

Chenavas

THÈSE
présentée à

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

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE 3^e CYCLE

par

Xavier OBRADORS

SUJET

**SYNTHESE
ET
ETUDE STRUCTURALE ET MAGNETIQUE
DE
QUELQUES FERRITES HEXAGONAUX**

Soutenu le 4 janvier 1983 devant la commission d'Examen

Président G. AUBERT

Examineurs E. BELORIZKY
A. COLLOMB
Y. GROS
J. C. JOUBERT
H. LEMAIRE
J. TEJADA



UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
de GRENOBLE

année scolaire 1980-1981

Président de l'Université : M. J.J. PAYAN

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

PROFESSEURS DE 1ère CLASSE

Mlle AGNIUS DELORD Claudine	Biophysique	CHATEAU Robert	Clinique neurologique
ALARY Josette	Chimie analytique	CHIBON Pierre	Biologie animale
MM. AMBLARD Pierre	Clinique dermatologie	COEUR André	Chimie analytique et bromotol
AMBROISE THOMAS Pierre	Parasitologie	COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
ARNAUD Paul	Chimie	CRABBE Pierre	C.E.R.MO
ARVIEU Robert	Physique nucléaire	DAUMAS Max	Géographie
AUBERT Guy	Physique	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
AYANT Yves	Physique approfondie	DEGRANGE Charles	Zoologie
Mme BARBIER Marie Jeanne	Electrochimie	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
MM. BARBIER Jean Claude	Physique expérimentale	DELORMAS Pierre	Pneumo-physiologique
BARBIER Reynold	Géologie	DENIS Bernard	Clinique cardiologique
BARJON Robert	Physique nucléaire	DEPORTES Charles	Chimie minérale
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose	DESRE Pierre	Électrochimie
BARRA Jean René	Statistiques	DODU Jacques	Mécanique appliquée IUT I
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale A	DOLIQUE Jean Michel	Physique des plasmas
BEAUDOING André	Clinique pédiatrie et puériculture	DUCROS Pierre	Cristallographie
BELORISKY Etie	Physique	FONTAINE Jean Marc	Mathématiques pures
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
BERIEL Hélène	Pharmacodynamie	GASTINEL Noël	Analyse numérique
M. BERNARD Alain	Mathématiques pures	GAVEND Jean Michel	Pharmacologie
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques pures	GEINDRE Michel	Electro-radiologie
MM. BERTRANDIAS Jean Paul	Mathématiques pures	GERBER Robert	Mathématiques pures
BEZES Henri	Clinique chirurgicale & traumat.	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
BILLET Jean	Géographie	GIRAUD Pierre	Géologie
BONNET Jean Louis	Clinique ophtalmologique	JANIN Bernard	Géographie
BONNET EYMARD Joseph	Clinique Hépato-gastro-entérolo.	JEANNIN Charles	Pharmacie galénique
Mme BONNIER Jane Marie	Chimie générale	JOLY Jean René	Mathématiques pures
MM. BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie	KAHANNE André	Physique
BOUCHET Yves	Anatomie	KAHANNE Josette	Physique
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire	KLEIN Joseph	Mathématiques pures
BRAVARD Yves	Geographie	KOSZUL Jean Louis	Mathématiques pures
BUTEL Jean	Orthopédie	LACAZE Albert	hermodynamique
CABANEL Guy	Clinique rhumatologie et hydro.	LACHARME Jean	Biologie cellulaire
CARLIER Georges	Biologie végétale	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie	Mme LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
CAUQUIS Georges	Chimie organique	MM. LATREILLE René	Chirurgie thoracique
CHARACHON Robert	Clinique O.R.L.		

MM.	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique	MM.	VERAIN André	Biophysique
	LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées		VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	LE NOC Pierre	Bactériologie virologie			
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique			
	LOISEAUX Jean Marie	Sciences nucléaires			
	LOUP Jean	-Géographie	MM.	ARMAND Yves	Chimie IUT I
	LUU DUC Cuong	Chimie générale et minérale		AURIAULT Jean Louis	Mécanique IUT I
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale		BEGUIN Claude	Chimie organique
Mlle	MARIOTTE Anne Marie	Pharmacognosie		BOITET Christian	Mathématiques appliquées
MM.	MAYNARD Roger	Physique du solide		BOUTHINON Michel	E.E.A. IUT I
	MAZARE Yves	Clinique médicale A		BRUGEL Lucien	Energétique IUT I
	MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie		BUISSON Roger	Physique IUT I
	MICOUD Max	Clinique maladie infectieuses		CASTAING Bernard	Physique
	MOURIQUAND Claude	Histologie		CHARDON Michel	Géographie
	NEGRE Robert	Mécanique I.U.T. I		CHERIKIAN Alain	EEA IUT I
	NOZIERES Philippe	Spectrométrie physique		COHEN Henri	Mathématiques pures
	OMONT Alain	Astrophysique		COHENADDAD Jean Pierre	Physique
	OZENDA Paul	Botanique		COLIN DE VERDIERE Yves	Mathématiques pures
	PAYAN Jean Jacques	Mathématiques pures		CONTE René	Physique IUT I
	PEBAY PEYROULA Jean Claude	Physique		CYROT Michel	Physique du solide
	PERRET Jean	Sémiologie médicale (neurologie)		DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
	PERRIER Guy	Géophysique		DOUGE Roland	Physiologie végétale
	PIERRARD Jean Marie	Mécanique		DUFRESNOY Alain	Mathématiques pures
	RACHAIL Michel	Clinique médicale B		GASPARD François	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique		GAUTRON René	Chimie
	RENAUD Michel	Thermodynamique		GIDON Maurice	Géologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie		GIGNOUX Claude	Sciences nucléaires
M.	REVOL Michel	Urologie		GLENAT René	Chimie organique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie CERMAV		GOSSE Jean Pierre	EEA IUT I
MM.	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-Chirurgie		GROS Yves	Physique IUT I
	SARRAZIN Roger	Clinique chirurgicale B		GUITTON Jacques	Chimie
Mme	SEIGLE MURANDI Françoise	Botanique et crytogamie		HACQUES Gérard	Mathématiques appliquées
MM.	SENGEL Philippe	Biologie animale		HERBIN Jacky	Géographie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique IUT I		HICTER Pierre	Chimie
	SOUTIF Michel	Physique		IDELMAN Simon	Physiologie animale
	TANCHE Maurice	Physiologie		JOSELEAU Jean Paul	Biochimie
	VAILLANT François	Zoologie		JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
	VALENTIN Jacques	Physique nucléaire		KERCKOVE Claude	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées		KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées
	VAUQUOIS Bernard	Mathématiques appliquées		KUHN Gérard	Physique IUT I
	VERAIN Alice	Pharmacie galénique		KUPKA Yvon	Mathématiques pures

PROFESSEURS DE 2ème CLASSE

MM. LUNA Domingo
 MACHE Régis
 MARECHAL Jean
 MICHOUILLIER Jean
 MINIER Colette
 Mme NEMOZ Alain
 MM. NOUGARET Marcel
 OUDET Bruno
 PEFFEN René
 PELMONT Jean
 PERRAUD Robert
 PERRIAUX Jean Jacques
 PERRIN Claude
 PFISTER Jean Claude
 PIERRE Jean Louis
 Mlle PIERY Yvette
 MM. RAYNAUD Hervé
 RICHARD Lucien
 ROBERT Gilles
 ROBERT Jean Bernard
 ROSSI André
 SAKAROVITCH Michel
 SARROT REYNAUD Jean
 SAXOD Raymond
 Mme SOUTIF Jeanne
 MM. STUTZ Pierre
 VIALON Pierre
 VIDAL Michel
 VIVIAN Robert

Mathématiques pures
 Physiologie végétale
 Mécanique
 Physique IUT 1
 Physique IUT 1
 Thermodynamique
 Automatique IUT 1
 Mathématiques appliquées
 Métallurgie IUT 1
 Biochimie
 Chimie IUT 1
 Géologie minéralogie
 Sciences nucléaires
 Physique du solide
 Chimie organique
 Physiologie animale
 Mathématiques appliquées
 Biologie végétale
 Mathématiques pures
 Chimie physique
 Physiologie végétale
 Mathématiques appliquées
 Géologie
 Biologie animale
 Physique
 Mécanique
 Géologie
 Chimie organique
 Géographie

CHARGES D'ENSEIGNEMENT PHARMACIE

M. ROCHAS Jacques
 M. DEMENGE Pierre

PROFESSEURS SANS CHAIRE (médecine)

MM. BARGE Michel
 BOST Michel
 BOUCHARLAT Jacques
 CHAMBAZ Edmond
 CHAMPETIER Jean
 COLOMB Maurice
 COULOMB Max

Mme ETERRADOSSI Jacqueline
 MM. FAURE Jacques

Hygiène et hydrologie
 Pharmacodynamie

Neuro-chirurgie
 Pédiatrie
 Psychiatrie
 Biochimie (hormonologie)
 Anatomie
 Biochimie
 Radiologie
 Physiologie
 Médecine légale

MM. GROULADE Joseph
 HOLLARD Daniel
 HUGONOT Robert
 JALBERT Pierre
 MAGNIN Robert
 PHELIP Xavier
 REYMOND Jean Charles
 STIEGLITZ Paul
 VROUSOS Constantin

Biochimie (A)
 Hématologie
 Gériatologie
 Histologie
 Hygiène
 Rhumatologie
 Chirurgie générale
 Anesthésiologie
 Radiothérapie

MAITRES DE CONFERENCES AGREGES (Médecine)

MM. BACHELOT Yvan
 BENABID Alim Louis
 BERNARD Pierre
 CONTAMIN Charles
 CORDONNIER Daniel
 CROUZET Guy
 DEBRU Jean Luc
 DYON Jean François
 FAURE Claude
 FAURE Gilbert
 FLOYRAC Roger
 FOURNET Jacques
 GAUTIER Robert
 GIRARDET Pierre
 GUIDICELLI Henri
 GUIGNIER Michel
 JUNIEN-LAVILLAURAY Claude
 KOLODIE Lucien
 MALLION Jean Michel
 MASSOT Christian
 MOUILLON Michel
 PARAMELLE Bernard
 RACINET Claude
 RAMBAUD Pierre
 RAPHAEL Bernard
 SCHAERER René
 SEIGNEURIN Jean Marie
 SOTTO Jean Jacques
 STOEUBNER Pierre

Endocrinologie
 Médecine et Chirurgie
 Gynécologie obstétrique
 Chirurgie thoracique
 Néphrologie
 Radiologie
 Médecine interne
 Chirurgie infantile
 Anatomie et Organogénèse
 Urologie
 Biophysique
 Hépatogastro-entérologie
 Chirurgie générale
 Anesthésiologie
 Chirurgie générale
 Thérapeutique (réanimation)
 Clinique ORL
 Hématologie biologique
 Médecine du travail
 Médecine interne
 Ophtalmologie
 Pneumologie
 Gynécologie-Obstétrique
 Pédiatrie
 Stomatologie
 Cancérologie
 Bactériologie-virologie
 Hématologie
 Anatomie-Pathologie



Président : M. Philippe TRAYNARD

Vice-Présidents : M. Georges LESPINARD
M. René PAUTHENET

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

MM ANCEAU François	Informatique fondamentale et appliquée
BESSON Jean	Chimie Minérale
BLIMAN Samuël	Electronique
BLOCH Daniel	Physique du Solide - Cristallographie
BOIS Philippe	Mécanique
BONNETAIN Lucien	Génie Chimique
BONNIER Etienne	Métallurgie
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
BRISSONNEAU Pierre	Physique des Matériaux
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
CHARTIER Germain	Electronique
CHENEVIER Pierre	Electronique
CHERADAME Hervé	Chimie Physique Macromoléculaire
MmeCHERUY Arlette	Automatique
MM CHIAVERINA Jean	Biologie, biochimie, agronomie
COHEN Joseph	Electronique
COUMES André	Electronique
DURAND Francis	Métallurgie
DURAND Jean-Louis	Physique Nucléaire et Corpusculaire
FELICI Noël	Electrotechnique
FOULARD Claude	Automatique
GUYOT Pierre	Métallurgie Physique
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide - Cristallographie
MmeJOURDAIN Geneviève	Traitement du Signal
MM LACOUME Jean-Louis	Géophysique - Traitement du Signal
LANCIA Roland	Electronique - Automatique
LESIEUR Marcel	Mécanique
LESPINARD Georges	Mécanique
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire Corpusculaire
MOREAU René	Mécanique
MORET Roger	Physique Nucléaire Corpusculaire
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du Solide - Cristallographie
PERRET René	Automatique
PERRET Robert	Electrotechnique
PIAU Jean-Michel	Mécanique
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
POUPOT Christian	Electronique - Automatique
RAMEAU Jean-Jacques	Electrochimie - Corrosion
ROBERT André	Chimie appliquée et des matériaux
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Electrotechnique
MmeSAUCIER Gabrielle	Informatique fondamentale et appliquée

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

Mme SCHLENKER Claire	Physique du Solide - Cristallographie
MM SCHLENKER Michel	Physique du Solide
SOHM Jean-Claude	Chimie Physique
TRAYNARD Philippe	Chimie - Physique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORNY François	Electronique

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

M FRUCHART Robert	Directeur de Recherche
MM ANSARA Ibrahim	Maître de Recherche
CARRE René	Maître de Recherche
DAVID René	Maître de Recherche
DRIOLE Jean	Maître de Recherche
KAMARINOS Georges	Maître de Recherche
KLEITZ Michel	Maître de Recherche
LANDAU Ioan-Doré	Maître de Recherche
MERMET Jean	Maître de Recherche
MUNIER Jacques	Maître de Recherche

Personnalités habilitées à diriger des travaux de recherche (Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G.

MM ALLIBERT Michel
 BERNARD Claude
 CAILLET Marcel
 Mme CHATILLON Catherine
 MM COULON Michel
 HAMMOU Abdelkader
 JOUD Jean-Charles
 RAVAINÉ Denis
 SAINFORT
 SARRAZIN Pierre
 SOUQUET Jean-Louis
 TOUZAIN Philippe
 URBAIN Georges

C.E.N.G.

Laboratoire des Ultra-Réfractaires
 ODEILLO

E.N.S.M.S.E.

MM BISCONDI Michel
 BOOS Jean-Yves
 GUILHOT Bernard
 KOBILANSKI André
 LALAUZE René
 LANCELOT Francis
 LE COZE Jean
 LESBATS Pierre
 SOUSTELLE Michel
 THEVENOT François

.../...

THOMAS Gérard
TRAN MINH Canh
DRIVER Julian
RIEU Jean

E.N.S.E.R.G.

MM BOREL Joseph
CHEHIKIAN Alain
VIKTOROVITCH Pierre

E.N.S.I.E.G.

MM BORNARD Guy
DESCHIZEAUX Pierre
GLANGEAUD François
JAUSSAUD Pierre
Mme JOURDAIN Geneviève
MM LEJEUNE Gérard
PERARD Jacques

E.N.S.H.G.

M DELHAYE Jean-Marc

E.N.S.I.M.A.G.

MM COURTIN Jacques
LATOMBE Jean-Claude
LUCAS Michel
VERDILLON André

*
* *
*



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

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur AUBERT, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Que Monsieur E.F. BERTAUT et Monsieur M. MAREZIO, successivement Directeurs Scientifiques au C.N.R.S. et Directeurs du Laboratoire de Cristallographie, trouvent ici ma profonde reconnaissance pour leur accueil bienveillant.

Monsieur J.C. JOUBERT, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, m'a confié et a dirigé ce sujet. Je le remercie très profondément de sa disponibilité, de ses encouragements et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Monsieur J. TEJADA, Professeur à l'Université de Barcelone, a guidé mes premiers pas dans la recherche. Je le remercie de tous les encouragements qu'il m'a prodigués, sa présence dans ce jury me fait grand plaisir.

Monsieur E. BELORIZKY, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, a bien voulu s'intéresser à ce travail en acceptant de faire partie du jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Je suis heureux de voir ici aujourd'hui Monsieur V. GROS, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, qui s'est vivement intéressé à mon travail. Je lui adresse mes remerciements.

Messieurs A. COLLOMB et M. PERNET, Maîtres-Assistants à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, ont participé très fructueusement à la réalisation de ce travail, et ont grandement contribué à ma formation de chercheur. Je leur exprime mon amicale reconnaissance.

Monsieur H. LEMAIRE, Directeur du Laboratoire de la Société Aimants UGIMAG, a suivi de près l'évolution de ce travail. Je l'en remercie.

A Monsieur F. PRADAL, Directeur Scientifique du C.N.R.S. à Toulouse, j'adresse ma profonde gratitude pour son soutien lors de mon arrivée en France.

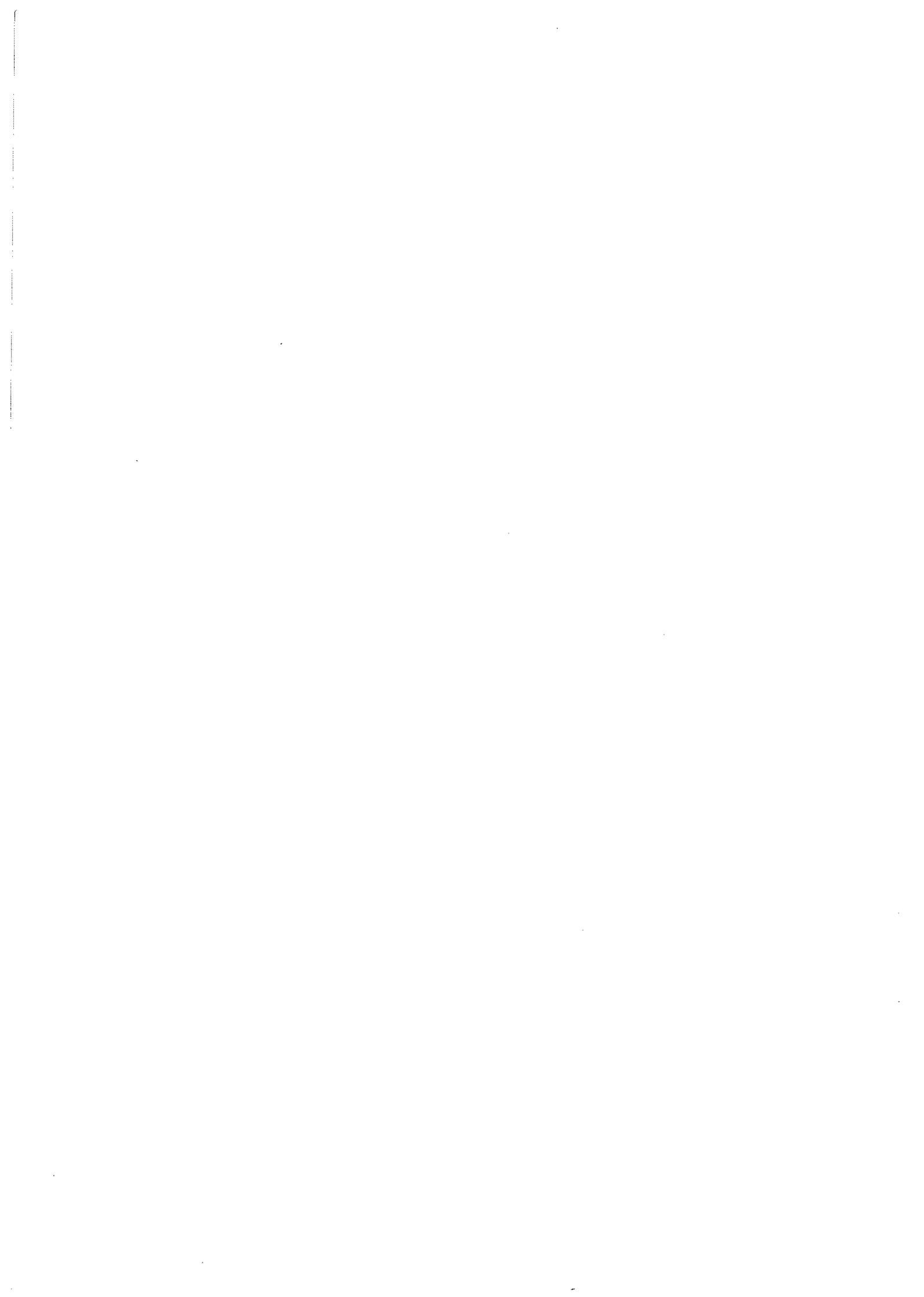
A. ISALGUE, de l'Université de Barcelone, D. SAMARAS, de l'Université de Thessalonique, J. PANNETIER, de l'Institut Laue Langevin et C. MEYER du Laboratoire de Spectrométrie Physique ont participé à différentes étapes de ce travail. Je les remercie aussi très vivement.

Je ne voudrais pas oublier tous mes camarades, chercheurs et techniciens, du Laboratoire de Cristallographie, de la Faculté de Physique de Barcelone, de la Section de Génie Physique de l'I.N.P.G., du Laboratoire Louis Néel et du Service National des Champs Intenses de leur présence sympathique qui a fait que la réalisation de mon travail à leurs côtés a toujours été pour moi un véritable plaisir.

Finalement, je dois à Hélène DI MARTINO la soigneuse présentation de ce mémoire. Je la remercie pour son excellent travail.

Je remercie aussi Madame TREVISSON d'avoir bien voulu effectuer la reliure de ce mémoire.

A Montse



... y todo el mundo se espantó al ver que los calderos, las pailas, las tenazas y los anafes se caían de su sitio, y los maderos crujían por la desesperación de los clavos y los tornillos tratando de desclavarse, y aún los objetos perdidos desde hacía mucho tiempo aparecían por donde más se les había buscado, y se arrastraban en desbandada turbulenta detras de los fierros mágicos...

G. García Marquez
"Cien años de soledad"

... et tout le monde fut saisi de terreur à voir les chaudrons, les poêles, les tenailles et les chauffeuses tomber tout seuls de la place où ils étaient, le bois craquer à cause des clous et des vis qui essayaient désespérément de s'en arracher, et même les objets perdus depuis longtemps apparaissaient là où on les avait le plus cherchés, et se traînaient en débâcle turbulente derrière les fers magiques ...

