1) ne tourne pas régulièrement sur l'hélice du deuxième mode ; sa probabilité de présence est plus grande dans une demi-direction que dans l'autre, et l'on observe le moment moyen décrit dans le premier mode.

2°) $TiMn_2O_{4\alpha}$

A température élevée, le composé $TiMn_2O_4$ est un spinelle cubique inverse. Un recuit à température modérée transforme la phase cubique en une deuxième phase, quadratique. Nous avons montré que cette nouvelle variété ($TiMn_2O_{4\alpha}$) est une surstructure de la première due à l'établissement d'un ordre 1/1 entre les ions Ti^{4+} et Mn^{2+}, sur le site octaédrique. Sa structure cristalline a été déterminée dans le groupe d'espace $P4_32_12$ (D_4^7) ; sa maille a un volume moitié de la maille cubique.

La courbe de susceptibilité inverse montre que $TiMn_2O_{4\alpha}$ est ferrimagnétique à basse température. L'étude de l'aimantation spontanée et de l'aimantation à saturation sous champ intense révèle la présence d'un deuxième point de transition magnétique.

L'étude du diagramme de diffraction neutronique enregistré à 4,2 K montre que :

1 - La structure magnétique observée est constituée de deux modes superposés : un mode ferrimagnétique, disposé selon Oz, que l'on peut décrire dans la maille cristal-

lographique ; et un mode antiferromagnétique, disposé selon Ox, dont la description nécessite une maille deux fois plus grande (k = [1/2 0 0]).

2 - Le réseau B des ions Mn^{2+} en site octaédrique est décomposé en deux sous-réseaux indépendants B(1) et B(2), dont les moments sont orientés de façon différente.

3 - La valeur du spin observé sur chaque site (A, B(1) et B(2)) est, après composition des deux modes, proche de sa valeur théorique compte-tenu des effets de covalence.

L'application de la méthode macroscopique aux groupes G(0) et G(k) correspondant aux deux modes, montre que la structure magnétique observée, et la décomposition du site B en particulier, sont autorisées par la théorie des groupes.

La méthode matricielle, appliquée aux modes ferri- et antiferromagntique, montre que :

1 - les deux modes observés sont compatibles et cohérents du point de vue des interactions d'échange isotrope ;

2 - l'énergie de la configuration observée est inférieure à celle d'un arrangement ferrimagnétique colinéaire.

3 - l'orientation des spins sur chaque site peut être reliée aux principales intégrales d'échange de Heisenberg - Néel de la structure.

Ainsi, la connaissance de la structure magnétique nous a permis de calculer numériquement ces intégrales d'échange isotrope, et de montrer que l'arrangement complexe observé est dû à une compétition entre les interactions A-B et B-B, ces dernières étant les plus fortes. La structure magnétique de $TiMn_2O_4\alpha$ à 4,2 K est différente de celle de Yafet et Kittel, elle est d'un type nouveau pour un spinelle.

L'étude qui précède révèle un comportement magnétique intéressant et complexe dans la plupart des composés étudiés : pour chacun d'eux, l'on note la présence de plusieurs transitions magnétiques successives ; les arrangements de spins observés sont souvent compliqués.

Dans les oxydes étudiés, cette complexité est due principalement à une compétition entre des interactions isotropes d'intensité comparable, qui évoluent de façon différente avec la température. Une étude de chaleur spécifique, suivie d'une étude structurale par diffraction des neutrons à température variable, devrait nous permettre de comprendre comment s'établit la structure magnétique, complexe, observée

dans Mn_2GeO_4 à 4,2 K ; un gros monocristal de ce composé s'avère indispensable pour résoudre avec certitude cette structure, nous nous efforçons actuellement de l'obtenir. Une étude semblable du spinelle $TiMn_2O_{4\alpha}$ est également envisagée.