G. García Marquez
"Cent ans de solitude"



TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION	1
<u>CHAPITRE 1 : INTRODUCTION AUX FERRITES HEXAGONAUX</u>	3
I - Intérêt technologique des ferrites	5
II - Les empilements compacts : blocs structuraux	8
A - Généralités sur les empilements compacts	8
B - Les blocs structuraux	9
a - Le bloc S	10
b - Le bloc R	10
c - Le bloc T	12
d - Le bloc Q	12
e - Le bloc HBT	13
III - Le diagramme ternaire BaO - Fe ₂ O ₃ - MeO	14
A - La ligne de phase MS	15
a - La structure M	15
b - La structure W	17
c - La structure X	19
B - La ligne de phase MY	20
a - La structure Y	20
b - La structure Z	22
c - La structure U	24
IV - Autres diagrammes de phase	26
A - Diagrammes ternaires BaO - Fe ₂ O ₃ - MO ₂ (M = Sn ⁴⁺ , Ti ⁴⁺)	26
B - Diagrammes quaternaires BaO - Fe ₂ O ₃ - MO ₂ - MeO (M = Sn ⁴⁺ , Ti ⁴⁺)	28
C - Diagrammes ternaires La ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃ - MeO	29
V - Structures et propriétés magnétiques	31
<u>Bibliographie</u>	39

<u>CHAPITRE 2</u> : STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $BaFe_{12}O_{19}$	47
I - Introduction	49
II - Synthèse des monocristaux	52
III - Affinement de la structure de $BaFe_{12}O_{19}$ à partir des données de diffraction des rayons X	53
IV - Discussion de la structure	62
A - Distances interatomiques et paramètres thermiques	62
B - Polyèdres constituant le bloc R	68
a - Polyèdre Ba	68
b - Octaèdre Fe4	73
c - Polyèdre Fe2	74
C - Polyèdres de coordination du bloc S	82
D - Calcul des forces de liaison de Pauling	85
V - Conclusion	88
<u>Bibliographie</u>	90

<u>CHAPITRE 3</u> : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION STRUCTURALE DE QUELQUES FERRITES HEXAGONALES DE TYPE R	96
I - Introduction	98
II - Etude structurale de $BaFe_4Ti_2O_{11}$	100
A - Synthèse de $BaFe_4Ti_2O_{11}$	100
B - Etude de la structure cristallographique de $BaFe_4Ti_2O_{11}$ par diffraction des neutrons sur poudre	103
C - Discussion de la structure	107
D - Etude par spectroscopie Mössbauer	118
III - Etude de $BaFe_4Mn_2O_{11}$	125
A - Synthèse à très haute pression de $BaFe_4Mn_2O_{11}$	125
B - Caractérisation cristallographique	127
IV - Conclusion	130
<u>Bibliographie</u>	132

<u>CHAPITRE 4</u> : SYNTHÈSE, ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE, ÉTUDE MAGNÉTIQUE ET MOSSBAUER DES FERRITES $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$	139
I - Introduction	141
II - Synthèse et caractérisation cristallographique	143
III - Distribution cationique et étude Mössbauer de la phase paramagnétique	152
IV - Propriétés magnétiques	160
A - Loi d'approche à la saturation	160
B - Mesures magnétostatiques	163
C - Etude Mössbauer de la phase magnétique	177
D - Anisotropie magnétique	185
V - Conclusion	192
<u>Bibliographie</u>	195
<u>CHAPITRE 5</u> : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNÉTIQUE DE $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ (Phase M)	203
I - Introduction	205
II - Synthèse et caractérisation cristallographique	207
III - Propriétés magnétiques	210
A - Mesures magnétostatiques	210
B - Anisotropie magnétique	220
IV - Conclusion	223
<u>Bibliographie</u>	225
RESUME ET CONCLUSIONS	229



INTRODUCTION

Les ferrites hexagonaux forment une vaste famille d'oxydes ferrimagnétiques avec des structures cristallographiques complexes et des propriétés magnétiques remarquablement originales.

Les premières études cristallographiques et magnétiques de ces oxydes ont été faites vers la fin des années 1950. Cependant, le volume des recherches consacrées aux ferrites hexagonaux dans les années qui ont suivi n'a pas subi la même augmentation spectaculaire que celles consacrées aux ferrites de type grenat ou spinelle, probablement à cause de leur grande complexité magnétique (cinq sous-réseaux au minimum).

La caractéristique magnétique la plus remarquable des ferrites hexagonaux est leur grande anisotropie magnétique, très supérieure à celle des spinelles et des grenats. Cette grande anisotropie magnétique ajoutée à une aimantation à saturation importante fait que les ferrites hexagonaux sont irremplaçables dans quelques applications technologiques, comme par exemple la production d'aimants permanents, et la technologie des hyperfréquences (ondes millimétriques).

Nous avons donc pensé que l'intérêt technologique de ces oxydes justifiait largement d'entreprendre une ensemble très large de recherches, visant aussi bien à étudier les propriétés physiques (cristallographiques et magnétiques surtout) qu'à synthétiser des composés nouveaux, et les caractériser.

Pour mener à bien ce travail, nous avons eu recours à diverses techniques expérimentales, aussi bien de synthèse des matériaux que de caractérisation physique. Quelques unes de ces techniques sont : cristallo-génèse par la méthode du flux, synthèse à très haute pression, diffraction des rayons X et de neutrons, mesures magnétostatiques sous des champs intenses et spectroscopie Mössbauer.

Dans le chapitre 1, nous passons en revue les caractéristiques structurales et magnétiques des oxydes qui forment la famille des ferrites hexagonaux.

Dans le chapitre 2, nous présentons une étude rigoureuse de la structure cristallographique de l'oxyde le plus représentatif de la famille, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, isotype du minéral magnétoplombite. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles de rayons X pour des monocristaux.

Le chapitre 3 est consacré à l'étude d'un des blocs structuraux qui apparaît dans les ferrites hexagonaux, le bloc R. Dans une première partie, nous présentons une étude de la structure cristallographique de $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, réalisée à partir des mesures de diffraction neutronique. Ensuite, nous présentons les conditions de synthèse d'un nouvel oxyde ferrimagnétique appartenant à la structure type R, il s'agit de $\text{BaFe}_4\text{Mn}_2\text{O}_{11}$.

L'étude des caractéristiques structurales et magnétiques d'une nouvelle solution solide, de structure type M (magnétoplombite), et de composition $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$ fait l'objet du chapitre 4.

Enfin, le chapitre 5 est consacré à l'oxyde ferrimagnétique $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$, de structure type M. Ce composé présente un intérêt bien particulier, du fait que c'est un oxyde représentatif de toute une nouvelle série d'oxydes ferrimagnétiques. De même que dans le chapitre précédent, nous attribuons une importance particulière à l'étude des propriétés magnétiques de ce composé.

CHAPITRE 1

INTRODUCTION AUX FERRITES HEXAGONAUX

CHAPITRE 1

INTRODUCTION AUX FERRITES HEXAGONAUX

I - INTERET TECHNOLOGIQUE DES FERRITES

Les oxydes ferrimagnétiques dits "ferrites" constituent une ensemble très vaste de matériaux magnétiques, isolants pour la plupart, possédant d'importantes applications technologiques.

Les ferrites peuvent être classés selon quatre grandes familles structurales : les spinelles, les grenats, les orthoferrites et les hexaferrites.

Les oxydes spinelles, de formule chimique $M Fe_2 O_4$ ($M = Co, Ni, Zn, Mn, Li, \text{etc.}$), présentent une symétrie cubique ($Fd\bar{3}m$). Leur structure est basée sur un empilement d'oxygène de type cubique compact, les cations métalliques étant logés dans les interstices octaédriques et tétraédriques. Ils possèdent une structure ferrimagnétique à deux sous-réseaux, une forte aimantation à saturation ($M_S \gg 100 \text{ uem/g}$) et une faible anisotropie magnétique ($K \approx 10^3 - 10^4 \text{ erg/cm}^3$) - (1).

Les grenats ferrimagnétiques, de formule chimique $TR_3 Fe_5 O_{12}$ ($TR = \text{Terre Rare ou Yttrium}$), sont décrits dans le système cubique ($Ia\bar{3}d$). Leur structure est moins compacte que celle des spinelles. Les cations métalliques occupent trois sites cristallographiques différents avec des environnements octaédriques, tétraédriques ou dodécaédriques.

Ils ont donc deux ou trois sous-réseaux magnétiques, avec des moments magnétiques colinéaires ou non colinéaires. Leur aimantation à saturation est plus faible que celle des spinelles ($M_S \approx 40$ uem/g pour $Y_3 Fe_5 O_{12}$), tandis que leur anisotropie magnétocristalline reste du même ordre de grandeur (2).

Les orthoferrites, de composition chimique $TR Fe O_3$ (TR = Terre Rare ou Yttrium), ont une structure pérovskite présentant une distorsion orthorhombique (Pbma). Leur structure magnétique est antiferromagnétique, avec une faible composante ferromagnétique ($M_S < 5$ uem/g) due à une petite déviation des spins de la direction d'antiferromagnétisme. Leur anisotropie magnétique étant importante ($K \approx 10^5$ erg/cm³), on retrouve des champs d'anisotropie très grands ($H_a \approx 60$ KOe) - (3).

De nombreuses applications technologiques dans différents domaines sont dues aux caractéristiques magnétiques diversifiées des ferrites.

Les applications les plus importantes des ferrites se trouvent dans la production de noyaux pour inducteurs et transformateurs à basses fréquences, les dispositifs à hyperfréquences, les mémoires magnétiques et les aimants permanents.

Quelques ferrites spinelles et les hexaferrites planaires sont utilisés comme noyaux pour des inducteurs et transformateurs fonctionnant à des fréquences relativement élevées ($\nu < 500$ MHz), où ils ont substitué les tôles métalliques qui présentaient à ces fréquences de fortes pertes diélectriques (1, 5). Les caractéristiques que l'on précise dans ce cas-là sont une haute perméabilité, une forte aimantation à saturation et une faible conductivité électrique.

Dans le domaine des hyperfréquences (9 à 100 GHz), on utilise la résonance ferromagnétique des ferrites pour construire des isolateurs

et des déphaseurs, accordables avec un champ magnétique externe. Pour les ondes centimétriques ($\nu < 40$ GHz), les grenats et quelques spinelles peuvent être utilisés avec un champ magnétique externe raisonnable (quelques KOe). Cependant, pour les ondes millimétriques ($40 \text{ GHz} < \nu < 100 \text{ GHz}$) seuls les oxydes de la famille des hexaferrites sont opérationnels, étant donné que le fort champ magnétique externe qui serait nécessaire dans le cas des grenats peut être remplacé, dans les hexaferrites, par le champ d'anisotropie interne ($H_a \approx 10 - 30 \text{ KOe}$) - (6).

La qualité de ces matériaux est mesurée par la faiblesse de la largeur de la raie de résonance, ce qui impose une forte résistivité électrique, donc une absence totale de Fe^{2+} .

La découverte des bulles magnétiques dans les films monocristallins épitaxiés, et la possibilité de les utiliser comme mémoire en informatique a amplifié l'intérêt des ferrites.

Les premières bulles magnétiques ont été étudiées sur des orthoferrites, qui ont été très vite remplacés par des grenats substitués, qui présentent de meilleures performances.

Les hexaferrites, du fait de leur grande dureté (grande aimantation à saturation et forte anisotropie magnétique) conduisent à des diamètres de bulles trop petits. Cependant, la possibilité de faire des substitutions adéquates pourrait les rendre utilisables dans le futur.

Dans le domaine des aimants permanents, dont la production mondiale de FERROXDURE (nom commercial des hexaferrites) en 1976 était estimée à 80.000 Tonnes (7), un des facteurs décisifs est le prix des constituants. C'est pour cette raison que les ferrites hexagonaux, bien que présentant une rémanence et une coercivité plus petites que celles de certains alliages TR Co (TR = Terre Rare), sont les matériaux les plus répandus en tant qu'aimants permanents.

II - LES EMPILEMENTS COMPACTS : BLOCS STRUCTURAUX

A - Généralités sur les empilements compacts

Les ferrites hexagonaux forment une famille assez vaste de composés dont la structure est constituée par des empilements compacts d'anions oxygène, certains d'entre eux étant substitués par des cations de taille comparable. Dans les interstices de ces charpentes structurales viennent se loger les cations métalliques.

Les cations de grosse taille qui ont été observés dans les ferrites hexagonaux en formant des empilements compacts avec les oxygène sont répertoriés dans le tableau I-1.

Ion	r^{VIII} (Å) (1)
O ²⁻	1.42
Ba ²⁺	1.42
Pb ²⁺	1.29
Sr ²⁺	1.25
La ³⁺	1.18
Ca ²⁺	1.12 (a)
Pr ³⁺	1.14 (a)
Nd ³⁺	1.12 (a)
Sm ³⁺	1.09 (a)
Eu ³⁺	1.07 (a)
K ⁺	1.51 (a)
Na ⁺	1.16 (a)

(a) : ces cations entrent seulement partiellement dans les ferrites hexagonaux (9).

Tableau I-1 : Cations de taille comparable aux anions oxygène qui forment des empilements compacts dans les ferrites hexagonaux.

Avant de décrire en détail les empilements observés, nous pouvons faire quelques remarques à propos des empilements compacts des couches Ba O₃ et O₄.

Les empilements de couches de composition $Ba O_3$ et O_4 peuvent être du type hexagonal compact (ABAB...) ou cubique compact (ABCABC...)- (10).

La distance entre deux couches d'oxygène consécutives est d'environ 2.30 Å, ce qui permet de prévoir le nombre de couches par unité de maille dans un composé quelconque, à partir de la valeur du paramètre c de la maille hexagonale. Le paramètre a , par contre, reste dans tous les composés aux environs de 5.88 Å.

L'occupation des sites intersticiels par les cations métalliques se trouve astreinte à quelques règles :

i/ Entre deux couches O_4 , trois sites octaédriques, ou un site octaédrique et deux sites tétraédriques peuvent être occupés simultanément. Généralement, ces deux possibilités sont alternées entre deux couches O_4 voisines. C'est le cas de la structure spinelle.

ii/ Entre deux couches BaO_3 , un seul site octaédrique peut être occupé. C'est le cas notamment de $Ba Ti O_3$ hexagonal.

iii/ Entre une couche BaO_3 et une couche O_4 , un site octaédrique et un site tétraédrique peuvent être occupés simultanément.

Il s'agit de règles empiriques qui ont été déduites à partir des structures déjà connues, et qui réduisent considérablement le nombre de modèles plausibles lors de la résolution d'une nouvelle structure (11).

B - Les blocs structuraux

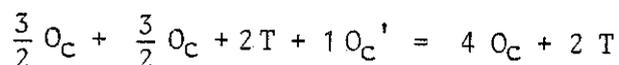
Les structures en apparence assez complexes des ferrites hexagonaux peuvent être cependant décrites par des empilements suivant l'axe hexagonal d'éléments structuraux très simples : les blocs R, S, T, Q et HBT.

Les blocs R, S et T ont été mis en évidence la première fois par Braun (12) du Laboratoire Philips, en 1959.

a - Le bloc S

Le bloc S (Fig. I-1) est un élément de structure spinelle vu selon l'axe [111] de la maille cubique conventionnelle. Le bloc contient deux couches d'oxygène, qui, avec les premières couches d'oxygène des blocs adjacents, forment un empilement de type cubique compact (c.f.c.) ; cette structure peut être décrite dans le système hexagonal avec une maille dont le plan de base contient quatre anions. Dans cette maille, entre chaque paire de couches d'anions, il y a alternativement deux tétraèdres plus un octaèdre et trois octaèdres, conformément à la règle i/ énoncée plus haut. Les limites du bloc S sont formées par les plans médiateurs de deux couches d'oxygène séparés par trois octaèdres occupés. Ces plans passent donc par les centres des octaèdres.

La formule chimique du bloc S est donc $[\text{Fe}_6\text{O}_8]^{2+}$, et peut être décomposée comme suit (fig. I-1) :



où O_C = octaèdre, T = tétraèdre, O_C' = octaèdre.

b - Le bloc R

Le bloc R (fig. I-1), de composition $[\text{Ba Fe}_6 \text{O}_{11}]^{2-}$, est formé par un empilement hexagonal compact de trois couches, la couche centrale de composition BaO_3 est un plan miroir. Les sites disponibles, conformément aux règles i/ et iii/, sont un octaèdre et un tétraèdre de chaque côté du plan central, et deux fois trois octaèdres sur les limites du bloc (déjà décomptés dans le bloc S).

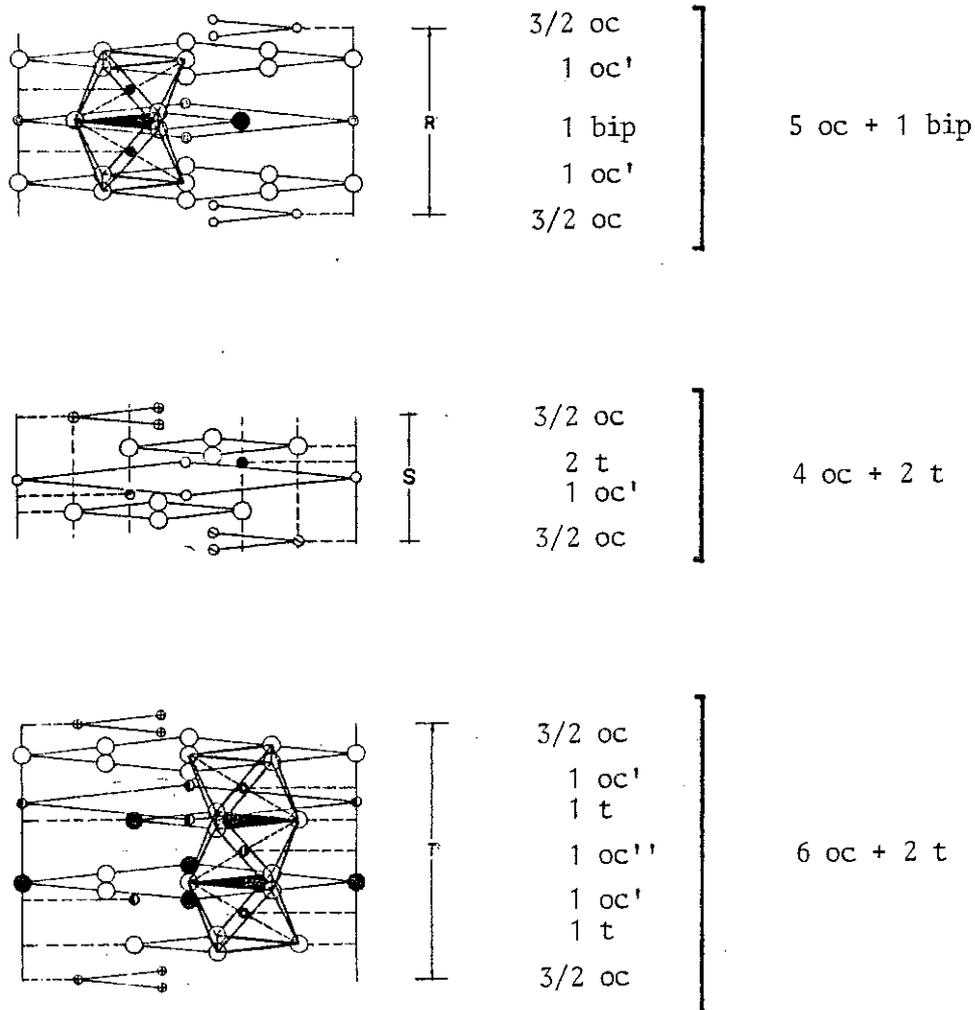


Figure I-1 : Les blocs R, S et T des ferrites hexagonaux

Cependant, dans ce bloc, les sites tétraédriques adjacents à la couche BaO_3 partagent une face, par conséquent ils ne peuvent être occupés simultanément pour des raisons de stabilité électrostatique. De cette façon, ces deux sites sont transformés en un seul dont la configuration précise sera discutée plus en détail dans les chapitres 2 et 3. Les deux octaèdres symétriques tangents à la couche BaO_3 partagent la face située dans cette couche, tandis que les octaèdres situés dans les limites du bloc sont reliés trois par trois par les arêtes.

c - Le bloc T

Le bloc T (fig. I-1), correspondant à la formule chimique $[\text{Ba}_2 \text{Fe}_8 \text{O}_{14}]^0$ est formé de 4 couches d'oxygène avec un empilement hexagonal ; dans les deux couches internes, un oxygène sur quatre a été remplacé par un cation Ba. Dans ce bloc, il y a quatre sites cationiques différents, conduisant à une répartition de six cations avec un environnement octaédrique et deux cations avec un environnement tétraédrique. Entre les couches BaO_3 , on retrouve un seul site octaédrique, conformément à la règle ii/ ; entre les couches BaO_3 et O_4 , on retrouve un octaèdre et un tétraèdre (règle iii/) et à la limite du bloc, on retrouve trois octaèdres (règle i/) appartenant pour moitié au bloc suivant.

Remarquons que les trois octaèdres situés à l'intérieur du bloc forment une rangée verticale de trois octaèdres accolés par une face. Quant aux sites tétraédriques, contrairement au bloc R, ils sont tous occupés et se situent directement au dessous et au dessus du cation Ba correspondant.

d - Le bloc Q

Le bloc Q (fig. I-2) a été observé récemment en combinaison avec le bloc S (11). Sa formule chimique correspond à $[\text{Ba}_2 \text{Fe}_7 \text{O}_{14}]^{3-}$. Il contient trois couches d'oxygène réparties selon un empilement cubique compact (ABCA) où les deux couches internes ont un cation Ba qui remplace un anion oxygène. La différence entre ce bloc et le bloc T se trouve donc dans le type d'empilement des couches.

Le bloc Q contient un site tétraédrique de multiplicité 2, et deux types de sites octaédriques avec des multiplicités 2 et 6 respectivement.

Les deux couches centrales BaO_3 ne sont séparées par aucun cation, l'empilement cubique l'interdisant ; entre les couches BaO_3 et O_4 , on retrouve un octaèdre et un tétraèdre (règle iii/), et finalement, aux limites du bloc, on retrouve, de part et d'autre, trois octaèdres appartenant pour moitié aux blocs S tangeants (règle 1).

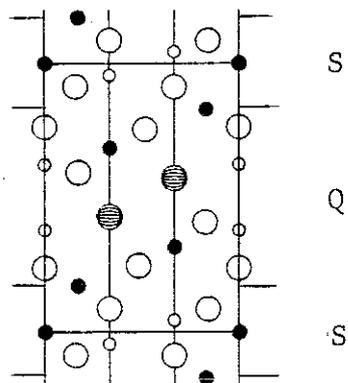


Figure I-2 : Le bloc Q en combinaison avec le bloc S.

e - Le bloc HBT

Pour en finir, le bloc HBT (Hexagonal Barium Titanate) a été aussi observé dans les ferrites hexagonaux en combinaison avec d'autres blocs (13). Il s'agit d'un empilement hexagonal compact de couches BaO_3 , tel qu'il existe dans $BaTiO_3$ hexagonal (14), où seul un site octaédrique entre deux couches consécutives est disponible (règle ii/). Ces octaèdres partagent les faces situées dans les couches BaO_3 .

III - LE DIAGRAMME TERNAIRE BaO - MeO - Fe₂O₃

Les composés ferrites hexagonaux les mieux connus appartiennent tous au diagramme ternaire BaO - MeO - Fe₂O₃, où Me est l'un des cations métalliques bivalents Zn, Co, Ni, Mn, Mg, Cu, Cd et Fe.

Dans ce diagramme (fig. I-3) on retrouve sur la ligne Fe₂O₃ - MeO la phase spinelle Me₂ Fe₄ O₈, tandis que sur la ligne BaO - Fe₂ O₃ on retrouve notamment le composé Ba Fe₁₂ O₁₉, isotype du minéral magnétoplombite (15) et désigné couramment par le symbole M.

Toutes les structures qui apparaissent dans ce diagramme de phase ternaire se trouvent sur deux droites : la ligne de phase MS et la ligne de phase MY (fig. I-3). Les structures appartenant à la ligne de phase MS s'obtiennent à partir d'empilements des blocs R et S, tandis que les structures de la ligne de phase MY s'obtiennent à partir des blocs R, S et T.

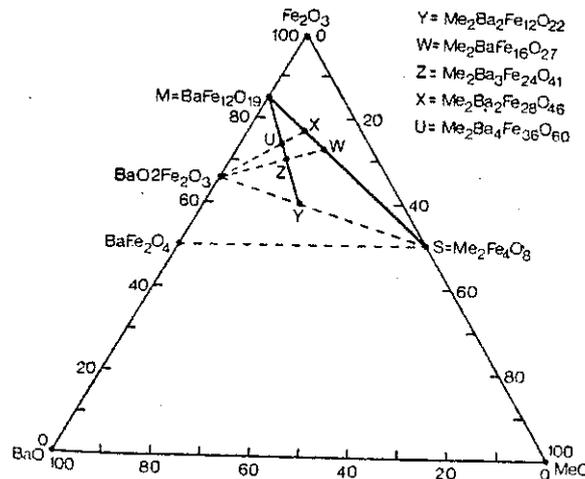


Figure I-3 : Diagramme de phases BaO - MeO - Fe₂ O₃

A - La ligne de phase MS

a - La structure M

Le contenu de la maille de la structure M est de deux unités de formule (fig. I-4). Cette structure est obtenue par la superposition de blocs R et S décrits dans le paragraphe précédent. Elle peut être décrite symboliquement par RSR*S* où le symbole * signifie une rotation de 180 ° autour de l'axe c du bloc correspondant. Le nombre de couches de la structure est donc de 10, et le paramètre c vaut $c \approx 23.2 \text{ \AA}$, soit une séparation moyenne entre les deux couches de l'empilement compact de 2.32 Å.

Les cations métalliques occupent cinq sites cristallographiques différents, dont trois sont octaédriques, un tétraédrique et un avec une coordinence cinq.

La notation des sites est celle des positions correspondantes dans le groupe d'espace $P 6_3/nmc$, tels qu'ils sont décrits par Wyckoff (16). La description de ces positions se trouve indiquée dans le tableau I-2.

Position cristallographique	Coordinence	Bloc	Nombre d'ions par formule
12k	octaédrique	R-S	6
4f _{IV}	tétraédrique	S	2
4f _{VI}	octaédrique	R	2
2a	octaédrique	S	1
2b	bipyramidal	R	1

Tableau I-2 : Positions cristallographiques des cations métalliques dans la structure M.

L'étude détaillée de la structure cristallographique de ce composé fait l'objet du chapitre 2 de ce travail.

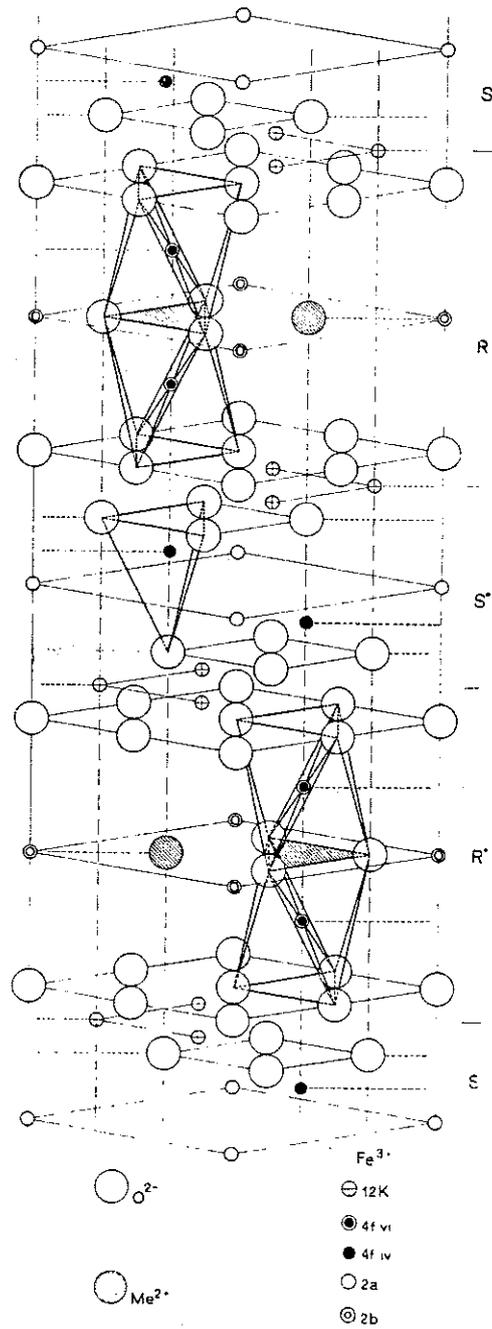


Figure I-4 : Contenu de la maille unité de la structure M.

Nous remarquons que dans ce dessin, les séparations entre les couches d'oxygène se trouvent fortement déformées.

b - La structure W

La structure W, de formule chimique $Ba Me_2 Fe_{16} O_{27}$, symétrie hexagonale et paramètre de maille $c \approx 32.8 \text{ \AA}$, diffère de la structure M par le nombre de blocs spinelle qu'elle contient. La structure peut être décrite comme $RSSR^*S^*S^*$, c'est-à-dire qu'entre deux blocs R, il y a deux blocs spinelles au lieu d'un seul dans la structure M. Le nombre de couches est quatorze par maille, ce qui donne une séparation moyenne entre les couches de 2.34 \AA . Le contenu de la maille, ainsi que les sites cristallographiques disponibles pour les cations métalliques respectivement, sont répertoriés dans la figure I-5 et le tableau I-3.

Position cristallographique	Coordinnence	Bloc	Nombre d'ions par formule
12k	octaédrique	R-S	6
4e	tétraédrique	S	2
4f _{IV}	tétraédrique	S	2
4f _{VI}	octaédrique	R	2
6g	octaédrique	S-S	3
4f	octaédrique	S	2
2d	bipyramidal	R	1

Tableau I-3 : Positions cristallographiques des cations métalliques dans la structure W (groupe d'espace $P 6_3/mmc$)

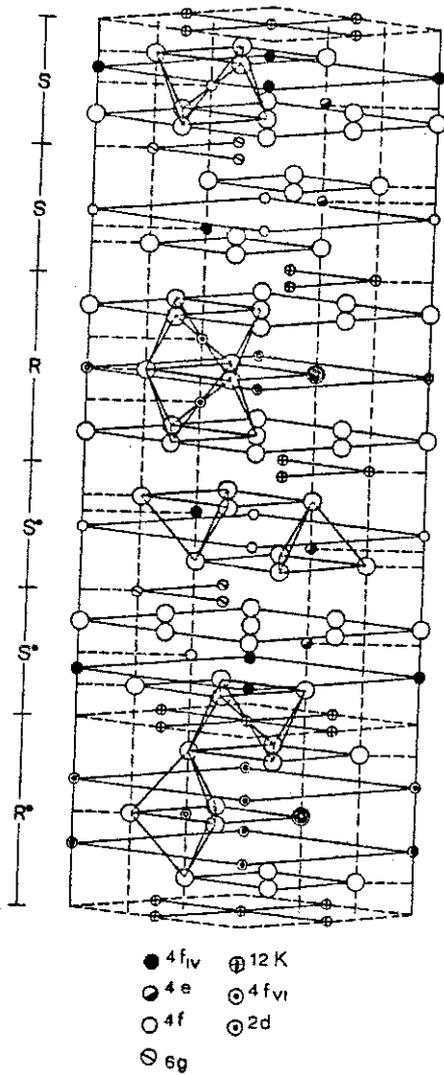


Figure I-5 : Contenu de la maille unité de la structure W.

c - La structure X

Dans cette ligne du diagramme de phase, on trouve le composé X, de formule $Ba_2 Me_2 Fe_{28} O_{46}$, qui présente une symétrie rhomboédrique ($R\bar{3}m$). Dans ce composé, un bloc spinelle sur deux se trouve doublé. Le contenu de la maille hexagonale est donc de trois fois l'ensemble $RSR^*S^*S^*$, avec des rotations consécutives de 120° autour de l'axe c. Par conséquent, la maille hexagonale contient 36 couches et le paramètre c vaut environ 84.1 Å.

Quoique le long de cette ligne de phase, aucun autre composé n'ait été isolé (17), un grand nombre de phases ont été observées par microscopie électronique, en forme d'intercroissances (18).

Tous ces composés peuvent être décrits comme une série M_nS , où M signifie RS. La relation structurale existant entre quelques uns de ces composés est mise en évidence dans la figure I-6, et sa situation dans le diagramme de phases est représentée dans la figure I-7.

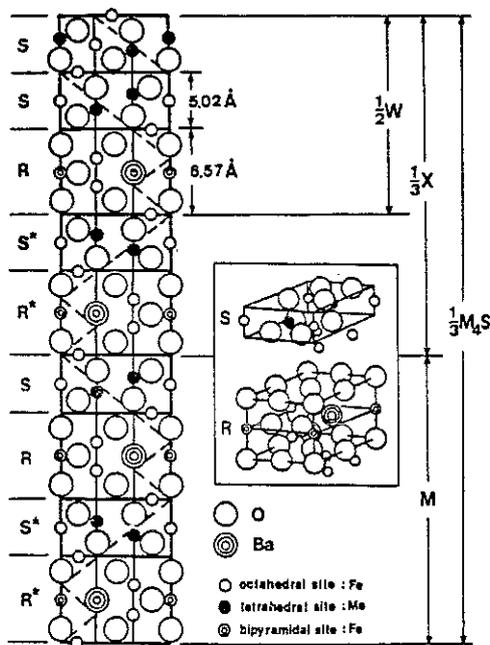


Figure I-6 : Blocs structuraux de quelques éléments appartenant à la ligne de phase MS.

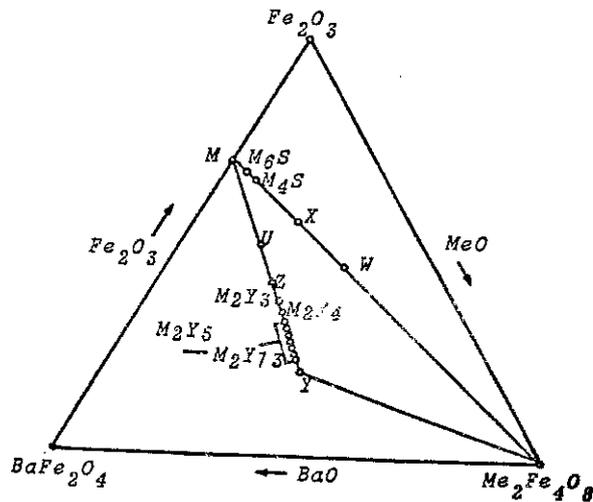


Figure I-7 : Détail du diagramme de phases BaO - MeO - Fe₂O₃

B - La ligne de phase MY

a - La structure Y

La structure Y, de composition Ba₂ Me₂ Fe₁₂ O₂₂, est obtenue par superposition des blocs T et S. Sa symétrie est rhomboédrique ($R\bar{3}m$), et la maille hexagonale contient trois séquences TS tournées de 120° autour de l'axe c, ce qui lui donne trois unités de formule par maille hexagonale. Le paramètre c qu'on obtient est d'environ 43.5 Å, avec 18 couches d'oxygène.

Les cations métalliques sont distribués entre six positions différentes, dont quatre sont octaédriques, et deux tétraédriques. Le contenu de la maille hexagonale, ainsi que le dépouillement des sites disponibles dans la structure sont représentés dans la figure I-8 et le tableau I-4 respectivement.

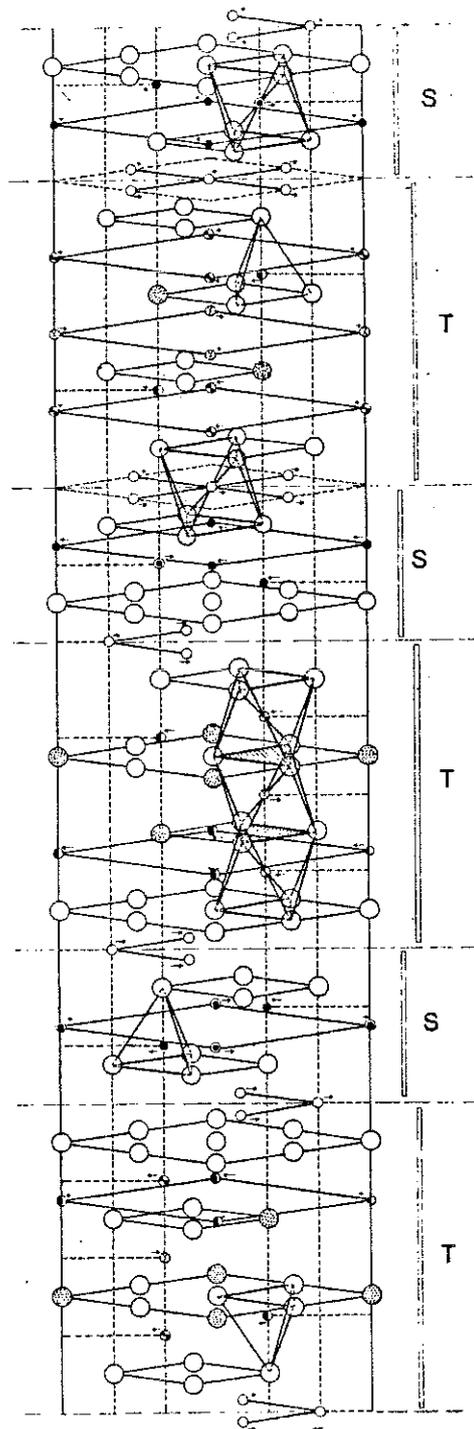


Figure I-8 : Contenu de la maille hexagonale de la structure Y.

Position cristallographique	Coordinance	Bloc	Nombre d'ions par formule
6c _{IV}	tétraédrique	S	2
3a _{VI}	octaédrique	S	1
18h _{VI}	octaédrique	S-T	6
6c _{VI}	octaédrique	T	2
6c _{IV}	tétraédrique	T	2
3b _{VI}	octaédrique	T	1

Tableau I-4 : Positions cristallographiques des cations métalliques dans la structure Y.

b - La structure Z

La structure Z, appartenant à la même ligne de phase MY, est formée par la superposition de blocs de la structure M et de blocs de la structure Y. Son empilement correspond à RSTSR*S*T*S*, ce qui lui donne une composition chimique Ba₃ Me₂ Fe₂₄ O₄₁. Sa symétrie est hexagonale (P 6₃/mmc), le paramètre de maille c vaut environ 52.3 Å et la maille unité contient 22 couches d'oxygène et deux unités de formule.

Les cations métalliques de cette structure doivent se distribuer entre six sites octaédriques, un site de coordinance cinq, et trois sites tétraédriques. Dans la figure I-9 et le tableau I-5, nous présentons le contenu de la maille et une description des différentes positions.

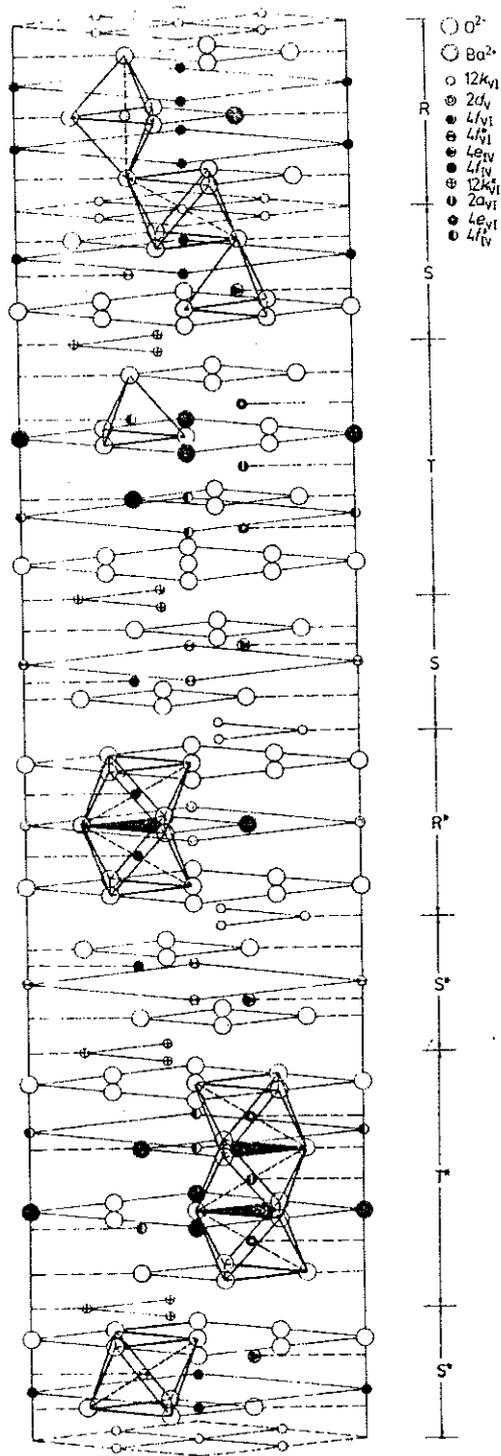


Figure I-9 : Contenu de la maille de la structure Z

Position cristallographique	Coordinnence	Bloc	Nombre d'ions par formule
12k	octaédrique	R-S	6
2d	bipyramidal	R	1
4f _{VI}	octaédrique	R	2
4f _{VI} *	octaédrique	S	2
4e _{IV}	tétraédrique	S	2
4f _{IV}	tétraédrique	S	2
12k*	octaédrique	T-S	6
2a	octaédrique	T	1
4e _{VI}	octaédrique	T	2
4f _{IV} *	tétraédrique	T	2

Tableau I-5 : Positions cristallographiques des cations métalliques dans la structure Z.

c - La structure U

Sur la ligne de phase MY, on trouve également le composé U, avec un empilement de trois fois la succession RSR*S*T*S*, de symétrie rhomboédrique ($R\bar{3}m$), et de composition chimique $Ba_4 Me_2 Fe_{36} O_{60}$. La maille hexagonale contient 3 unités de formule; 48 couches d'oxygène et le paramètre c vaut $c \approx 113.2 \text{ \AA}$.

De la même façon que la ligne de phase MS, dans la ligne de phase MY un très grand nombre de structures ont été observées par microscopie électronique, correspondant à des compositions $M_n Y_m$ (18).

La relation structurale entre les composés de la ligne de phase MY est mise en évidence dans la figure I-10, et sa situation dans le diagramme de phases est représentée dans la figure I-7.

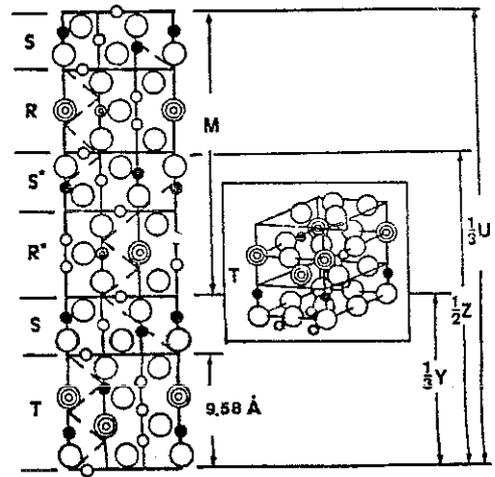


Figure I-10 : Relation structurale entre quelques éléments appartenant à la ligne de phase MY.

IV - AUTRES DIAGRAMMES DE PHASE

Les autres diagrammes de phase étudiés, la plupart partiellement, par différents auteurs sont : BaO - Fe₂O₃ - MO₂, BaO - Fe₂O₃ - MO₂ - MeO (M = Sn, Ti ; Me = Zn, Co, Ni, etc.), La₂O₃ - Fe₂O₃ - MeO, La₂O₃ - CaO - Fe₂O₃ et La₂O₃ - Na₂O - Fe₂O₃.

Ces diagrammes ternaires et quaternaires ont été beaucoup moins étudiés que le diagramme ternaire décrit au paragraphe précédent, par conséquent, les renseignements que l'on a sur les composés sont beaucoup moins complets.

A - Diagramme ternaire BaO - Fe₂O₃ - MO₂ (M = Sn⁴⁺, Ti⁴⁺)

Dans une étude du diagramme BaO - Fe₂O₃ - SnO₂, Cadée et Ijdo (19) ont identifié les composés répertoriés dans le tableau I-6 et la figure I-11.

Dans ce diagramme, à part des composés déjà bien connus, BaFe₁₂O₁₉, BaFe₂O₄ et BaSnO₃, les auteurs ont identifié cinq composés nouveaux, parmi lesquels seules les phases R et K correspondent à des structures avec empilements compacts des anions.

Compound	Symbol	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ	z
Fe ₂ O ₃	F	5.038	5.038	13.772	90	90	120	6
SnO ₂	S	4.738	4.738	3.188	90	90	90	2
BaFe ₁₂ O ₁₉	M	5.892	5.892	23.198	90	90	120	2
BaFe ₂ O ₄	B	19.05	5.390	8.448	90	90	90	8
Ba ₂ Fe ₂ O ₅	B _r	5.911	16.450	11.037	90	90	90	16
BaSnO ₃	P	4.1163	4.1163	4.1163	90	90	90	1
BaSn ₂ Fe ₄ O ₁₁	R	5.962(1)	5.962(1)	13.747(1)	90	90	120	2
Ba ₂₀ Sn _{2,62} Fe _{1,58} O ₈	H	10.539	3.126	10.130	90	91.21	90	2
Ba ₃ SnFe ₁₀ O ₂₀	X	15.359(4)	11.875(3)	5.227(2)	90	91.14(1)	90	2
BaSn ₉ Fe _{3,47} O ₁₁	K	5.923(1)	5.923(1)	14.291(1)	90	90	120	2
BaSn _{1,70} Fe _{2,75} O _{8,52}	Y	5.964(2)	5.964(2)	32.687(8)	90	90	120	?

Tableau I-6 : Composés identifiés par Cadée et al. dans le diagramme de phase BaO - Fe₂O₃ - SnO₂ (19).