Dans les sulfures Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4, la complexité de la configuration de spins observée à 4,2 K est probablement due à une anisotropie forte d'origine orbitale. Des mesures d'aimantation sous champ, d'un monocristal, nous permettront de l'étudier. Nous envisageons également de déterminer la structure cristalline de Fe_2GeS_4 à une température inférieure à T_2 (deuxième point de transition) ; le calcul du champ cristallin agissant sur les ions Fe^{2+}, effectué à partir des nouveaux paramètres structuraux, permettra, peut-être, d'établir la nature du niveau fondamental et de vérifier ainsi l'hypothèse d'un déblocage du moment orbital.

Les conclusions que l'on peut tirer de l'étude cristallochimique sont plus générales, et les perspectives qu'elle offre sont plus variées.

La répulsion électrostatique, comme facteur de distorsion de la structure cristalline, apparaît finalement comme moins importante dans la structure olivine qu'il n'est traditionnellement admis : la dissymétrie du site B(2) est due en fait à des liaisons B-X de nature différente ; les distorsions du réseau d'anions sont en fait liées à la différence de taille des octaèdres et des tétraèdres occupés. Il serait intéressant de considérer, sous cet aspect, d'autres types de structure.

La mise en évidence chez les métaux de transition d'une contraction des distances interatomiques anion - cation proportionnelle, en première approximation, au taux de covalence de leur liaison, est intéressante à beaucoup de points de vue. Ce phénomène permet d'expliquer un certain nombre d'anomalies cristallographiques ; il permet d'évaluer le taux de covalence des liaisons métal - ligande d'un composé.

Ses implications avec la cristallochimie sous haute pression sont évidentes : en comprimant un composé, on augmente la covalence de ses liaisons, la répulsion électrostatique des cations diminue et un autre type de structure peut ainsi être stabilisé ; c'est le cas des olivines qui deviennent spinelles en particulier. Du point de vue du magnétisme, ce phénomène corrobore le fait que les interactions d'échange augmentent en général (si les distorsions ne sont pas trop grandes) avec la contraction thermique de la maille lorsque la température diminue ; si les liaisons anion - cation deviennent plus covalentes, les interactions de super-échange deviennent en effet plus fortes.

L'étude du phénomène de contraction par covalence peut, sans doute, être

étendue à de nombreux autres cations, présentant d'autres degrés d'oxydation que les cations Me^{2+} étudiés. Enfin, puisqu'apparemment ce phénomène est sensible à de telles nuances, le caractère plus ou moins électronégatif de radicaux tels que CO_3^{2-}, WO_4^{2-}, etc... pourrait ainsi être étudié.

TABLE DES MATIERES

ERRATA

P. 65 ... lorsque x = O, puis S

lire ... lorsque X = O, puis S

P. 113 $|\psi(0)_A{}^2$

lire $|\psi(0)_A|^2$

P. 140 $J \sim J' = 3{,}8$ K

lire $J \sim J = -3{,}8$ K

P. 165 $W_{mag} = -2 \sum_{i<j}$

lire $W_{mag} = -2 \sum_{i\leqslant j}$

P. 167 $W(y) = 0{,}19$ K

lire $W(y) = -0{,}19$ K

P. 181 $\eta_V q_V = \ldots \dfrac{\frac{3}{2}\left(e^{-\frac{\Delta_1}{kT}} + e^{-\frac{\Delta_2}{kT}}\right)}{1 + \ldots}$

lire $\eta_V q_V = \ldots \dfrac{\frac{3}{2}\left(e^{-\frac{\Delta_1}{kT}} - e^{-\frac{\Delta_2}{kT}}\right)}{1 + \ldots}$

P. 197 *1°) Evaluation*

lire *1°) Evolution*

P. 243 Figure X-4 ... en 1/8ième

lire Figure X-4 ... en 1/4ième

P. 264, dans le premier système matriciel

$m_1' - \lambda_{B_2}$

lire $m_1' - \lambda_{B_1}$

P. 264, dans le deuxième système matriciel

$n' - \lambda_{B_1}$

lire $n_1' - \lambda_{B_1}$

pages

INTRODUCTION 1

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE I

Structure olivine et structure spinelle ; relations de stabilité

I - Description des structures 7

1°) Structure olivine

2°) Structure spinelle

II - Relations de stabilité 13

1°) Cas des spinelles

2°) Cas des olivines

3°) Discussion à propos des composés AB_2O_4

Références 19

CHAPITRE II

Appareillages et mesures

I - Diffraction des rayons X 21

1°) A la température ambiante

2°) A basse température

II - Diffraction des neutrons 25

III - Mesures d'aimantation 28

IV - Mesures de résistivité électrique 28

V - Spectrométrie Mössbauer 29

VI - Calculs 30

Références 31

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE III

Préparation et caractéristiques cristallines de deux séries de composés Me_2GeS_4 et Me_2SiS_4 avec Me = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni

I - Historique 33

II - Préparation chimique des composés 34

1°) Préparation des sulfures mixtes en poudre

2°) Tentatives de synthèse sous haute pression

3°) Synthèse de petits monocristaux

4°) Synthèse de gros monocristaux

pages

III - Caractéristiques cristallographiques 39

1°) Groupe d'espace

2°) Paramètres de maille

3°) Diagrammes de poudre

4°) Anomalies des paramètres de maille

Références 45

CHAPITRE IV

Etude par diffraction des rayons X de la structure cristalline des sulfures mixtes Mg_2SiS_4, Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4

I - Structure cristalline de Mg_2SiS_4 47

II - Structure cristalline de Fe_2SiS_4 51

III - Structure cristalline de Fe_2GeS_4 56

IV - Discussion des structures cristallines étudiées 59

1°) Distances soufre-soufre

2°) Distances métal-soufre

3°) Ellipsoïdes d'agitation thermique

V - Etude de la distribution des électrons de valence dans Fe_2GeS_4 71

1°) Procédure suivie

2°) Résultats

VI - Etude des distorsions des polyèdres occupés, rencontrées dans les composés de structure olivine 77

VII - Stabilité des sulfures mixtes de structure olivine sous haute pression 82

Références 83

CHAPITRE V

Etude générale des relations existant entre la covalence, les distances interatomiques et les propriétés magnétiques, dans les halogénures et les chalcogénures des éléments de transition 3d

I - Recherche bibliographique 87

II - Effets de la covalence sur les distances anion-cation ; étude qualitative 90

1°) Méthode suivie

2°) Résultats et discussion

3°) Conclusion

III - Rayons ioniques des cations de transition Me^{2+} dans les fluorures de coordinence F^- élevée 102

pages

IV - Corrélations entre les rapports R de contraction covalente, les réductions de moment magnétique, et le déplacement isomérique Mössbauer 106

1°) Rappels

2°) Résultats

3°) Discussion

4°) Conclusion

Références 117

TROISIEME PARTIE

CHAPITRE VI

Etude magnétique des composés Mn_2SiS_4 et Mn_2GeS_4, structures magnétiques de Mn_2GeS_4 à 45 K et 4,2 K

I - Etude de la susceptibilité magnétique 121

II - Etude de Mn_2GeS_4 par diffraction des neutrons 123

1°) Etude à 300 K

2°) Etude à 4,2 K

3°) Etude à 45 K

III - Analyse des configurations de spins par la méthode macroscopique 131

1°) Principe

2°) Application au groupe Pnma avec k = [0 0 0]

3°) Couplage magnéto-électrique

IV - Interactions magnétiques - Discussion 137

1°) Interactions d'échange isotrope

2°) Interactions anisotropes

3°) Conclusion

Références 145

CHAPITRE VII

Etude magnétique de Fe_2SiS_4 et Fe_2GeS_4. Dilatométrie et structures magnétiques de Fe_2GeS_4 à 85 et 4,2 K

I - Etude magnétique des orthothio-silicate et germanate de fer 147

II - Structures magnétiques à basse température de Fe_2GeS_4 150

1°) Etude à 85 K

2°) Etude à 4,2 K

pages

III - Etude dilatométrique à basse température de Fe_2GeS_4 156
1°) Procédure expérimentale
2°) Résultats ; transitions magnétiques
3°) Dilatation due aux vibrations du réseau
4°) Magnétostriction spontanée

IV - Interactions magnétiques ; discussion 166
1°) Cas du premier arrangement magnétique ; $T > T_2$
2°) Cas du deuxième arrangement magnétique ; $T < T_2$