17,20 / 5
2,39
40

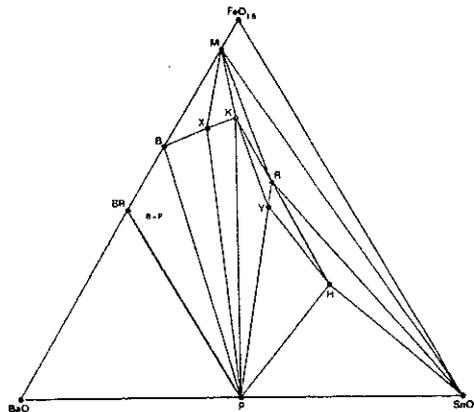


Figure I-11 : Diagramme de phase ternaire BaO - Fe₂O₃ - SnO₂

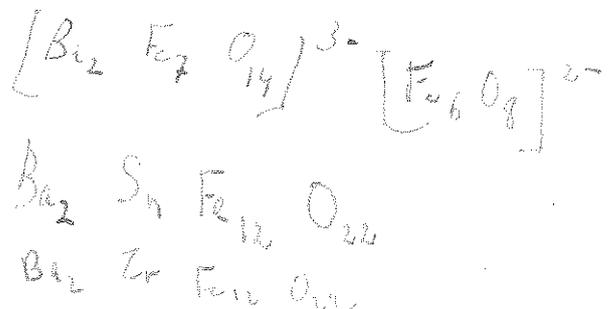
Le composé R, de composition BaFe₄Sn₂O₁₁, avec symétrie hexagonale, groupe d'espace P 6₃/mmc et paramètre de maille c ≈ 13.7 Å, est isotype de BaFe₄Ti₂O₁₁ (20). Sa structure peut être décrite comme R^{*}R, où R est le bloc décrit dans le paragraphe 1-II.

L'étude détaillée de cette structure fait partie du contenu du chapitre 3 de ce mémoire.

Le composé K, de composition BaSn_{0.9}Fe_{5.47}O₁₁, présente une symétrie hexagonale (groupe d'espace P 6₃/mmc), avec des paramètres de maille proches de ceux de la structure R (c = 14.29 Å) - (11). Sa structure peut être décrite comme QS, où Q est l'un des blocs décrits dans le paragraphe II-B-d. Le nombre de couches par maille est de six, comme dans la structure R.

Enfin, la structure du composé nommé "Y" (tableau I-6) n'est pas encore décrite dans la littérature.

Dans le diagramme de phase équivalent BaO - Fe₂O₃ - TiO₂, étudié de manière moins systématique, seul le composé R a été identifié jusqu'à présent (20, 21).



B - Diagrammes quaternaires BaO - Fe₂O₃ - MO₂ - MeO (M = Sn⁴⁺, Ti⁴⁺)

Les études sur les diagrammes quaternaires BaO - Fe₂O₃ - MO₂ - MeO sont pratiquement inexistantes, néanmoins quelques composés ont été identifiés.

Le composé Ba₅ Zn₂ Ti₃ Fe₁₂ O₃₁ a été sommairement identifié par → Kohn et Eckart (13), comme un oxyde ferrimagnétique de symétrie hexagonale (P 6₃/mmc), avec un paramètre de maille c ≈ 43.0 Å, 18 couches d'oxygène (donc une séparation moyenne entre les couches de 2.39 Å) et deux unités de formule par maille.

L'empilement des blocs de cette structure est décrite par les auteurs comme S T/2 (HBT)₃ T/2 S*T*/2 (HBT)₃* T*/2, où HBT correspond à une couche BaO₃ disposée selon un empilement hexagonal compact avec ses voisines (fig. I-12).

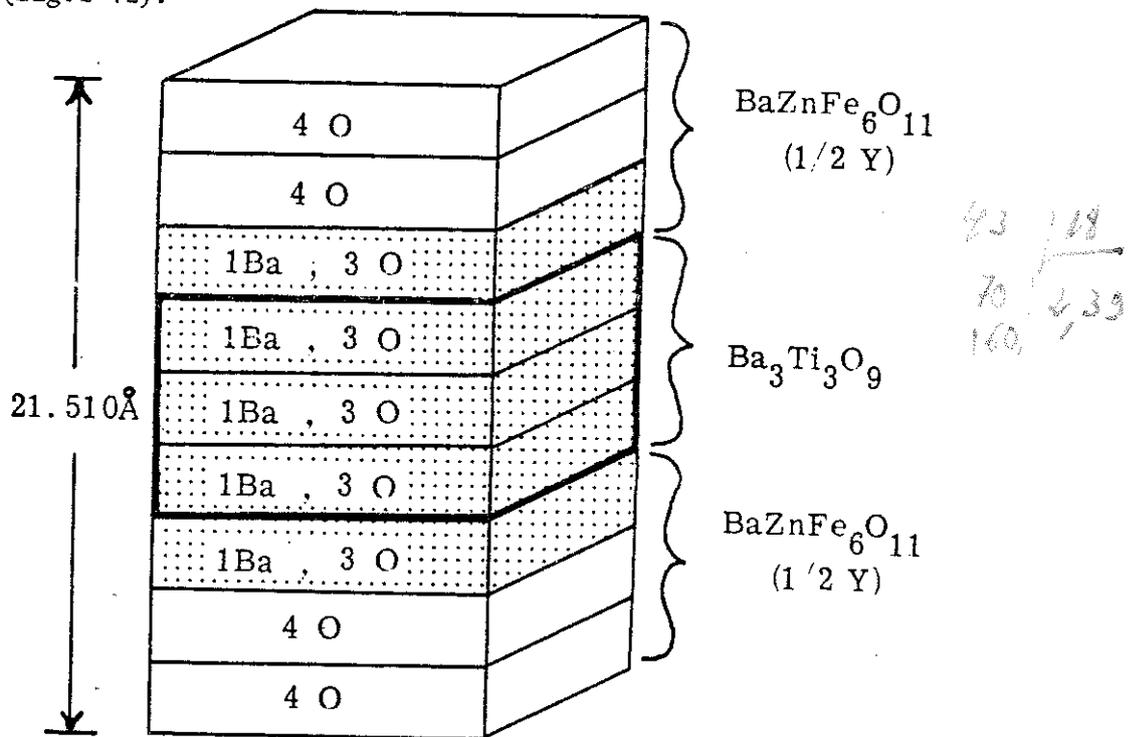


Figure I-12 : Empilement des couches dans la moitié de la maille de Ba₅ Zn₂ Ti₃ Fe₁₂ O₃₁.

Cependant, à notre avis, cette description de la structure n'est pas rigoureuse puisque le bloc T ne peut pas être divisé en deux moitiés sans perdre son sens. En conséquence, nous pensons que la structure pourrait tout simplement être décrite comme un empilement de cinq couches BaO_3 , séparées par quatre couches O_4 , c'est-à-dire $(HBT)_5S_2(HBT)^*_{5S_2}$.

L'occupation des cations métalliques se produit selon les règles énoncées dans le paragraphe I-II-A, c'est-à-dire : un site octaédrique entre deux couches BaO_3 , un site octaédrique et un site tétraédrique entre les couches BaO_3 et O_4 , et l'alternance octaèdres-octaèdres des blocs spinelles entre les couches O_4 .

En somme donc, la structure possède 26 atomes dans des sites octaédriques, et 8 atomes dans des sites tétraédriques par maille unité.

Dans le diagramme quaternaire $BaO - Fe_2O_3 - SnO_2 - MeO$ ont été identifiés les composés $Ba_2 Sn_2 Fe_{10} Me O_{22}$ (Me = Ni, Co, Zn, Mg, Cu, etc.), isotopes de $Ba Sn_{0.9} Fe_{5.47} O_{11}$ avec structure de type K, décrite auparavant (11).

C - Diagrammes ternaires $La_2O_3 - Fe_2O_3 - MeO$

En ce qui concerne le diagramme ternaire $La_2O_3 - Fe_2O_3 - MeO$, seuls les oxydes $La Me Fe_{11} O_{19}$ (Me = Fe^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , etc.) avec structure de type M ont été identifiés dans (22).

De la même façon, dans les diagrammes $La_2O_3 - Fe_2O_3 - CaO$ et $La_2O_3 - Fe_2O_3 - Na_2O$, quelques composés, probablement non stoechiométriques, ont été identifiés comme présentant une structure de type M (23, 24).

Pour achever la description des structures des ferrites hexagonaux, nous résumons dans le tableau I-7 les caractéristiques structurales de toutes les phases connues actuellement.

Composition	Symbole	Blocs structuraux	Nombre de couches par maille	c (Å)	Groupe d'espace	Références
BaFe ₄ Me ₂ O ₁₁	R	R* R	6	13.7	P 6 ₃ /mmc	19, 20
BaFe ₁₂ O ₁₉	M	RSR* S* S*	10	23.2	"	15, 16
LaMeFe ₁₁ O ₁₉	M	RSR* S* S*	10	23.0	"	9, 22
BaMe ₂ Fe ₁₆ O ₂₇	W	RS ₂ R* S ₂ * S* = MS	14	32.8	"	12
Ba ₂ Me ₂ Fe ₂₈ O ₄₆	X	(RSR* S ₂ *) ₃ = M ₂ S	12 x 3	84.1	R $\bar{3}$ m	12
Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂	Y	(TS) ₃	6 x 3	43.5	"	12
Ba ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₇	Z	RSTSR* S* T* S*	22	52.3	P 6 ₃ /mmc	12
Ba ₄ Me ₂ Fe ₃₆ O ₆₀	U	(RSR* S* T* S*) ₃	16 x 3	113.2	R $\bar{3}$ m	4
BaSn _{0.9} Fe _{5.47} O ₁₁	K	QS	6	14.3	P 6 ₃ /mmc	11
Ba ₂ Sn ₂ MeFe ₁₀ O ₂₂	K	QS	6	14.3	"	11
Ba ₅ Ti ₃ Me ₂ Fe ₁₀ O ₃₁	v	S ₂ (HBT) ₅ S ₂ * (HBT) ₅ *	18	43.0	"	13
BaSn _{1.70} Fe _{2.75} O _{8.52}	"y"	"	14	32.7	"	19

M = Ti⁴⁺, Sn⁴⁺ ; Me = Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, etc.

Tableau I-7 : Caractéristiques structurales de toutes les phases des ferrites hexagonaux.

V - STRUCTURES ET PROPRIETES MAGNETIQUES

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de présenter un résumé des travaux publiés jusqu'à présent, à propos des structures magnétiques et des propriétés magnétiques des ferrites hexagonaux. Cependant, le nombre de contributions étant important, nous devons nous restreindre à une exposition nécessairement sommaire. Bien qu'une révision complète du sujet ne soit pas disponible actuellement, il existe quelques revues partielles qui méritent d'être consultées (4, 25, 26).

Le premier essai pour établir un modèle de structure magnétique pour les composés M, W, Y et Z, a été fait par Gorter (27), à partir des règles qualitatives de la théorie du super-échange d'Andersson (28).

Dans ce modèle, une structure colinéaire des spins dans les différents sous-réseaux est proposée, en accord, dans la majorité des cas, avec les mesures d'aimantation à saturation à 0 K. Nous répertorions dans la figure I-13 les différents modèles magnétiques proposés pour les structures M, W, Y, et Z, dans lesquelles on représente une section de la structure selon le plan miroir (1 1 0). Les axes \bar{b} sont représentés par des droites verticales, les centres de symétrie par des croix, et les plans miroirs par la lettre m. Les blocs structuraux indiqués avec un astérisque ont été tournés de 180 ° autour de l'axe c.

D'une façon schématique, il convient de noter que dans ces sections de la maille, les atomes qui se trouvent sur un axe \bar{b} apparaissent seulement une fois dans la maille, tandis que ceux qui ne s'y trouvent pas apparaissent trois fois.

Le modèle de Gorter représente une première approximation des structures magnétiques de ces composés, et bien qu'il n'ait jamais été vérifié correctement par diffraction des neutrons, il peut expliquer de manière assez satisfaisante les mesures magnétiques de quelques composés.

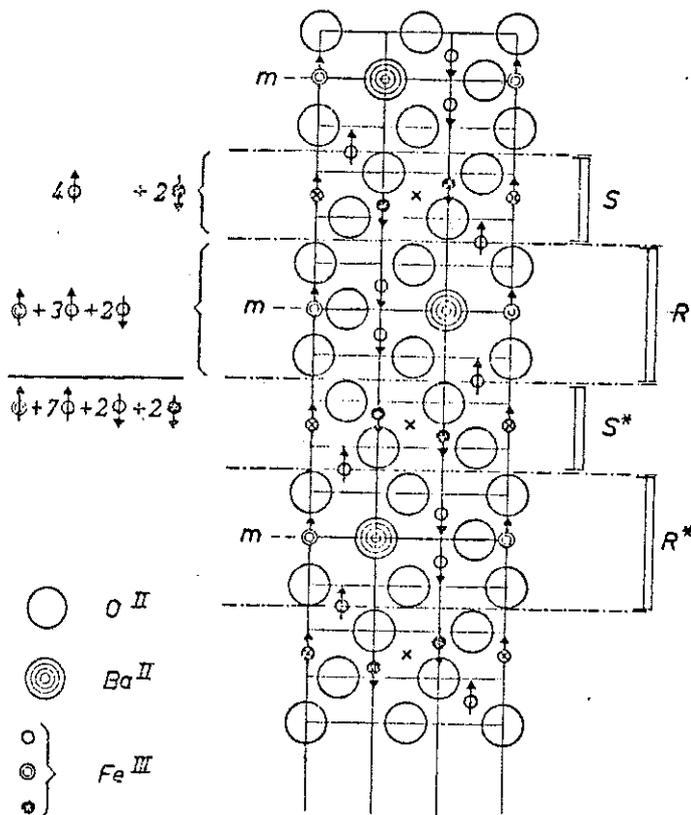
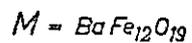


Figure I-13 (a) :

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

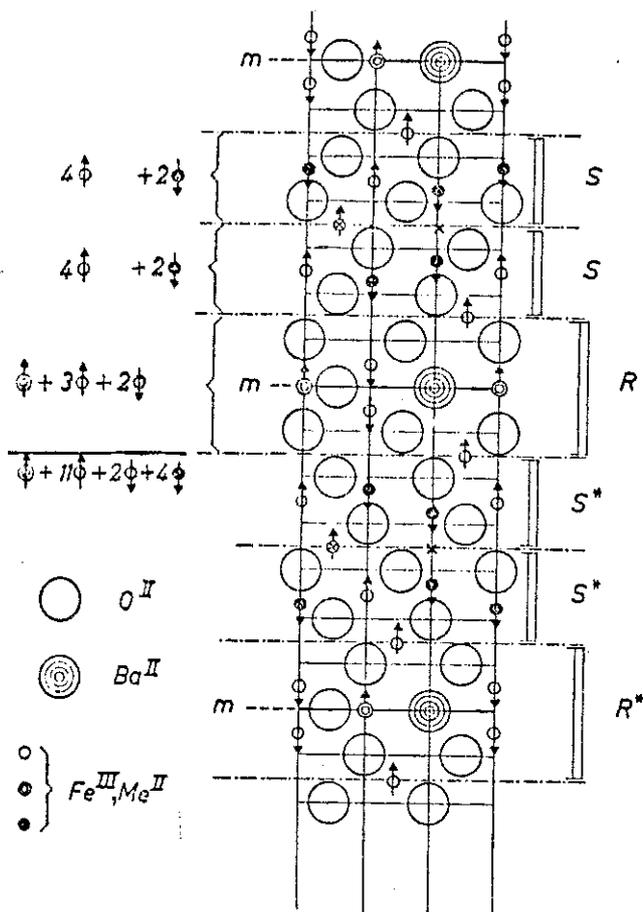
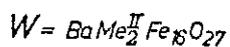


Figure I-13 (b) :

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

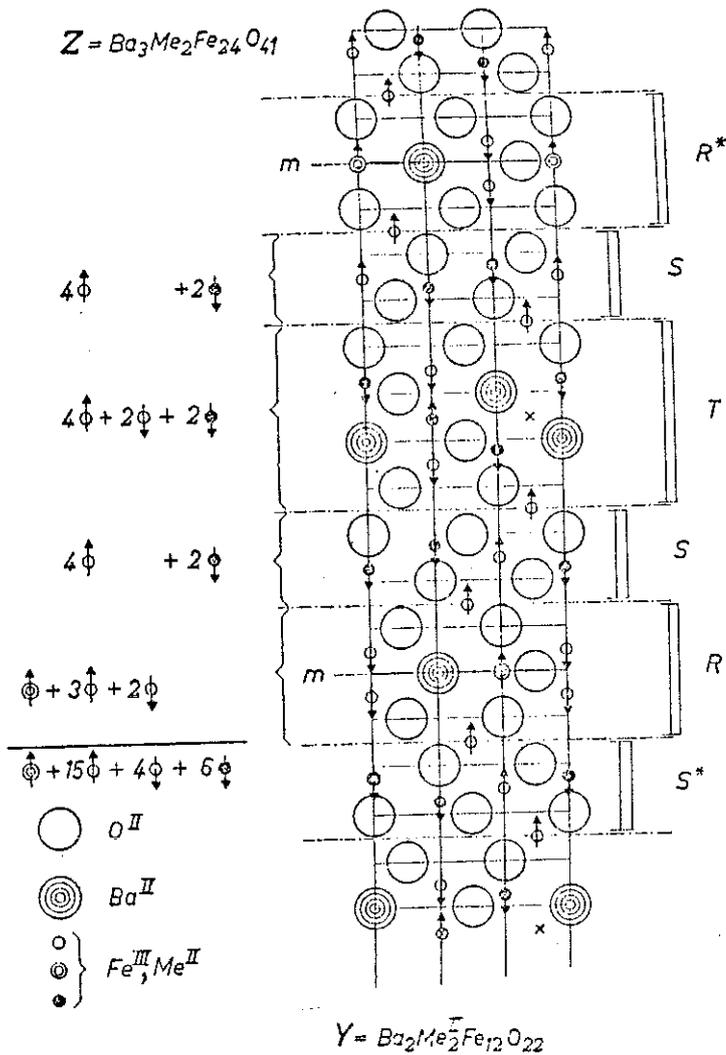


Figure I-13 (c) :

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

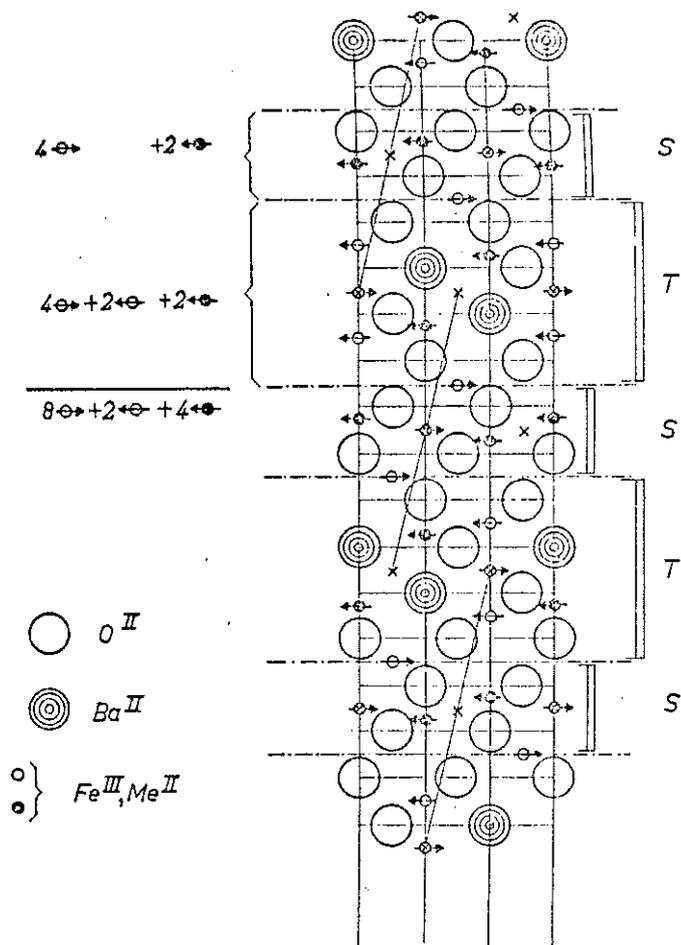


Figure I-13 (d) :

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

Cependant, les structures magnétiques non colinéaires sont très fréquentes dans les ferrites hexagonaux.

Par exemple, les composés $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{In}_x \text{O}_{19}$ et $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Sc}_x \text{O}_{19}$ présentent des structures magnétique angulaire par blocs (29, 30) et spirale conique par blocs (30, 31) respectivement, schématisées dans la figure I-14. De même, des configurations des spins non colinéaires ont été observées à l'aide de la diffraction de neutrons dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ irradié aux neutrons (32).

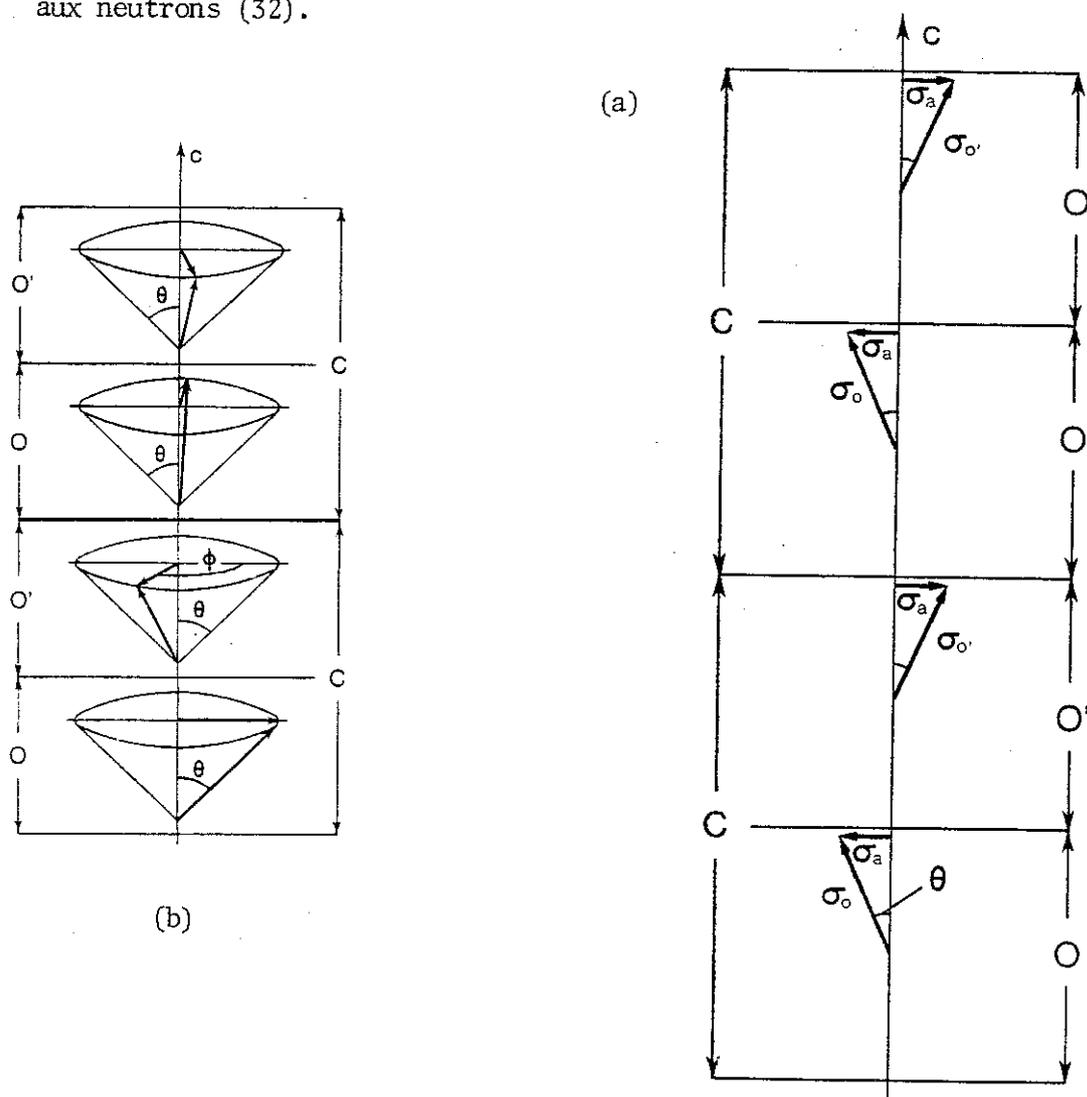
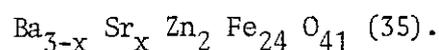


Figure I-14 : Structures magnétiques angulaire par blocs (a) et spirale conique par blocs (b) dans le ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ substitué avec In et Sc respectivement.