V - Etude de la conductivité électrique de Fe_2GeS_4 à basse température 169
1°) L'échantillon
2°) Résultats

Références 173

CHAPITRE VIII

Etude par effet Mössbauer des composés Fe_2GeS_4 et Fe_2SiS_4

I - Interactions hyperfines dans l'halmitonien nucléaire cas de l'isotope ^{57}Fe 175
1°) Interactions de type électrique
2°) Interactions de type magnétique
3°) Cas des interactions électriques et magnétiques couplées

II - Expression des paramètres du G.C.E. dans l'approximation d'Ingalls. Cas de l'ion Fe^{2+} en site octaédrique 179
1°) Gradient de champ électrique propre au noyau (q_v)
2°) Gradient de champ électrique extérieur à l'ion (q_r)

III - Etude des spectres Mössbauer de Fe_2GeS_4 183
1°) Evolution de l'absorption Mössbauer entre 500 et 5 K
2°) Etude de Fe_2GeS_4 paramagnétique
3°) Calcul du G.C.E. agissant sur les deux sites Fe^{2+}
4°) Etude du premier arrangement magnétique ; $T_1<T<T_2$
5°) Etude du deuxième arrangement magnétique ; $T < T_2$
6°) Discussion des résultats obtenus, conclusions

IV - Etude des spectres Mössbauer de Fe_2SiS_4 196
1°) Evaluation des spectres Mössbauer entre 300 et 5 K
2°) Etude de l'état paramagnétique
3°) Etude du premier arrangement magnétique ; $T_1<T<T_2$
4°) Etude du deuxième arrangement magnétique ; $T < T_2$
5°) Conclusion

Références 205

pages

QUATRIEME PARTIE

CHAPITRE IX

Etude de la structure magnétique de Mn_2GeO_4 à 4,2 K

I - Historique 207

II - Etude expérimentale 209

1°) Préparation chimique et caractérisation aux rayons X

2°) Etude de la susceptibilité magnétique

3°) Etude des diagrammes de diffraction des neutrons

III - Etude de l'arrangement magnétique de vecteur $k = [0\ 0\ 0]$ 213

IV - Etude de l'arrangement magnétique de vecteur $\vec{k} = \vec{q}$ 214

1°) Facteur de structure magnétique dans le cas d'un vecteur $\vec{k} = \vec{q}$ quelconque

2°) Recherche du vecteur de propagation $\vec{q}$

3°) Recherche d'un modèle de structure magnétique

V - Application de la méthode microscopique au composé Mn_2GeO_4 222

1°) Principe de la méthode

2°) Application

VI - Application de la méthode macroscopique à Mn_2GeO_4, $k = [0\ 0\ q_z]$ 227

VII - Discussion 230

Références 235

CHAPITRE X

Etude cristallographique et magnétique de la forme ordonnée de $TiMn_2O_4$; structure magnétique à 4,2 K

I - Historique 237

II - Préparation chimique et caractéristiques cristallographiques 239

III - Etude de la structure cristalline, par diffraction des neutrons à 300 K 241

IV - Etude magnétique de $TiMn_2O_{4\alpha}$ 241

V - Structure magnétique de $TiMn_2O_{4\alpha}$ à 4,2 K 247

1°) Etude expérimentale du mode antiferromagnétique

2°) Etude expérimentale du mode ferrimagnétique

VI - Application à $TiMn_2O_{4\alpha}$ de la méthode macroscopique 254

1°) Etude de la configuration antiferromagnétique

2°) Etude de la configuration ferrimagnétique ; $k = [0\ 0\ 0]$

3°) Conclusion

pages

VII - Application à $TiMn_2O_4\alpha$ de la méthode macroscopique 259

1°) Etude du mode antiferromagnétique ; $k = [\frac{1}{2}\ 0\ 0]$

2°) Etude du mode ferrimagnétique ; $k = [0\ 0\ 0]$

3°) Etude de la compatibilité des modes β et α-β ; énergie de la configuration observée

4°) Interactions magnétiques

VIII - Discussion 270

Références 273

CONCLUSION 275