La structure Y présente aussi dans certains cas des structures magnétiques non colinéaires. Par exemple, les composés $Ba_{2-x}Sr_xZn_2Fe_{12}O_{22}$ ont une configuration des spins du type hélicoïdale par blocs, avec des pas d'hélice commensurables avec le réseau (33).

Le composé Ni_2-W substitué avec des cations Sc présente aussi une structure magnétique du type hélicoïdale.

Quelques composés appartenant à la structure Z présentent aussi des structures non colinéaires par blocs, par exemple la série :



Tous ces exemples montrent une longue série de structures magnétiques non colinéaires, qui ont comme caractéristique commune l'établissement d'un ordre magnétique par blocs, c'est-à-dire que l'orientation des spins est colinéaire, selon le modèle de Gorter, à l'intérieur des blocs, mais au niveau de quelques couches de l'empilement des oxygène, la colinéarité n'est plus conservée et on obtient des blocs ferrimagnétiques colinéaires qui forment entre eux des arrangements angulaires ou hélicoïdaux de types divers.

La nature de ces ordres magnétiques change d'une façon bien définie avec la température et avec l'application d'un champ magnétique externe (36).

L'apparition de toutes ces structures magnétiques complexes semble être liée à la diminution du nombre de spins en interaction, ce qui diminue globalement l'interaction magnétique de super-échange (37). De cette façon, l'interaction de super-échange devient comparable à l'interaction magnétique antisymétrique (38) (Hamiltonien de Dzialoshinskii-Moriya) qui existe entre quelques sous-réseaux des ferrites hexagonaux.

Ainsi, l'analyse théorique de la stabilité de ces structures magnétiques, ainsi que l'étude des transitions qu'elles subissent, sont assez complexes, et doivent être analysées à partir d'un Hamiltonien tel que (39) :

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

- où $J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2$ = interaction de super-échange isotrope
 $K_z S_1^z S_2^z$ = interaction de super-échange anisotrope
 $\vec{D} \cdot (\vec{S}_1 \wedge \vec{S}_2)$ = interaction d'échange antisymétrique
 $K_1 \sin^2 \theta$ = terme d'ordre deux de l'énergie d'anisotropie magnétique
 $K_2 \sin^4 \theta$ = terme d'ordre quatre de l'énergie d'anisotropie magnétique.

Nous voudrions encore signaler qu'il existe des composés comme Zn_2-W , Zn_2-Y et $SrFe_{12-x}Cr_xO_{19}$ où il a été invoqué un modèle de "canting" localisé des spins ou de renversement local des spins (40), afin de justifier le moment magnétique trop petit que l'on observe. Cependant, à notre avis, la validité de tels modèles reste à confirmer.

Parmi les propriétés magnétiques des ferrites hexagonaux, celle qui est la plus remarquable est la forte anisotropie magnétique.

L'anisotropie magnétique d'un composé quelconque peut avoir son origine dans trois contributions différentes : l'interaction dipolaire classique entre les moments magnétiques, l'anisotropie à un ion et l'anisotropie de l'échange des spins (41).

La contribution du terme dipolaire a été évaluée dans (42) pour les structures M (uniaxe) et Y (planaire). Dans le premier cas, une valeur $K_1 = -1.5 \cdot 10^6$ erg/cm³ a été trouvée, de signe opposé à la valeur expérimentale ($K_1 \approx 4.6 \cdot 10^6$ erg/cm³), ce qui signifie qu'il est nécessaire de considérer d'autres mécanismes comme responsables de l'anisotropie de ce composé. Par contre, pour la structure Y, les valeurs calculées peuvent faire admettre que l'anisotropie magnétique de quelques composés plans a comme origine l'interaction dipolaire classique.

La grande différence structurale entre les hexaferrites à anisotropie uniaxe et celles à anisotropie planaire est l'existence, dans les premiers, de sites bipyramidaux. C'est pour cette raison que, dès les premières études magnétiques de ces composés, il a été attribué aux cations Fe^{3+} dans ce sous-réseau la responsabilité de la forte anisotropie uniaxe des composés M, W, etc.

Afin de confirmer ou d'infirmier cette hypothèse, Fuchikami (43) a réalisé une analyse théorique de l'Hamiltonien de spin des cations Fe^{3+} logés dans une symétrie bipyramidale à coordinance cinq. Cette étude suggère cependant que, même en admettant que la contribution de ce site est importante, celles des autres sites peuvent également jouer un rôle important. Effectivement, une analyse postérieure de la dépendance avec la température de K_1 selon la théorie de Callen et Callen (44), montre que la contribution à l'anisotropie magnétique dans $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ provient aussi bien du site octaédrique 12k que du site bipyramidal (45).

D'autres recherches ont été effectuées, où l'on étudie la contribution à l'anisotropie magnétocristalline de quelques cations occupant des sites particuliers. Par exemple, on a suggéré dans (46, 47) que les cations Ru^{3+} et Fe^{2+} , placés dans le site octaédrique 2a de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et de $\text{LaFe}_{12}\text{O}_{19}$ respectivement, donnent une forte contribution positive à la constante d'anisotropie magnétocristalline.

Un autre cation qui a une influence considérable sur les propriétés magnétiques des ferrites hexagonaux est le cation Co^{2+} . Ce cation, placé dans les sites octaédriques, présente un blocage incomplet du moment magnétique orbital, ce qui fait qu'il apporte, dans les ferrites hexagonaux, une contribution importante au terme d'ordre quatre (K_2) de l'énergie d'anisotropie magnétocristalline.

C'est pour cette raison que ce cation provoque dans quelques composés une augmentation de l'anisotropie magnétique ou des réorientations diverses des moments magnétiques (4, 48). Par exemple, dans $\text{Co}_2\text{-Z}$, trois phases magnétiques sont observées dans différents domaines de température (49) : conique, planaire et uniaxe.

L'analyse théorique du rôle joué par le cation Co^{2+} dans les ferrites hexagonaux a été menée à bien (45) à la lumière de la théorie de Callen et Callen (44), tandis qu'une analyse selon la théorie de Slonczewski (30) a été réalisée dans (48).

Un comportement apparemment inverse à celui du cation Co^{2+} a été décelé récemment pour les cations Cu^{2+} dans les ferrites $\text{Zn}_2\text{-Y}$ et $\text{Cd}_2\text{-Y}$ (51). L'introduction de ce cation dans la structure induit une réorientation des spins à basse température. Ces composés sont donc axiaux à basse température, et planaires à plus haute température. Sa structure magnétique semble rester toujours colinéaire selon le modèle de Gorter.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - P.I. Slick
"Ferromagnetic materials" vol. 2, E.P. Wohlfarth ed., p. 189
North-Holland (1980)
- (2) - M.A. Gilleo
"Ferromagnetic materials" vol. 2, E.P. Wohlfarth ed., p.1
North-Holland (1980)
- (3) - A.H. Eschenfelder
"Ferromagnetic materials" vol. 2, E.P. Wohlfarth ed., p. 297
North-Holland (1980)
- (4) - J.Smit, H.P.J. Wijn
"Ferrites", Philips Techn. Library, Eindhoven (1960)
- (5) - E.E. Riches
"Ferrites", Mills and Boon, London (1972)
- (6) - J. Nicolas
Rev. Techn. Thomson-CSF, 11, 243 (1979)
"Ferromagnetic materials" vol. 2, E.P. Wohlfarth ed., p. 243
North-Holland (1980)

C. Vittoria
J. Mag. Mag. Mat. 71, 109 (1980)
- (7) - C.A.M. van der Broek, A.L. Stuijts
Philips Tech. Rev. 37, 157 (1977)
- (8) - R.D. Shannon, C.T. Prewitt
Acta Cryst. B25, 925 (1969)

- (9) - A. Deschamps, E.F. Bertaut
C.R.A.S. 244, 3069 (1957)
- E. Lucchini, G. Slokar
J. Mag. Mag. Mat. 21, 93 (1980)
- H. Kojima, K. Goto, C. Miyakami
Procc. Int. Conf. Ferrites Japan, 335 (1980)
- (10) - H.F. Wells
"Structural Inorganic Chemistry", Oxford U.P. (1975)
- (11) - M.C. Cadée, D.J. Ijdo
J. Solid State Chem. 40, 290 (1981)
- (12) - P.B. Braun
Philips Res. Rep. 12, 491 (1957)
- (13) - J.A. Kohn, D.W. Eckart
Mat. Res. Bull. 6, 743 (1981)
- (14) - R.W.G. Wyckoff
"Crystal structures" vol. 2, p. 414, Wiley (1967)
- (15) - V. Adelsköld
Ark. Kemi Min. Geol. 12A, No 29 (1938)
- (16) - R.W.G. Wyckoff
"Crystal structures", vol. 3, p. 497, Wiley (1965)
- (17) - E. Lucchini, G. Slokar
J. Mag. Mag. Mat. 8, 232 (1978) ; 8, 237 (1978)

- (18) - Y. Hirotsu, H. Sato, Y.C. Yang, S. Nagakura
Procc. Int. Conf. Ferrites Japan, 345 (1980)
- F.J.A. Den Broeder
J. Solid State Chem. 37, 262 (1981)
- Y. Hirotsu, H. Sato
J. Solid State Chem. 26, 1 (1976)
- J.S. Andersson, J.L. Hutchison
Cont. Phys. 16, 443 (1975)
- J. van Landuyt, S. Amelinckx, J.A. Kohn, D.W. Eckart
J. Solid State Chem. 9, 103 (1974)
Mat. Res. Bull. 8, 339 (1973) ; 8, 1173 (1973)
- (19) - M.C. Cadée, D.J.W. Ijdo
J. Solid State Chem. 36, 314 (1981)
- (20) - V.F. Haberey, M. Velicescu
Acta Cryst. B30, 1507 (1974)
- (21) - M. Drogenic, L. Golic, D. Hanzel, V. Krasevec, A. Prodan,
M. Bakker, D. Kolar
J. Solid State Chem. 40, 47 (1981)
- (22) - V.L. Moruzzi, M.W. Shaffer
J. Am. Ceram. Soc. 43, 467 (1960)
- V.N. Mulay, P.B. Sinha
Indian J. Pure Appl. Phys. 8, 412 (1970)

- (23) - J. Ichinoise, K. Kurishava
J. Phys. Soc. Japan 18, 1700 (1963)
- H. Yamamoto, T. Kawaguchi, J. Nagakura
I.E.E.E. Trans. on Magn. 13, 1141 (1979)
- (24) - R.N. Summergrad, E. Banks
J. Phys. Chem. Solids 2, 352 (1957)
- (25) - G. Albanese
J. de Physique 38, C1 - 85 (1977)
- (26) - G. Asti
I.E.E.E. Trans. on Magn. 17, 2630 (1981)
- (27) - E.W. Gorter
Procc. I.E.E.E. 104B, 255 (1957)
- (28) - P.W. Andersson
'Magnetism', G.T. Rado, H. Shull eds., vol. 1,
Academic Press (1963)
- J.B. Goodenough
'Magnetism and the chemical bond', Wiley (1963)
- (29) - M.I. Nantlishvili, O.P. Aleshko-Ozhevskii, I.I. Yamzin
Sov. Phys. - Solid State 13, 2137 (1972)
- (30) - G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slokar
Appl. Phys. A26, 45 (1981)
- (31) - O.P. Aleshko - Ozhevskii, I.I. Yamzin
Sov. Phys. JETP 29, 655 (1969)

- (32) - Y.G. Chukalkii, V.V. Petrov, B.N. Goshchitskii
Phys. Stat. Sol. (a) 67, 421 (1981)
- (33) - V.A. Sizov, R.A. Sizov, I.I. Yamzin
Sov. Phys. JETP 26, 736 (1968)
- (34) - R.A. Sizov, K.N. Zaitsev
Sov. Phys. JETP 39, 175 (1974)
- (35) - M.I. Nantlishvili, O.P. Aleshko - Ozhevskii, I.I. Yamzin
Sov. Phys. JETP 35, 370 (1972)
- (36) - T.M. Perekalina, V.A. Sizov, R.A. Sizov, I.I. Yamzin, R.A. Voskamyam
Sov. Phys. JETP 25, 266 (1967)
- D.G. Sannikov, T.M. Perekaline
Sov. Phys. JETP 29, 396 (1969)
- T.M. Perekalina, A.D. Shanova, S.S. Fonton, D.G. Sannikov
Sov. Phys. JETP 31, 440 (1970)
- R.A. Sizov
Sov. Phys. - Solid State 16, 57 (1974)
- (37) - L.I. Kovoleva, L.P. Mitina
Sov. Phys. - Solid State 13, 526 (1971)
Phys. Stat. Sol. (a) 5, K55 (1971)
- (38) - T. Moriya
Phys. Rev. 120, 91 (1960)
- I. Dzyaloshinsky
J. Phys. Chem. Solids 4, 241 (1958)

- (39) - M. Acquarone, S. Rinaldi
J. Phys. Chem. Solids 39, 333 (1978)
- M. Acquarone
J. Phys. C - Solid State 12, 1373 (1979)
- (40) - G. Albanese, G. Asti, M. Carbucicchio
Appl. Phys. 11, 81 (1976)
- R. Slowak, C. Voigt, K.A. Hempel, A. Kyprianidis
Appl. Phys. 14, 325 (1977)
- A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi, T. Besagni
J. Mag. Mag. Mat. 22, 257 (1981)
- E.F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet, S. Pickart
J. Physique 20, 404 (1959)
- (41) - J. Kanamori
"Magnetism", G.T. Rado, H. Shull eds., vol. 1, Academic Press (1963)
- (42) - H.B.G. Casimir, J. Smit, U. Enz, J.F. Fast, H.P.J. Wijn, E.W. Gorter,
A.J.W. Duyvesteyn, J.D. Fast, J.J. de Jongh
J. Physique et Radium 20, 360 (1959)
- (43) - N. Fuchikami
J. Phys. Soc. Japan 20, 760 (1965)
- (44) - H.B. Callen, E. Callen
J. Phys. Chem. Solids 27, 1271 (1966)
- (45) - G. Asti, S. Rinaldi
A.I.P. Conf. Procc. 34, 214 (1977)

(46) - J. Lin, M. Lu, T. Jing, Z. Wang, H. Zhai
Procc. Int. Conf. Ferrites Japan, 350 (1980)

H.R. Zhai, J.Z. Lin, M. Lu
J. Appl. Phys. 52, 2323 (1981)

(47) - F.K. Lotgering
J. Phys. Chem. Solids 35, 1633 (1974)

(48) - F.K. Lotgering, U. Enz, J. Smit
Philips Tech. Repts. 16, 441 (1961)

(49) - G. Albanese, A. Deriu, S. Rinaldi
J. Phys. C - Solid State 9, 1312 (1976)

(50) - J. Slonczewski
Phys. Rev. 110, 1341 (1958)

(51) - G. Albanese, A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi
I.E.E.E. Trans. on Magn. 14, 710 (1978)

A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi, T. Besagni
J. Mag. Mag. Mat. 15-18, 1445 (1980)

A. Deriu, F. Licci, S. Rinaldi, T. Besagni
J. Mag. Mag. Mat. 22, 257 (1981)

CHAPITRE 2

STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

DE $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$

CHAPITRE 2
STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE
DE BA Fe₁₂ O₁₉

I - INTRODUCTION

La structure cristalline de Ba Fe₁₂ O₁₉, isotype du minéral magnétoplombite (P 6₃/mmc) (1), a été affinée en 1967 par Townes (2), à partir des intensités de rayons X mesurées avec un diffractomètre quatre cercles.

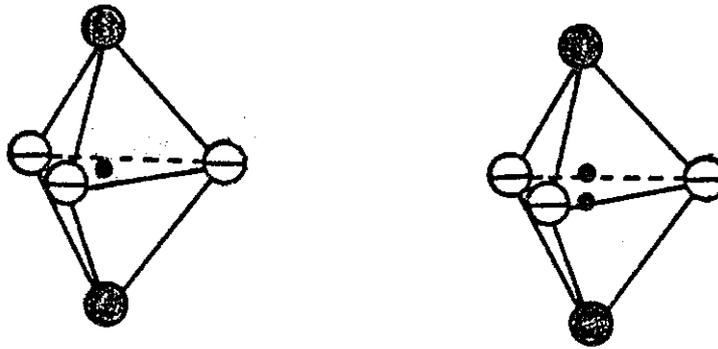
Cette étude, très correcte dans l'essentiel, nous a laissé cependant insatisfaits quant à la vraie nature du site cationique à coordinance bipyramidale, présent dans le bloc R de la structure.

Townes montre que s'il place l'atome de Fe au centre de la bipyramide (site 2b) - modèle A, figure II-1 -, son facteur de Debye-Waller isotrope est assez élevé ($B = 1.30 \text{ \AA}^2$), tandis que l'oxygène placé sur l'axe de la bipyramide présente un facteur thermique presque nul.

Après cette constatation, Townes, en s'appuyant sur une synthèse de Fourier bidimensionnelle présentant une distribution électronique très large autour du site 2b, suggère que cet atome pourrait se trouver statistiquement désordonné de part et d'autre de la partie centrale (modèle 2 - figure II-1).

L'affinement réalisé selon cette hypothèse montrait que, effectivement, en dédoublant l'atome en deux positions demi-occupées (position 4e), l'atome s'écarte du plan de la bipyramide de 0.156 Å, et les facteurs thermiques du fer et de l'oxygène deviennent normaux.

Il en conclut de cette façon, que cet atome soit présente un désordre statique sur les deux sites équivalents, soit saute entre deux positions d'équilibre distantes de 0.312 Å.



Modèle 1

Modèle 2

Figure II-1 : Coordination bipyramidale des ferrites hexagonaux -
Modèle 1 et Modèle 2.

L'étude des caractéristiques structurales et dynamiques du cation Fe à coordinance bipyramidale a fait l'objet de nombreuses recherches par spectrométrie Mössbauer (3).

Quelques études montrent clairement que le déplacement quadratique moyen est fortement anisotrope à la température ambiante ($\langle Z^2 \rangle / \langle X^2 \rangle \approx 9$), tandis qu'à basses températures, cette anisotropie disparaît.

D'autres travaux montrent qu'il existe une anomalie structurale et dynamique autour de $T = 80$ K. Kreber et al. (3) ont observé une discontinuité de l'interaction hyperfine quadrupolaire (par conséquent du gradient de champ électrique au noyau atomique) autour de 80 K. Autour de cette même température, Mamalui et al. (3) ont montré qu'il existe une discontinuité du facteur f (facteur Lamb-Mössbauer) (4) dans la direction de l'axe de la bipyramide, donc du déplacement quadratique moyen (d'après l'approximation harmonique).

Tous ces travaux ont été interprétés à partir d'un modèle simple, où l'on suppose qu'il existe deux positions d'équilibre pour le cation Fe, séparées par une barrière de potentiel. Pour des températures suffisamment hautes, l'atome saute entre ces positions, avec une fréquence supérieure à 10^7 s⁻¹ (l'inverse du temps de vie pour le niveau de 14.4 Kev du ⁵⁷Fe), et en dessous d'une certaine température, l'atome reste piégé au fond d'un des deux puits de potentiel.

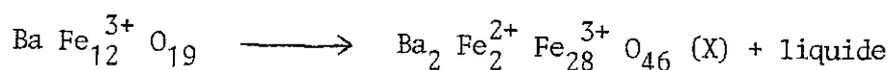
Etant donné que le cation Fe dans le site bipyramidal est soupçonné de jouer un rôle très important dans l'anisotropie magnétocristalline uniaxe de ces oxydes, il nous a paru souhaitable d'entreprendre des études visant à éclaircir les caractéristiques physiques de ce site.

Dans ce but, il nous a semblé tout à fait nécessaire de reprendre l'étude de la structure cristalline avec les moyens techniques plus puissants qui sont disponibles aujourd'hui.

II - SYNTHESE DES MONOCRISTAUX

Plusieurs auteurs ont étudié le diagramme de phases Ba O - Fe₂ O₃ - Fe O autour de la composition de Ba Fe₁₂ O₁₉, afin de déterminer si une croissance des cristaux à partir d'un liquide était possible (5).

En particulier, Van Hook a établi que la fusion de Ba Fe₁₂ O₁₉ sous 1 atm. d'oxygène était incongruente selon la réaction péritectique (1 455 °C) :



Par contre, sous 40 atm. d'oxygène, Ba Fe₁₂ O₁₉ a une fusion congruente à 1 540 °C, ce qui permet d'obtenir des monocristaux par refroidissement lent à partir du liquide.

La méthode du flux a permis d'élaborer également des monocristaux des ferrites M Fe₁₂ O₁₉, M = Ba, Pb, Sr.

Les flux utilisés sont Ba Cl₂ (6), Na Fe O₂ (7), Ba O - B₂ O₃ (8), Bi₂ O₃ (9) et Pb O - Pb F₂ (10).

Nous avons réalisé quelques essais avec les flux Ba O - B₂ O₃ et Na Fe O₂ ; les meilleurs résultats ont été obtenus avec le deuxième flux.

Les méthodes utilisées pour la croissance des cristaux sont celles où Gambino et Leonhard (7) obtenaient les meilleurs résultats.

Un mélange d'approximativement 60 g de CO₃ Na₂ (26.3 % mol), CO₃ Ba ou CO₃ Sr (10.5 % mol), Fe₂ O₃ (63.2 % mol) a été placé dans un creuset en platine à 1 300 °C pendant 24 - 36 heures, suivies d'une descente lente de température à une vitesse de 3 °C/heure, jusqu'à 1 050 °C où le creuset est sorti du four.

Les cristaux obtenus ont été facilement libérés du flux à l'aide de $\text{N O}_3 \text{H}$ bouillant, dilué à 50 %.

Les cristaux obtenus sont de bonne qualité, avec des tailles diverses allant jusqu'à 2 cm x 2 cm x 0.5 cm. Nous avons remarqué parmi les échantillons obtenus que ceux de $\text{Sr Fe}_{12} \text{O}_{19}$ sont plus gros et semblent avoir moins tendance à se cliver que ceux de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

La vérification de l'unicité de la phase M a été réalisée à l'aide d'une chambre de Guinier et d'une chambre de précession de Buerger.

III - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DE $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ A PARTIR DES DONNEES DE DIFFRACTION DES RAYONS X.

Nous avons choisi quelques cristaux de bonne qualité parmi ceux obtenus, pour les tailler en forme de sphère.

La sélection des cristaux doit être faite soigneusement, en choisissant ceux dont la morphologie est la plus proche possible de la sphère, car ces cristaux présentent une forte tendance à se cliver perpendiculairement à l'axe c.

Le cristal que nous avons utilisé lors des mesures des intensités était une sphère presque parfaite de rayon 0.010 mm.

Pour la détermination des paramètres de la maille hexagonale, nous avons mesuré sur le diffractomètre 4 cercles la position d'une douzaine de réflexions avec des angles θ compris entre 19° et 37° , où l'on trouve une séparation complète α_1/α_2 . La longueur d'onde utilisée est $\text{K}\alpha_1 \text{ Ag} : \lambda = 0.559363 \text{ \AA}$.

L'affinement des paramètres de maille a été effectué à l'aide du programme des moindres carrés AFFMA.

Les valeurs obtenues sont :

$$a = 5.8920 (3) \text{ \AA}$$

$$c = 23.186 (1) \text{ \AA}$$

Un exemplaire monocristallin a été étudié à la chambre de précession de Buerger, ce qui nous a permis de confirmer la symétrie, et de déterminer les extinctions systématiques : $(h k l)$, $l = 2n + 1$. Les groupes d'espace possibles sont donc $P6_3 mc$, $P\bar{6} 2c$ et $p6_3 / mmc$.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été mesurées avec le diffractomètre 4 cercles automatique Philips contrôlé par ordinateur. La longueur d'onde utilisée est $K\alpha Ag$.

Toutes les réflexions comprises entre 4° et 28° (θ) ont été mesurées dans une demi-sphère, selon la technique de ω -scan. La vitesse de balayage a été de $0.02^\circ s^{-1}$ et l'intervalle d'intégration a été $1.40^\circ + 0.20^\circ \text{tg } \theta$, où θ est l'angle de Bragg. Le fond continu a été mesuré aux côtés de chaque intervalle pendant un temps égal à $\frac{T_b}{2} \left| \frac{I_{bg}}{Int} \right|^{1/2}$ où :

T_b = temps de balayage

I_{bg} = intensité du fond continu

Int = intensité au sommet du pic.

Nous avons gardé seulement les réflexions qui avaient un minimum de 10.000 coups, avec 3 balayages au maximum.

Trois réflexions ont été mesurées, toutes les deux heures, afin de confirmer la bonne orientation du cristal.

Le nombre de réflexions mesurées a été de 4.517, et après avoir moyenné les réflexions équivalentes selon la classe de Lame $6/mmm$, il est resté 631 réflexions indépendantes. Parmi celles-ci, 44 étaient interdites par les trois groupes d'espace possibles.

L'origine de l'intensité non nulle de ces réflexions pouvait se trouver dans un phénomène de réflexion multiple, ou tout simplement pouvait être due au fait que, étant donné le grand paramètre de maille c , nous traversons la queue des réflexions voisines lors du balayage de l'espace réciproque.

L'observation d'une intensité constante pour ces réflexions en réalisant un ψ -scan nous indique que c'est plutôt la deuxième hypothèse qui doit être retenue.

Néanmoins, nous avons tenu à vérifier l'absence effective de ces réflexions par la réalisation de films de longue exposition à la chambre de précession de Buerger.

Les réflexions indépendantes restantes (587), ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation et de l'absorption avec le programme SAC (11) qui effectue la correction suivante (pour une sphère) :

$$I_m = I_c A = I_c \exp(-\mu 2R)$$

I_m = intensité mesurée

I_c = intensité corrigée

μ = facteur d'absorption linéaire = 78.7 cm^{-1}

R = rayon de la sphère = 0.010 mm

Parmi les 587 réflexions, 52 ont été rejetées comme mal mesurées, et 88 ont été rejetées comme trop faibles, selon le critère :

$$F_{\text{obs}} \leq 5 \sigma(F_{\text{obs}})$$

Il est resté de cette façon 447 réflexions utilisables.

La structure magnétoplombite a été décrite antérieurement dans le groupe $P6_3/mmc$ (1,2), cependant avant d'adopter ce groupe centrosymétrique, nous avons réalisé des affinements à l'aide des groupes $P6_3mc$ et $P6_2c$, qui n'ont pas conduit à des résultats concluants.

Nous décrivons donc la structure de Ba Fe₁₂ O₁₉ dans le groupe P6₃/mmc (D_{6h}⁴), avec les positions atomiques décrites par Wyckoff (12), différentes de celles de Townes (2), ces dernières étant incohérentes.

L'affinement de la structure a été réalisé dans un premier temps à l'aide des programmes LSA et LSB du système SDP (11). Cet affinement consiste à minimiser le terme :

$$\epsilon = \sum_{hkl} \omega_{hkl} \left(F_{\text{obs}}(hkl) - K_e |F_{\text{cal}}(hkl)| \right)^2$$

$$\omega_{hkl} = \text{poids de chaque observation} = \frac{1}{\sigma(F_o)^2}$$

F(hkl) = facteur de structure observé ou calculé

K_e = facteur d'échelle.

Le facteur de structure est donné par la relation suivante :

$$F(hkl) = \sum_n f_n \exp 2\pi i(hx + ky + lz) \exp(T_n)$$

f_n = facteur de diffusion atomique.

Le facteur de température, ou de Debye-Waller, vaut dans l'approximation des vibrations atomiques isotropes :

$$T_n = - 8 \pi^2 U_n \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2 = - B \left(\frac{\sin\theta}{\lambda} \right)^2$$

U_n = carré du déplacement quadratique moyen,

ou pour des vibrations harmoniques anisotropes :

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

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

U_{ij} = élément de la matrice des carrés des déplacements quadratiques moyens.

a_i^{*} = vecteur du réseau réciproque.

L'écart type sur le facteur de structure que nous avons utilisé est :

$$\sigma(F_o) = \frac{\sigma(F_o^2)}{2F_o} \quad ; \quad \sigma(F_o^2) = \frac{1}{LP} [\sigma^2(I) + (pI)^2]^{1/2}$$

$$I = K_e F_o^2 LP$$

$\sigma(I)$ = écart quadratique moyen de l'intensité, basé sur la statistique de comptage.

$$L = \text{facteur de Lorentz} = \frac{1}{\sin 2\theta}$$

$$P = \text{facteur de polarisation} = \frac{1 + \cos^2(2\theta) \cos^2(2\alpha)}{1 + \cos^2(2\alpha)}$$

α = angle de Bragg du monochromateur pour la longueur d'onde $K\alpha$ Ag

p = facteur qui permet de diminuer le poids des raies fortes (= 0.03 dans notre cas).

Dans ce schéma de poids des réflexions, l'écart type qui est réellement utilisé est également corrigé de l'absorption selon :

$$\sigma_c(F_o^2) = \frac{\sigma(F_o^2)}{A}$$

par conséquent, $\sigma_c(F_o) = \frac{\sigma_c(F_o^2)}{2F_{o_c}}$ représente la valeur utilisée lors de l'affinement pour donner un poids à chaque réflexion.

Les facteurs de diffusion des atomes neutres utilisés sont ceux donnés par Doyle et Turner (13). Les facteurs de diffusion anormale sont ceux donnés par Cromer et Liberman (14).

Après chaque cycle d'affinement, les facteurs de confiance sont :

$$R_w(F) = \frac{\left[\sum_{hkl} \omega_{hkl} (F_{obs} - K_e |F_{cal}|)^2 \right]^{1/2}}{\left(\sum_{hkl} \omega_{hkl} F_{obs}^2 \right)^{1/2}}$$

	Position	x	y	z	B (Å ²)
Ba	2d	2/3	1/3	0.25	0.57 (1)
Fe1	2a	0	0	0	0.41 (1)
Fe2	4e (1/2)	0	0	0.25743 (6)	0.43 (1)
Fe3	4f	1/3	2/3	0.02711 (3)	0.42 (1)
Fe4	4f	1/3	2/3	0.19032 (3)	0.46 (1)
Fe5	12k	0.16863	0.33725 (11)	-0.10825 (2)	0.47 (1)
Ox1	4e	0	0	0.15062 (19)	0.61 (5)
Ox2	4f	1/3	2/3	-0.05431 (18)	0.48 (5)
Ox3	6h	0.18192	0.36384 (73)	0.25	0.66 (5)
Ox4	12k	0.15655	0.31310 (53)	0.05194 (11)	0.56 (3)
Ox5	12k	0.50258	1.00516 (51)	0.14953 (11)	0.68 (3)

Tableau II-1 : Positions finales et facteur de température isotrope de Ba Fe₁₂ O₁₉ - Modèle 2(a).

(a) : R = 0.022 ; R_w = 0.032

$$R(F) = \frac{\sum_{hkl} |F_{obs} - K_e |F_{cal}|}{\sum_{hkl} F_{obs}}$$

Les premiers cycles d'affinement ont été réalisés avec 12 paramètres de position et 11 paramètres de température isotropes libérés. Dans cet affinement, nous avons placé l'atome Fe2 (site bipyramidal) dans la position 4e du groupe $P6_3/mmc$, avec une occupation moitié (modèle 2).

Les résultats de cet affinement se trouvent répertoriés au Tableau II-1.

Après cet affinement, nous avons transformé les paramètres thermiques en anisotropes, et nous avons affiné un total de 39 variables, toujours selon le modèle 2. Les facteurs de confiance lors de cet affinement étaient $R = 0.027$ et $R_w = 0.034$.

A ce niveau, nous avons remarqué que, systématiquement, $|F_{obs}| < |F_{cal}|$ pour les raies les plus intenses ou aux petits angles, comme on peut l'observer pour quelques raies dans le tableau II-2.

h	k	l	$ F_{obs} $	$ F_{cal} $
1	$\bar{2}$	0	232.4	247.9
0	0	$\bar{8}$	232.2	253.7
0	$\bar{1}$	$\bar{7}$	242.2	265.2
1	$\bar{2}$	$\bar{4}$	266.9	298.5
2	$\bar{2}$	$\bar{3}$	213.9	222.9
0	0	$\bar{14}$	290.5	318.3
2	$\bar{2}$	$\bar{11}$	310.8	343.2
2	$\bar{4}$	0	456.7	549.5
0	$\bar{2}$	$\bar{14}$	206.9	212.4
0	0	$\bar{20}$	221.4	234.2

Tableau II-2

Cette observation nous a fait penser que nos réflexions étaient affectées par le phénomène de l'extinction (16).

La correction de cet effet n'est pas prévue dans le système de programmes SDP, en conséquence, nous avons opté pour deux possibilités différentes.

D'un côté, nous avons réalisé cette correction avec le programme LINEX (15) où l'on effectue une correction de l'extinction selon le modèle de type I, avec une mosaïque isotrope à distribution Lorentzienne ou Gaussienne. Dans la limite de précision de nos mesures, nous avons trouvé le même résultat pour les deux types de distribution (17).

Les facteurs de confiance obtenus sont nettement meilleurs :
 $R = 0.016$ et $R_w = 0.027$.

La valeur du paramètre G de la loi de distribution de la mosaïque (17) est 0.022 (2), ce qui correspond à une valeur de la dispersion angulaire moyenne entre les mosaïques de 145 secondes.

Les valeurs obtenues pour les paramètres de position, ainsi que les coefficients d'agitation thermique sont indiqués dans le tableau II-3.

D'un autre côté, le phénomène d'extinction étant important seulement pour les réflexions avec l'angle θ de Bragg petit, et pour les réflexions intenses (17), nous avons réalisé un affinement avec les programmes SDP, en supprimant les réflexions telles que $\frac{\sin\theta}{\lambda} \ll 0.35$ et les 15 réflexions les plus intenses.

Avec cette procédure, seules 380 réflexions avec des angles tels que $0.35 \leq \frac{\sin\theta}{\lambda} \leq 0.83$ sont utilisées.

Avec ces réflexions, nous avons affiné les deux modèles structuraux proposés pour $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

	Position	x	y	z	U_{11} (b)	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Ba	2d	2/3	1/3	0.25	0.00769(19)	0.00769	0.00742(19)	0.00384	0	0
Fe1	2a	0	0	0	0.00669(38)	0.00669	0.00389(39)	0.00334	0	0
Fe2	4e(1/2)	0	0	0.25734(11)	0.00599(43)	0.00599	0.00785(167)	0.00299	0	0
Fe3	4f	1/3	2/3	0.02724(3)	0.00586(28)	0.00586	0.00546(27)	0.00293	0	0
Fe4	4f	1/3	2/3	0.19026(3)	0.00661(26)	0.00661	0.00584(28)	0.00330	0	0
Fe5	12k	0.16872	0.33744(9)	-0.10826(2)	0.00630(13)	0.00556(18)	0.00703(21)	0.00278	0.00017	0.00035(16)
Ox1	4e	0	0	0.15062(17)	0.00677(131)	0.00677	0.00930(134)	0.00338	0	0
Ox2	4f	1/3	2/3	-0.05451(17)	0.00921(138)	0.00921	0.00349(134)	0.00460	0	0
Ox3	6h	0.18226	0.36452(60)	0.25	0.01144(104)	0.00531(124)	0.00456(111)	0.00275	0	0
Ox4	12k	0.15661	0.31321(46)	0.05174(10)	0.00810(69)	0.00737(89)	0.00471(80)	0.00368	0.00010	0.00021(72)
Ox5	12k	0.50258	1.00516(41)	0.14954(9)	0.00856(69)	0.00867(82)	0.00735(80)	0.00433	0.00137	0.00275(74)

Tableau II-3 : Positions finales et paramètres thermiques de Ba Fe₁₂ O₁₉. Correction d'extinction secondaire avec le programme LINEX - Modèle 2 (a)

(a) : $R = 0.016$; $R_w = 0.027$

(b) : Par symétrie, $U_{11} = U_{22} = 2 U_{12}$ et $U_{13} = U_{23} = 0$ pour

les positions 2d, 2a, 4e et 4f ;

$U_{22} = 2 U_{12}$ et $U_{23} = 2 U_{13}$ pour la position 12k ;

$U_{22} = 2 U_{12}$ et $U_{23} = U_{13} = 0$ pour la position 6h.

L'affinement selon le modèle 1 (cation Fe2 placé au centre de la bipyramide, position 2b) nous a donné des facteurs de confiance $R = 0.018$ et $R_w = 0.025$, et les positions et facteurs de température indiqués au Tableau II-4.

A la suite de quoi, nous avons placé l'atome Fe2 dans la position 4e du groupe $P6_3/mmc$ avec une occupation 1/2 (modèle 2). Les facteurs de confiance obtenus sont $R = 0.016$ et $R_w = 0.021$. Les positions et paramètres thermiques sont indiqués au Tableau II-5.

Nous constatons d'abord que les deux méthodes utilisées pour traiter le phénomène de l'extinction donnent des résultats très proches, et par conséquent nous pouvons faire confiance à l'une comme à l'autre.

Quant aux deux modèles affinés, nous constatons que les positions et paramètres thermiques des atomes, autres que ceux de la bipyramide (Fe2, Ox1 et Ox3), ne changent presque pas selon le choix du modèle. Les facteurs de confiance obtenus sont légèrement meilleurs pour le modèle 2.

Nous voudrions aussi souligner que lors de l'affinement selon le modèle 2, la corrélation entre les paramètres z et β_{33} de l'atome Fe2 est très grande (0.75 dans la matrice de corrélation), par conséquent la valeur numérique obtenue pour chacun de ces paramètres doit être utilisée avec réserve.

IV - DISCUSSION DE LA STRUCTURE

A) Distances interatomiques et paramètres thermiques

Les distances interatomiques et les angles les plus importants, calculés avec leurs déviations standards, sont répertoriés dans le Tableau II-6.

	Position	x	y	z	β_{11} (b)	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba	2d	2/3	1/3	0.25	0.00588(8)	0.00588	0.00026(1)	0.00279	0	0
Fe1	2e	0	0	0	0.00485(21)	0.00484	0.00012(1)	0.00242	0	0
Fe2	2b	0	0	0.25	0.00365(24)	0.00365	0.00172(3)	0.00182	0	0
Fe3	4f	1/3	2/3	0.02715(3)	0.00417(15)	0.00417	0.00019(1)	0.00208	0	0
Fe4	4f	1/3	2/3	0.19030(3)	0.00475(14)	0.00475	0.00019(1)	0.00237	0	0
Fe5	12k	0.16866	0.33732(9)	-0.10825(2)	0.00459(7)	0.00402(9)	0.00023(1)	0.00201	0.00005	0.00010(4)
Ox1	4e	0	0	0.15088(15)	0.00475(79)	0.00475	0.00032(4)	0.00237	0	0
Ox2	4f	1/3	2/3	-0.05462(14)	0.00584(80)	0.00584	0.00018(4)	0.00292	0	0
Ox3	6h	0.18197	0.36394(56)	0.25	0.00747(59)	0.00340(69)	0.00030(4)	0.00170	0	0
Ox4	12k	0.15644	0.31287(42)	0.05195(9)	0.00570(39)	0.00484(48)	0.00023(2)	0.00242	0.00008	0.00017(18)
Ox5	12k	0.50265	1.00530(41)	0.14962(9)	0.00622(39)	0.00613(45)	0.00030(2)	0.00306	0.00046	0.00092(19)

Tableau II-4 : Positions finales et paramètres thermiques de Ba Fe₁₂ O₁₉ - Modèle 1 (a)

(a) : R = 0.018 ; R_w = 0.025

(b) : Par symétrie, $\beta_{11} = \beta_{22} = 2 \beta_{12}$ et $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ pour les positions 2d, 2a, 2b, 4e et 4f ;
 $\beta_{22} = 2 \beta_{12}$ et $\beta_{23} = 2 \beta_{13}$ pour la position 12k ;
 $\beta_{22} = 2 \beta_{12}$ et $\beta_{23} = 0$ pour la position 6h.

	Position	x	y	z	β_{11} (b)	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ba	2d	2/3	1/3	0.25	0.005556(7)	0.005556	0.00026(1)	0.00278	0	0
Fe1	2a	0	0	0	0.00480(18)	0.00480	0.00013(1)	0.00240	0	0
Fe2	4e(1/2)	0	0	0.25733(4)	0.00420(20)	0.00420	0.00031(2)	0.00210	0	0
Fe3	4f	1/3	2/3	0.02713(2)	0.00417(2)	0.00417	0.00019(1)	0.00208	0	0
Fe4	4f	1/3	2/3	0.19030(2)	0.00473(11)	0.00473	0.00019(1)	0.00236	0	0
Fe5	12k	0.16868	0.33735(7)	-0.10825(1)	0.00455(6)	0.00398(8)	0.00024(1)	0.00199	0.00002	0.00005(2)
Ox1	4e	0	0	0.15094(13)	0.00472(67)	0.00472	0.00040(4)	0.00236	0	0
Ox2	4f	1/3	2/3	-0.05454(12)	0.00622(67)	0.00622	0.00013(3)	0.00311	0	0
Ox3	6h	0.18213	0.36426(47)	0.25	0.00778(50)	0.00389(58)	0.00024(3)	0.00192	0	0
Ox4	12k	0.15647	0.31297(35)	0.05192(8)	0.00567(33)	0.00487(40)	0.00024(2)	0.00243	0.00007	0.00007(9)
Ox5	12k	0.50260	1.00520(34)	0.14957(8)	0.00614(32)	0.00638(38)	0.00030(2)	0.00319	0.00023	0.00046(9)

Tableau II-5 : Positions finales et paramètres thermiques de Ba Fe₁₂ O₁₉ - Modèle 2 (a)

(a) : R = 0.016 ; R_w = 0.021

(b) : Par symétrie, $\beta_{11} = \beta_{22} = 2 \beta_{12}$ et $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ pour les positions 2d, 2a, 4e et 4f ;
 $\beta_{22} = 2 \beta_{12}$ et $\beta_{23} = 2 \beta_{13}$ pour la position 12k ;
 $\beta_{22} = 2 \beta_{12}$ et $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ pour la position 6h.

Tableau II-6 : Distances interatomiques (Å) et angles (°)
dans Ba Fe₁₂ O₁₉.

Polyèdre Ba

Ba - O3	x 6 = 2.950 (2)
Ba - O5	x 6 = 2.868 (2)
< Ba - O >	2.909
O3(1) - O3(11)	x 3 = 2.672 (3)
O3(1) - O3(111)	x 3 = 3.220 (3)
O5(1) - O5(11)	x 6 = 2.900 (2)
O5(1) - O5(111)	x 12 = 2.850 (3)
O3(1) - Ba(1) - O3(11)	x 3 = 66.1 (1)
O5(111) - O3(1) - O5(111)	x 6 = 109.6 (1)
O3(11) - O5(1) - O3(111)	x 6 = 55.9 (1)
O3(1) - Ba(1) - O5(111)	x 12 = 58.6 (1)

Polyèdre Fe1 (Octaèdre)

Fe1 - O4	x 6 = 2.000 (2)
O4(1) - O4(111)(a)	x 6 = 2.766 (2)
O4(111) - O4(V)	x 6 = 2.889 (3)
O4(1) - Fe1(1) - O4(V)	x 6 = 87.5 (1)
O4(11) - Fe1(1) - O4(VI)	x 6 = 92.5 (1)

(a) : arête commune avec octaèdre Fe5

Polyèdre Fe2 (Bipyramide)

Fe2(1) - O1(IV)	x 1 = 2.128 (3)	[2.298 (3)](a)
Fe2(1) - O1(1)	x 1 = 2.468 (3)	[2.298 (3)](a)
Fe2 - O3	x 3 = 1.867 (2)	[1.859 (2)](a)
< Fe2 - O >	2.039	[2.035]
Fe2(1) - Fe2(IV)	x 1 = 0.340 (1)	
O1 - O3	x 6 = 2.955 (3)	
O3(1) - O3(11)(b)	x 3 = 3.220 (3)	
O1 - O3 - O1	x 3 = 102.1 (1)	

(a) : modèle 1

(b) : arête commune avec le polyèdre du Ba

Polyèdre Fe3 (Tétraèdre)

Fe3 - O2	x 1 = 1.894 (3)
Fe3 - O4	x 3 = 1.894 (2)
O4(1) - O4(11)	x 3 = 3.126 (2)
O4(1) - O2(1)	x 3 = 3.058 (3)
O2 - Fe3 - O4	x 3 = 107.7 (1)
O4 - O2 - O4	x 3 = 61.5 (1)

Polyèdre Fe4 (Octaèdre)

Fe4 - 03	x 3 = 2.073 (2)
Fe4 - 05	x 3 = 1.969 (2)
< Fe4 - 0 >	2.021
03(1) - 03(11)(a)(b)	x 3 = 2.672 (3)
03(1) - 05(111)(b)	x 6 = 2.850 (3)
05(1) - 05(111)	x 3 = 2.992 (3)
03(1) - Fe4(1) - 05(1)	x 3 = 166.8 (1)
03(1) - Fe4(1) - 05(111)	x 6 = 89.6 (1)
03(1) - Fe4(1) - 03(11)	x 3 = 80.3 (1)
05(1) - Fe4(1) - 05(111)	x 3 = 98.9 (1)

(a) : face commune avec octaèdre Fe4

(b) : face commune avec le polyèdre du Ba

Polyèdre Fe5 (Octaèdre)

Fe5 - 01	x 1 = 1.985 (2)
Fe5 - 02	x 1 = 2.092 (2)
Fe5 - 04	x 2 = 2.114 (3)
Fe5 - 05	x 2 = 1.932 (3)
< Fe5 - 0 >	2.028
02(1) - 04(V)	x 2 = 2.949 (3)
02(1) - 05(V)(a)	x 2 = 2.768 (3)
01(11) - 04(V)(a)	x 2 = 2.796 (3)
01(11) - 05(V)	x 2 = 2.946 (3)
04(V) - 04(V1)(b)	x 1 = 2.766 (3)
04(V) - 05(V1)	x 2 = 2.873 (3)
05(V) - 05(V1)(c)	x 1 = 2.900 (3)
02(1) - Fe5(1) - 01(11)	x 1 = 173.3 (1)
02(1) - Fe5(1) - 04(V)	x 2 = 89.0 (1)
02(1) - Fe5(1) - 05(V)	x 2 = 86.8 (1)
01(11) - Fe5(1) - 04(V)	x 2 = 85.9 (1)
01(11) - Fe5(1) - 05(V)	x 2 = 97.6 (1)

(a) : arête commune avec octaèdre Fe5

(b) : arête commune avec octaèdre Fe1

(c) : arête commune avec le polyèdre du Ba

Distances et angles importants

Ba (I) - Fe4(I)	= 3.673 (1)
Ba (I) - Fe2(I)	= 3.406 (1)
Ba (II) - Fe5(I)	= 3.691 (1)
Fe1(I) - Fe3(I)	= 3.460 (1)
Fe1(I) - Fe5(I) (a)	= 3.044 (1)
Fe2(I) - Fe4(IV)	= 3.612 (1)
Fe2(I) - Fe4(I)	= 3.740 (1)
Fe2(I) - Fe5(V)	= 3.862 (1)
Fe2(I) - Fe5(VIIII)	= 3.560 (1)
Fe3(I) - Fe5(I)	= 3.561 (1)
Fe3(I) - Fe5(IV)	= 3.495 (1)
Fe4(I) - Fe4(IV) (b)	= 2.768 (1)
Fe5(I) - Fe5(II) (a)	= 2.911 (1)
Fe5(I) - Fe5(IIII) (a)	= 2.982 (1)
Fe1(I) - O4(I) - Fe3(I)	= 126.3 (1)
Fe1(I) - O4(V) - Fe5(I)	= 95.4 (1)
Fe2(I) - O1(IV) - Fe5(IX)	= 119.9 (1)
Fe2(I) - O3(IIII) - Fe4(IV)	= 132.9 (1)
Fe2(I) - O3(IIII) - Fe4(I)	= 143.3 (1)
Fe3(I) - O2(I) - Fe5(I)	= 126.5 (1)
Fe3(II) - O4(V) - Fe5(I)	= 121.3 (1)
Fe4(I) - O3(I) - Fe4(IV)	= 83.8 (1)
Fe4(II) - O5(VI) - Fe5(I)	= 128.1 (1)
Fe5(I) - O1(II) - Fe5(IIII)	= 97.3 (1)
Fe5(I) - O2(I) - Fe5(IIII)	= 88.2 (1)
Fe5(I) - O5(V) - Fe5(IIII)	= 97.8 (1)
Fe5(I) - O4(V) - Fe5(IIII)	= 89.7 (1)

(a) : octaèdres avec une arête en commun

(b) : octaèdres avec une face en commun.

Ces valeurs ont été calculées à l'aide du programme BONDLA du système X-RAY (18). Les paramètres de maille $a = 5.8920 \text{ \AA}$, $c = 23.186 \text{ \AA}$ sont ceux déterminés avec le diffractomètre 4 cercles.

Dans tout notre exposé, la numérotation des atomes en chiffres romains correspond à l'ordre avec lequel apparaissent les positions dans les Tables Internationales de Cristallographie (19).

La figure II-2 représente la structure de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$, où l'on a mis en évidence les polyèdres de coordination des cations (dessin obtenu à l'aide du programme ORTEP).

Dans le tableau II-7 sont consignées les différentes valeurs des ellipsoïdes de vibration thermique.

B) Polyèdres constituant le bloc R

Dans le bloc R se trouvent les polyèdres des cations Ba, $\text{Fe}_2(4e)$ et $\text{Fe}_4(4f_{VI})$, assemblés comme on peut le voir dans la figure II-3, où les atomes ont été projetés sur le plan miroir placé à $z = 0.25$.

a - Polyèdre Ba

Le cation Ba est entouré de 12 oxygène avec 6 distances courtes (2.868 Å) et 6 plus longues (2.950 Å), qui donnent une moyenne de 2.909 Å. Ces distances sont un peu plus courtes que celles attendues à partir des rayons ioniques : $r(\text{Ba})^{XII} = 1.60 \text{ \AA}$ et $r(\text{O})^{VIII} = 1.42 \text{ \AA}$ (20).

Ses vibrations thermiques sont très normales, et presque isotropes (Tableau II-7), ce qui nous fait penser que ce cation forme un empilement bien compact avec les oxygène, contrairement à ce qui semble se passer pour des cations plus petits (Sr, La) dans des composés isotypes ; en effet, on y retrouve une vibration thermique très importante (21), et même un désordre du cation entre trois sites équivalents très proches entre eux (22).

- ⊗ Ba
- O1
- ⊗ O2
- ⊖ O3
- ⊕ O4
- O5

- 2a
- ⊕ 12K
- ⊙ 4f VI
- 4f IV
- 4e

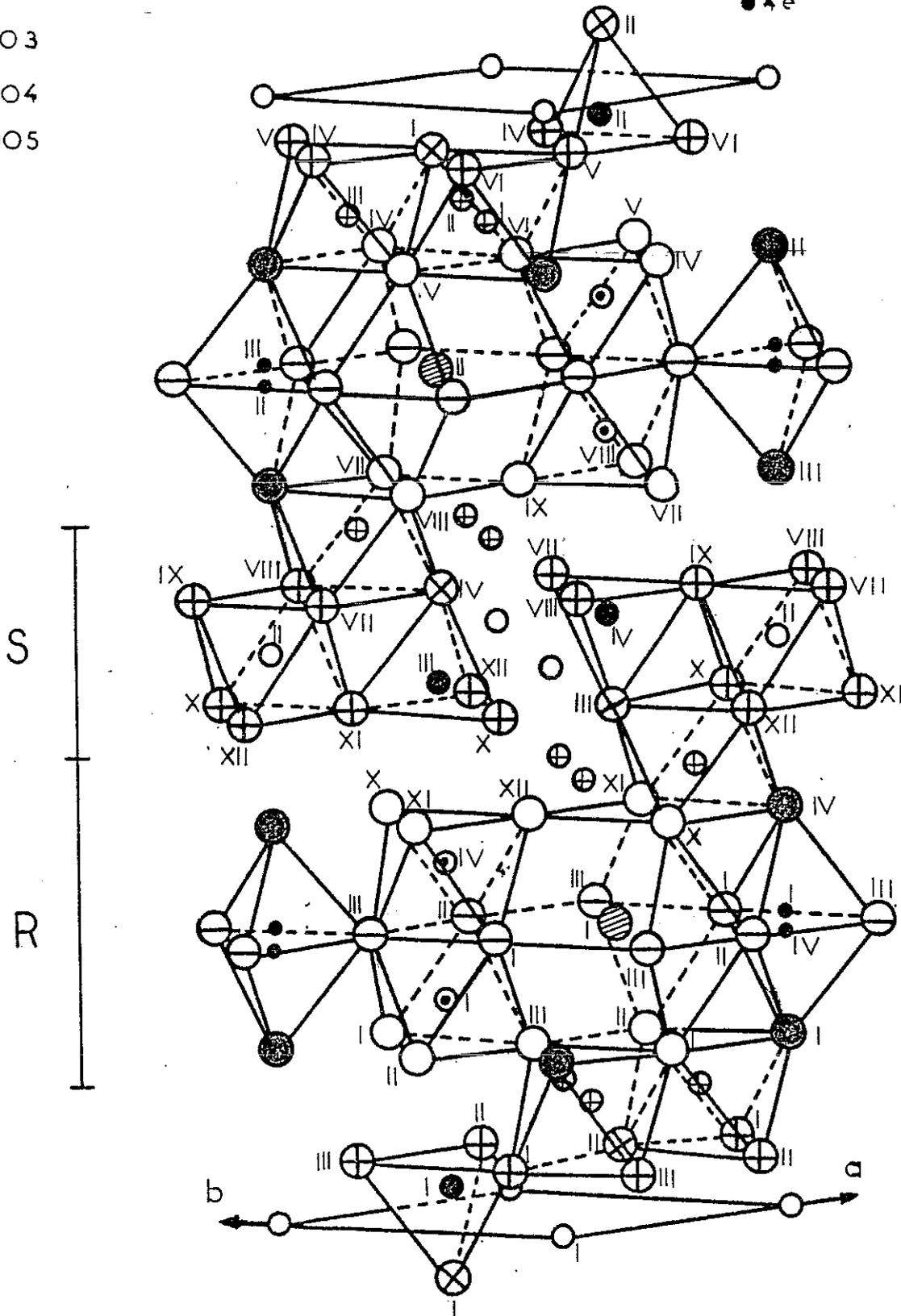


Figure II-2 : Structure cristallographique de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Tableau II-7 : Ellipsoïde de vibration thermique (modèle 2)

Atome	Amplitude (Å)	Angles (°) avec les axes de la maille hexagonale		
		a	b	c
Ba	0.086 0.086 0.085	120 30 90	0 90 90	90 90 0
Fe1	0.080 0.080 0.059	149 59 90	29 61 90	90 90 0
Fe2	0.091 (0.216) ^(a) 0.075 (0.069) 0.075 (0.069)	90 148 58	90 28 62	0 90 90
Fe3	0.074 0.074 0.072	142 53 90	23 68 90	90 90 0
Fe4	0.079 0.079 0.071	147 57 90	27 63 90	90 90 0
Fe5	0.081 0.079 0.072	90 0 90	77 120 33	15 90 105
OX1	0.104 (0.093) ^(a) 0.079 (0.079) 0.079 (0.079)	90 62 152	90 58 32	0 90 90
OX2	0.091 0.091 0.058	143 53 90	23 68 90	90 90 0

OX3	0.110 (0.108) ^(a) 0.080 (0.090) 0.071 (0.067)	0 90 90	120 90 30	90 0 90
OX4	0.088 0.085 0.077	0 90 90	120 55 49	90 41 131
OX5	0.105 0.089 0.074	90 180 90	51 60 53	47 90 137

(a) : Amplitudes de vibration selon le modèle 1.

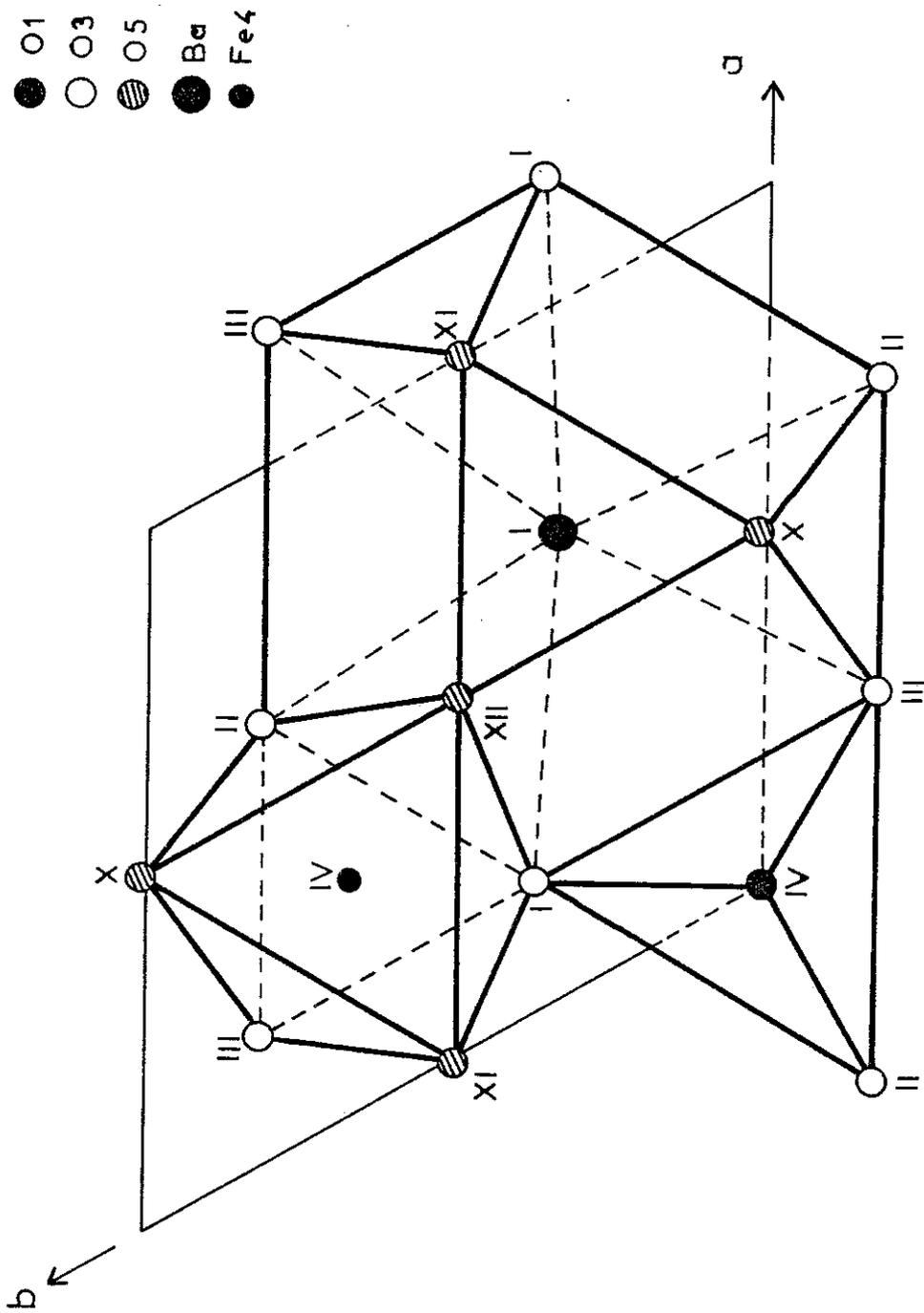


Figure II-3 : Projection sur le plan $z = 0.25$ des polyèdres du bloc R

Au cours de nos affinements, nous avons vérifié que le cation Ba se trouve exactement dans la position 2d, et non pas distribué aléatoirement dans les positions 6h, comme cela a été proposé pour le cation La dans $\text{La Mg Al}_{11} \text{O}_{19}$ (22).

Les distances oxygène-oxygène du polyèdre de Ba sont presque toutes normales, sauf celles des oxygène dans le plan $z = 0.25$, où nous trouvons trois distances courtes (2.672 Å) et trois distances longues (3.220 Å), ce qui fait que l'hexagone entourant le Ba est irrégulier (cf. fig. II- 3).

Nous soulignons que ce polyèdre (14 faces) partage 6 faces avec les octaèdres du cation Fe4, 3 arêtes avec les bipyramides du cation Fe2 et 6 arêtes avec les octaèdres des cations 12k.

b - Octaèdre Fe4

Les cations Fe4 forment dans cette structure une configuration assez particulière. Ils partagent une face à travers le plan miroir à $z = 0.25$, ce qui, d'après Pauling (23), produit une diminution de la stabilité de la structure, compensée par un raccourcissement des distances oxygène-oxygène (2.672 Å).

La forte répulsion électrostatique cation-cation conduit à trois distances Fe-O plus longues (oxygène de la face commune) et trois distances plus courtes, entraînant une distance cation-cation de 2.768 Å.

Nous remarquons que cette distance Fe-Fe semble être anormalement grande, en même temps que la distance O-O de la face commune semble être anormalement courte, quand on les compare avec d'autres structures où existent des configurations semblables. Par exemple, dans Ba Ti O_3 hexagonal (24) :

$$\begin{aligned} d(\text{Ti-Ti}) &= 2.67 \text{ \AA}, & 2.768 \text{ \AA} & \text{ dans M} \\ d(\text{Ox-Ox}) &= 2.75 \text{ \AA}, & 2.672 \text{ \AA} & \text{ dans M.} \end{aligned}$$

Nous verrons plus tard que cette différence peut être reliée à la configuration spéciale du cation Fe²⁺ voisin.

c - Polyèdre Fe²⁺

Dans ce même plan, nous trouvons le site bipyramidal (4e) du cation Fe²⁺ (Figure II-2), qui est constitué par deux tétraèdres accolés par une face. Ces tétraèdres sont fortement aplatis, la face dans le plan $z = 0.25$ étant beaucoup plus large ($d(O3 - O3) = 3.220 \text{ \AA}$, $d(O1 - O3) = 2.955 \text{ \AA}$).

Le problème du vrai positionnement du cation Fe²⁺ dans cet environnement n'est pas encore bien résolu ; deux modèles sont possibles.

Dans ce que nous avons appelé le modèle 1, le cation se trouve au centre de la bipyramide, c'est-à-dire dans le plan $z = 0.25$.

Dans le modèle 2 par contre, le cation trouve sa position d'équilibre en dehors du plan miroir, et soit il présente une distribution statistique et statique (désordre statique) entre les deux positions équivalentes (4e), soit il est affecté d'un mouvement de diffusion rapide entre ces deux positions (désordre dynamique).

Quand on est en présence d'un phénomène de diffusion même limitée entre deux positions d'équilibre, l'approximation harmonique usuelle pour les vibrations thermiques n'est plus valable, les facteurs de température obtenus avec un affinement conventionnel n'ayant aucun sens précis. Cependant, une valeur anormalement élevée de ces facteurs de température est l'indice de la présence d'un phénomène de diffusion. C'est ce qu'on observe par exemple dans les conducteurs ioniques où les atomes diffusent rapidement entre différentes positions (25, 26).

La distinction entre un désordre statique et une diffusion d'amplitude limitée dans l'espace (désordre dynamique) ne peut pas se faire avec la diffraction des rayons X ou des neutrons.

Par contre, l'absorption résonante du rayonnement γ (effet Mössbauer) (27) et la diffusion quasiélastique des neutrons (25) peuvent faire la distinction entre les deux phénomènes.

Effectivement, tandis que dans les expériences de diffusion non résonante élastique (diffraction des rayons X et neutrons) le temps d'interaction est plus petit que le temps de vibration des atomes, $\tau \ll \tau_{\text{vib}}$ ($\tau_{\text{vib}}^{-1} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$, fréquence typique des phonons), dans l'absorption résonante du rayonnement γ on a $\tau \gg \tau_{\text{vib}}$, où $\tau \approx 10^{-8} \text{ s}$, temps de vie du niveau excité nucléaire dans ^{57}Fe (4,25).

Dans les expériences de diffusion quasiélastique des neutrons, on étudie le transfert d'énergie des neutrons thermiques. Les fréquences élevées associées aux phonons ($\nu \approx 10^{12} - 10^{13} \text{ Hz}$) fournissent des transferts d'énergie de l'ordre de quelques meV. Par contre, les mouvements de diffusion sont associés à des fréquences plus basses ($\nu < 10^{12} \text{ Hz}$) et par conséquent fournissent des transferts d'énergie plus petits ($\Delta E < 1 \text{ meV}$), raison pour laquelle on appelle cette zone de la diffusion inélastique des neutrons "zone quasiélastique".

En conclusion, la distinction entre les différentes configurations proposées pour le cation Fe2 dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ ne peut pas se faire d'une façon définitive avec la diffraction des rayons X.

Nous pouvons cependant apporter quelques données qui semblent favoriser, à notre avis, le modèle de diffusion localisée dans l'espace du cation Fe2 (désordre dynamique).

Il y a trois sortes d'indications à partir desquelles nous pouvons obtenir, d'après notre étude structurale aux rayons X, des renseignements concernant la validité des différents modèles :

- 1) L'étude des vibrations thermiques des oxygène environnant le cation Fe2.

- 2) Les synthèses de Fourier-différence obtenues après les affinements correspondants.
- 3) Des considérations cristallographiques ou géométriques, faites sur la base des distances interatomiques trouvées.

L'existence d'une importante composante de vibration des atomes d'oxygène qui configurent la bipyramide et l'orientation de cette composante par rapport aux axes hexagonaux, peuvent donner des indications sur la mobilité ou l'immobilité des cations voisins. Par exemple, dans les conducteurs ioniques, des indications précises sur les chemins suivis par les cations diffusants ont été obtenues à partir de l'observation des paramètres thermiques des différents oxygène de la structure (26).

Aussi bien le désordre dynamique que le désordre statique peuvent produire des facteurs thermiques ou pseudothermiques élevés, cependant les orientations des ellipsoïdes peuvent différer.

En particulier, les oxygène qui se trouvent dans l'axe de la bipyramide (01) doivent avoir dans les deux cas des ellipsoïdes orientés selon cet axe, ce qui nous observons effectivement (Tableau II-7 et figure II-4).

Par contre, pour les oxygène de la base (03), nous nous attendons dans le modèle dynamique à une vibration importante dans le plan de la base à cause d'un écartement des trois oxygène produit au moment du passage du cation Fe^{2+} , tandis que dans le cas d'un désordre statique du cation en dessus et en dessous du plan de la base, nous nous attendons à un facteur "pseudothermique" parallèle à l'axe de la bipyramide, ce facteur pseudothermique étant la conséquence d'un déplacement des trois oxygène, parallèle à l'axe de la bipyramide afin d'agrandir ce nouveau site tétraédrique.

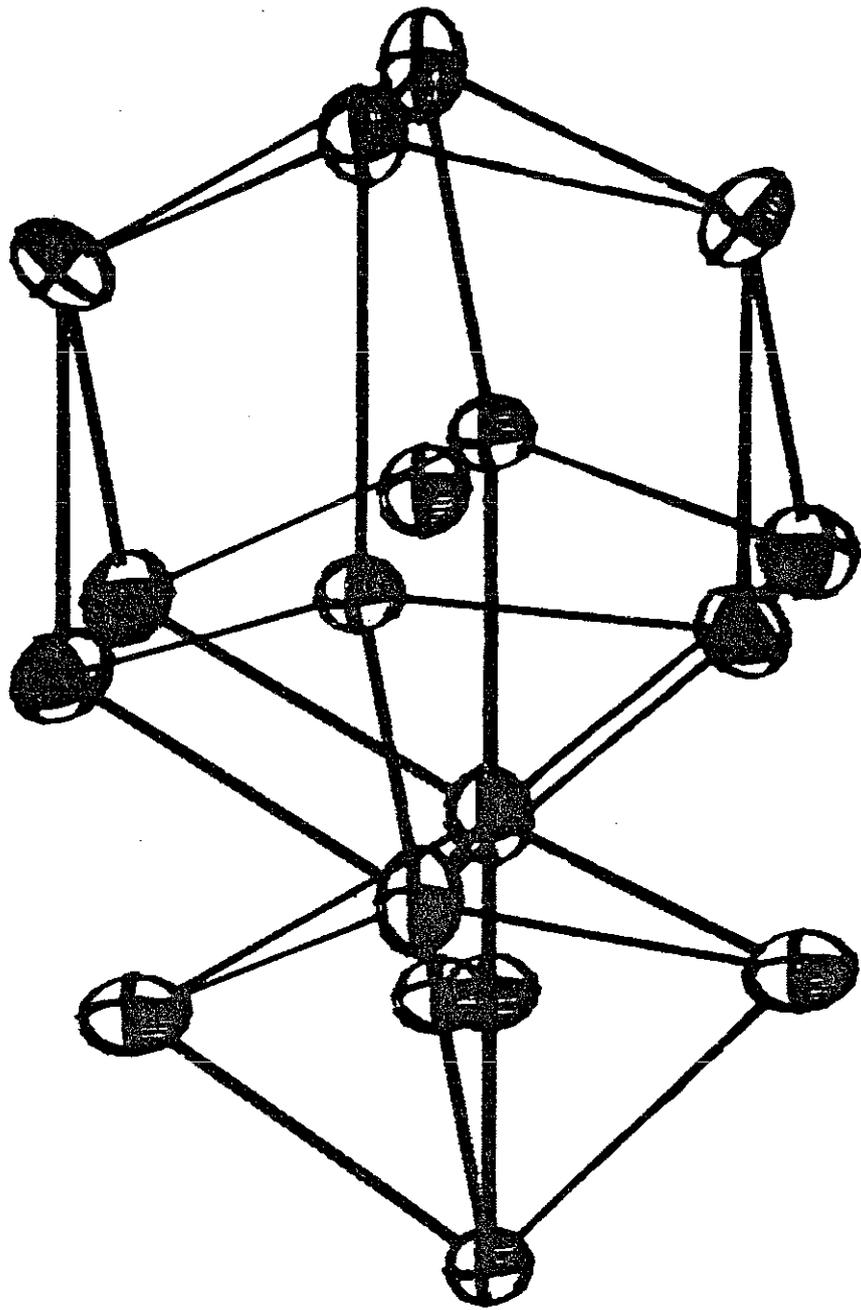


Figure II-4 : Ellipsoïdes de vibration thermique dans les polyèdres des cations Ba et Fe²⁺

L'observation d'une forte vibration thermique des O3 dans ce plan (Tableau II-7 et figure II-4) est donc favorable au modèle du désordre dynamique pour le cation Fe²⁺.

La symétrie ponctuelle (mm) impose que les trois axes de l'ellipsoïde thermique des O3 suivent un repère orthogonal, avec un des trois axes dirigé vers le centre de la bipyramide.

Le choix de la direction selon laquelle l'atome aura des vibrations plus importantes se fera en tenant compte de la force de liaison avec ses voisins.

Comme nous pouvons l'observer dans la figure II-3, la force de liaison la plus importante pour ces oxygène est celle avec les cations Fe²⁺, par conséquent, il est logique que la vibration la plus importante de l'oxygène se produise perpendiculairement à cette direction (force de liaison plus faible).

Une confirmation de l'importance relative des liaisons de cet oxygène sera trouvée plus tard, lors du calcul des forces de liaison de Pauling.

Le calcul des synthèses de Fourier-différence peut donner des idées sur la validité des approximations effectuées au cours de l'affinement. La distinction entre différents modèles devient plus claire que la simple observation des facteurs de confiance, surtout quand le poids du changement introduit est petit par rapport au reste de la structure. Nous signalons quand même que la différence des facteurs de confiance obtenus pour le modèle 1 ($R = 0.018$ et $R_w = 0.025$) et le modèle 2 ($R = 0.016$ et $R_w = 0.021$) n'est pas négligeable, surtout quand on tient compte du fait que seulement un cation Fe par unité de formule Ba Fe₁₂ O₁₉ est présent dans le site bipyramidal (4e).

Les synthèses de Fourier-différence effectuées autour du site bipyramidal, à la suite des affinements selon les modèles 1 et 2, nous ont fourni quelques pics résiduels qui se trouvent toujours dans les positions (0,0,z). Nous répertorions dans le tableau II-8 l'intensité maximale et la position (par rapport au plan de la base) de ces pics.

Modèle 1 (a)		Modèle 2 (b)	
d (Å)	Densité Electronique (e ⁻ /Å ³)	d (Å)	Densité Electronique (e ⁻ /Å ³)
2.71	+ 0.48	2.71	+ 0.42
2.08	- 0.78	2.00	- 0.59
1.04	+ 1.07	0.00	+ 0.28
0.70	- 1.92		
0.35	+ 0.93		

(a) : R = 0.018 ; R_w = 0.025

(b) : R = 0.016 ; R_w = 0.021

Tableau II-8

Nous observons d'abord deux pics importants, l'un positif, l'autre négatif, de part et d'autre de O1 (d = 2.298 Å) qui sont présents dans les deux modèles.

La possibilité que ces deux pics correspondent à un défaut de sphéricité de la couche des électrons de valence dû à la liaison chimique, n'est pas considérée ; en effet, ils ne se trouvent pas tous deux sur la direction de la liaison avec les Fe voisins (Fig. II-2).

Le modèle d'approximation harmonique pour la vibration thermique des atomes n'est valable que dans le cas où l'atome se trouve sur un centre de symétrie, ce qui n'est pas le cas pour O1. Dans le cas donc, où cet atome aurait une vibration thermique importante (modèle 1 et modèle 2 avec désordre dynamique), il pourrait subir une vibration légèrement anharmonique qui aboutirait à des pics résiduels de signe contraire d'un côté et d'autre de l'axe de l'ellipsoïde.

Ce résultat donne un support à l'idée que l'ellipsoïde de vibration thermique de O1 correspond vraiment à un effet thermique, et non pas à un déplacement statique moyen dû au désordre statique de Fe2.

De plus, nous observons dans le modèle 1, trois pics très forts, de signes alternativement changés, qui n'existent pas dans le modèle 2.

Ce résultat montre très clairement que le modèle 1 ne s'ajuste pas à la réalité. Une vibration thermique harmonique d'amplitude 0.22 Å selon l'axe c pour Fe2 nous paraît tout à fait invraisemblable. Par contre l'hypothèse d'une distribution statistique du cation Fe2 dans deux positions (0,0,z) écartées de 0.170 Å par rapport au plan $z = 0.25$ est beaucoup plus adaptée à nos observations.

Les distances interatomiques trouvées (Tableau II-6), montrent que la bipyramide se trouve fortement aplatie : les distances oxygène-oxygène dans la base sont beaucoup plus grandes que celles reliant le sommet à la base (3.220 Å et 2.955 Å). Cette déformation si importante des deux tétraèdres configurant la bipyramide est produite par la diffusion subie par le cation Fe2 à travers la face commune de ces tétraèdres. Les oxygène de la base s'écartent de façon que l'ouverture laissée au cation Fe2 lors de la diffusion soit raisonnable, d'après le rayon ionique de Fe^{3+} ($r_{IV} = 0.49 \text{ \AA}$) - (20). Par exemple, la plus petite distance Fe-O pendant la diffusion (1.859 Å) est comparable à la distance interatomique observée dans les tétraèdres des grenats ($d = 1.865 \text{ \AA}$) (28) ou les tétraèdres de la brownmillerite $\text{Ca}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$ ($d = 1.844 \text{ \AA}$) (29).

Cet élargissement de la base de la bipyramide explique en même temps le raccourcissement de la face commune des octaèdres voisins dont nous avons parlé auparavant.

Toutes ces déformations des polyèdres du bloc R ne pourraient pas être expliquées si l'on avait un désordre statique du cation Fe₂.

Avant de finir notre discussion à propos du positionnement du cation Fe₂, une remarque s'impose. Nous pensons qu'en réalité la position trouvée pour ce cation lors de l'affinement selon le modèle 2 n'a pas de vraie signification à cause de la forte corrélation existant entre le paramètre z et le facteur de température β_{33} qui, lui, est contraint à toute une série de limitations, comme l'effet de la liaison chimique et l'approximation harmonique pour les vibrations thermiques. Dans ce sens, il nous paraîtrait plus raisonnable que le cation Fe₂ se trouve approximativement au centre des tétraèdres (déplacement de 0.39 Å par rapport au plan de base), et non à seulement 0.17 Å du plan $z = 0.25$. D'ailleurs, c'est précisément ce résultat que nous trouvons dans la structure R, étudiée par diffraction de neutrons, comme nous le présentons dans le chapitre 3 de ce mémoire.

Pour déterminer correctement la position de cet atome, une étude de la structure cristallographique de Ba Fe₁₂ O₁₉ par diffraction de neutrons sera effectuée prochainement.

Le modèle de désordre dynamique du cation Fe₂ prévoit l'existence d'une transition de phase à basse température vers un désordre statique. Pour mettre en évidence cette transition de phase, des expériences supplémentaires seront faites : une étude dilatométrique et de la chaleur spécifique de Ba Fe₁₂ O₁₉ à basses températures devrait nous signaler sans ambiguïté le point où se produit la transition désordre dynamique - ordre ou désordre statique. Une étude de la polarisation électrique et de la constante diélectrique en fonction de la température devra nous signaler si cette transition présente un ordre coopératif (ferroélectrique ou antiferroélectrique) ou tout simplement un désordre local statique.

C) Polyèdres de coordination du bloc S

Les autres cations présents dans la structure, Fe1, Fe3 et Fe5, sont ceux qui appartiennent au bloc spinelle. En première approximation, ils ont la même configuration que dans les oxydes spinelles, où on trouve une couche avec trois octaèdres et une couche avec deux tétraèdres et un octaèdre, empilées alternativement (figure II-6).

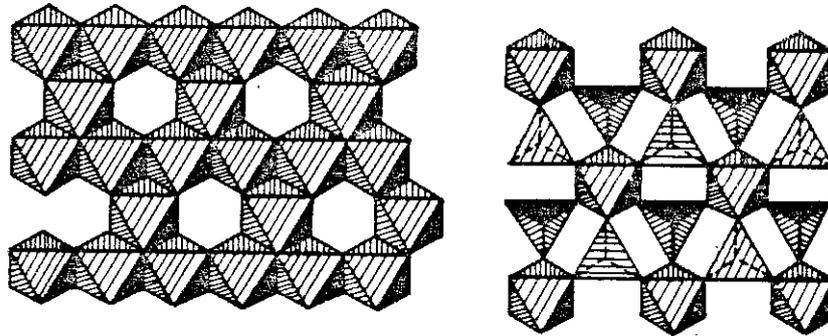


Figure II-6 : Les deux couches de polyèdres caractéristiques de la structure spinelle.

En fait, les octaèdres 12k (couche 1) sont légèrement déformés, avec un écart des distances par rapport à la moyenne de $\sigma = 0.08 \text{ \AA}$, où

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n [d_i^2 - \bar{d}^2]}{n} \right]^{1/2}$$

Ces octaèdres partagent entre eux 4 arêtes, une autre arête avec les octaèdres 2a de la couche voisine, et une arête avec le polyèdre du Ba (figures II-2 et II-7).

Les distances entre les oxygène des arêtes communes ont été raccourcies, en accord avec la troisième règle de Pauling (23).

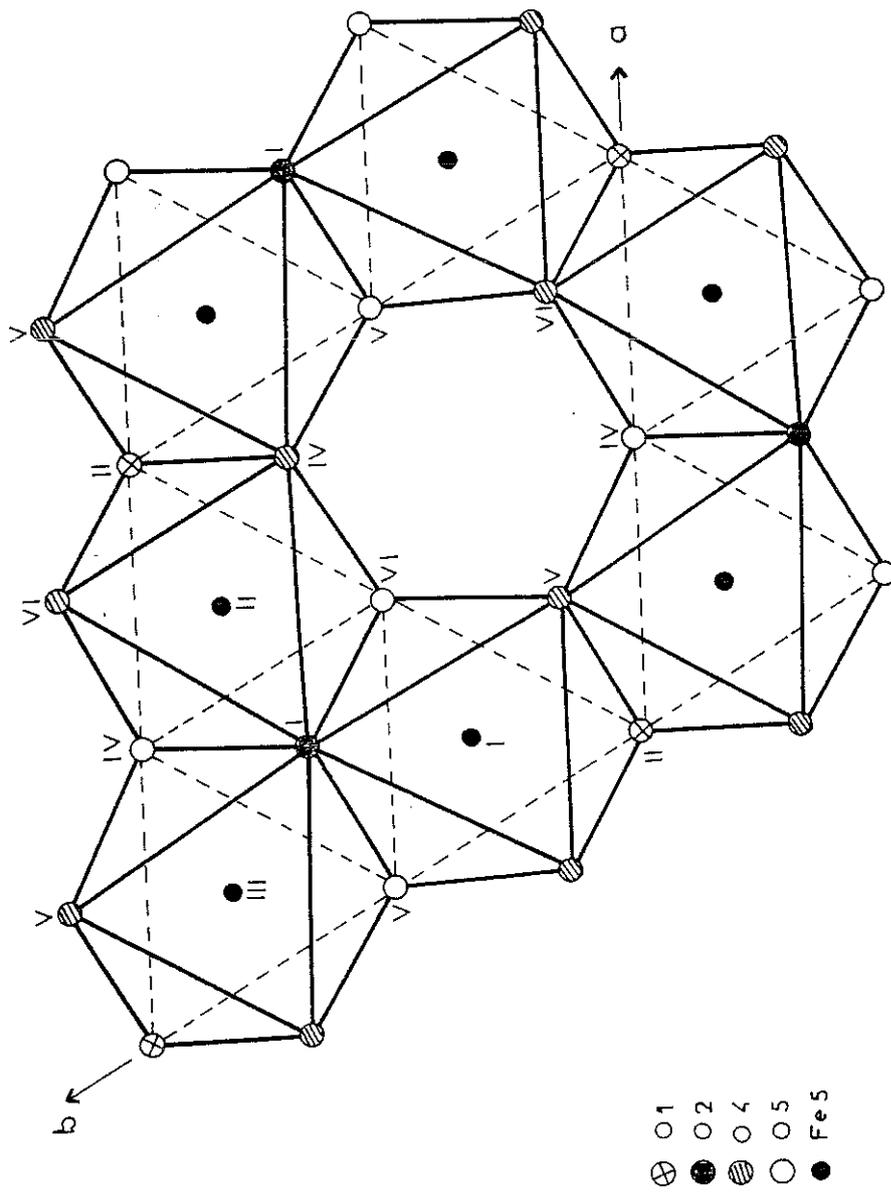


Figure II-7 : Enchaînement des octaèdres des cations Fe12k

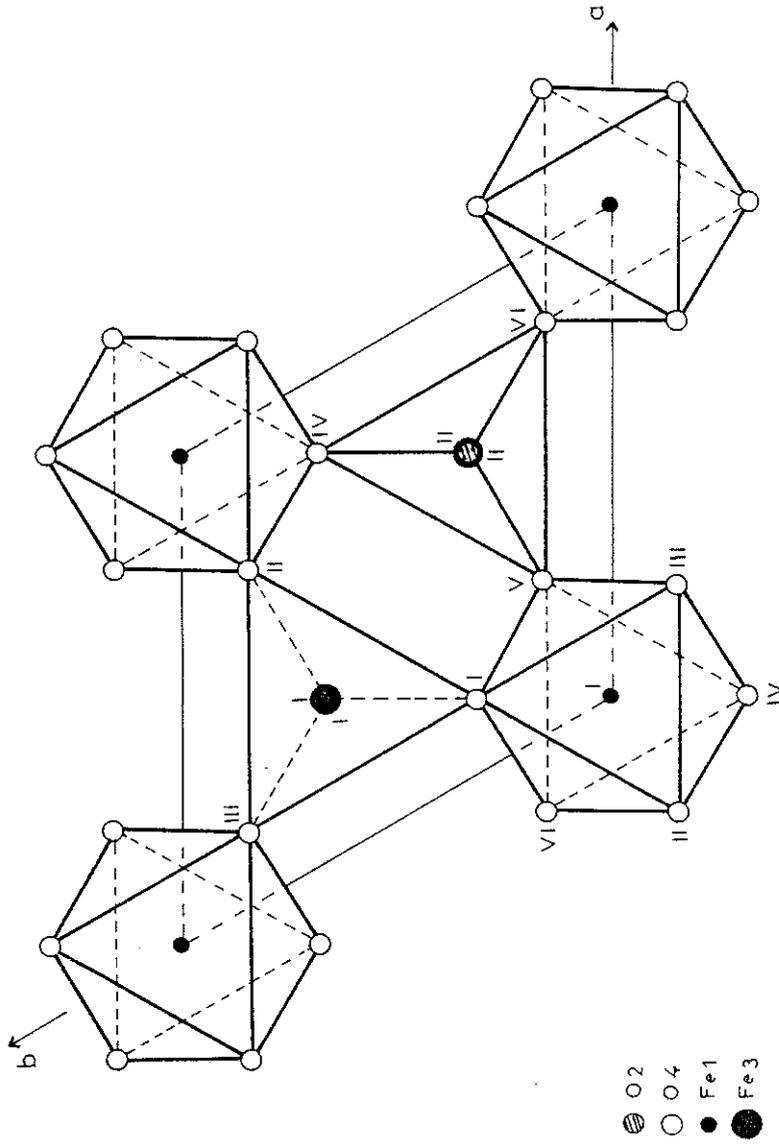


Figure II-8 : Enchaînement des octaèdres Fe1 (2a) et des tétraèdres Fe3 (4F_{IV})

Quant aux cations Fe1 (2a) et Fe3 (4f_{IV}) (couche 2), ils présentent des distances interatomiques tout à fait semblables à celles de la structure spinelle (figure II-8).

D) Calcul des forces de liaison de Pauling

Dans le but de vérifier la neutralité de charge dans la structure de Ba Fe₁₂ O₁₉, nous avons calculé la valence des cations et anions à partir des relations empiriques qui relient les forces de liaison cation-anion avec les distances interatomiques.

Pauling (23) a défini la force de liaison (S_i) cation-oxygène comme la valence du cation (Z_i) divisée par sa coordinence (v_i), de telle sorte que la somme des forces de liaison d'un anion devrait être égale à la valeur absolue de sa valence (V_a = ∑_i S_i = ∑_i $\frac{Z_i}{v_i}$). Cette règle ne se vérifie qu'approximativement, des écarts considérables peuvent exister entre la valence calculée et la valence réelle de l'anion.

Brown (30) et Zachariassen (31) ont établi des règles empiriques qui relient la force de liaison (au sens de Pauling) avec la distance interatomique.

Brown propose une loi du type :

$$S = \left(\frac{d}{R_1} \right)^{-N} \quad \text{où } R_1 \text{ et } N \text{ sont des constantes caractéristiques des cations.}$$

Zachariassen par contre propose une dépendance selon :

$$d = D(1 - A \ln S) \quad \text{où } S = \exp \left[\frac{1}{A} \left(1 - \frac{d}{D} \right) \right], \quad \text{où } D \text{ et } A \text{ sont des constantes caractéristiques de chaque élément.}$$

Après le calcul des forces de liaison, la valence d'un cation entouré de n oxygène est $V_c = \sum_{i=1}^n S_i$ et la valence d'un oxygène avec m cations est $V_a = \sum_{j=1}^m S_j$.

La différence qualitative plus importante entre les approches de Brown et Zachariassen, est que la dernière donne des relations valables pour des éléments, et non pas pour des cations déterminés.

Etant donné que les résultats publiés par Zachariassen n'incluent pas les cations Ba et Fe, nous avons utilisé la relation proposée par Brown.

Les valeurs des constantes utilisées sont :

$$\begin{array}{l} \text{Ba}^{2+} : \quad R_1 = 2.297 \text{ \AA} \quad ; \quad N = 7.0 \\ \text{Fe}^{3+} : \quad R_1 = 1.780 \text{ \AA} \quad ; \quad N = 5.7 \end{array}$$

Les résultats détaillés des calculs, ainsi que les erreurs obtenues en minimisant et maximisant les forces de liaison selon les écarts trouvés dans les distances, se trouvent dans le tableau II-9.

Nous observons dans ce tableau, que les équilibres électrostatiques sont assez bien conservés, quoique quelques anomalies sont observées.

En particulier, pour le cation Ba, la valence calculée est supérieure de 16 % à la valence théorique. Nous pensons que cette augmentation de la valence théorique pourrait avoir pour origine l'importance de la répulsion électrostatique avec les cations des polyèdres environnant Fe5(12k), Fe4(4fy₁) et Fe2(4e), qui impose de cette façon un raccourcissement des distances Ba-O.

D'autre part, le cation Fe2 et l'anion O1 présentent des écarts de l'ordre de 7% avec la valeur théorique. L'explication de cet écart pourrait se trouver dans l'inexactitude de la position d'équilibre déterminée pour ce cation.

Avec cette idée, nous avons calculé aussi les charges électriques qu'auraient le cation Fe2 et les anions O1 et O3, dans le cas où ce cation se trouverait au centre des tétraèdres configurant la bipyramide. Nous observons dans le tableau II-9 que, effectivement, les charges électriques semblent être un peu mieux compensées.

$S_{ij} = S_{ji}$	OX1	OX2	OX3	OX4	OX5	Charge électrique
Ba			0.174 (x6) (x2)		0.211 (x6) (x1)	2.31 (1)
Fe1				0.515 (x6) (x1)		3.09 (2)
Fe2	0.362 (x1) (x1/2) 0.155 (x1) (x1/2)		0.762 (x3) (x1)			2.80 (2) (2.85) (a)
Fe3		0.702 (x1) (x1)		0.702 (x3) (x1)		2.81 (2)
Fe4			0.420 (x3) (x2)		0.563 (x3) (x1)	2.95 (2)
Fe5	0.537 (x1) (x3)	0.398 (x1) (x3)		0.375 (x2) (x2)	0.627 (x2) (x2)	2.94 (2)
Charge électrique	1.87 (1) (2.00) (a)	1.90 (2)	1.95 (1) (1.88) (a)	1.97 (2)	2.03 (2)	

Tableau II-9 : Forces de liaison et charges électriques des cations et anions dans

Ba Fe₁₂ O₁₉.

(a) : charge calculée si le cation Fe2 se trouvait au centre des tétraèdres de la bipyramide.

V - CONCLUSION

Nous avons synthétisé des monocristaux de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ par la méthode du flux.

Nous avons entrepris une étude précise de la structure cristallo-graphique de la magnétoplombite $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles aux rayons X, à la température ambiante.

Les résultats de notre affinement précisent le modèle structural proposé par Townes (2), et nous permettent de discuter les deux modèles possibles quant à la localisation du cation Fe^{2+} dans le site bipyramidal.

Dans le modèle 1, ce cation se trouve au centre de la bipyramide, avec un paramètre thermique très important selon l'axe c.

Le modèle 2 propose que le cation est déplacé par rapport au plan de la base de la bipyramide, et soit il présente un désordre statique et statique parmi les deux positions équivalentes, soit il présente un phénomène de diffusion rapide entre ces deux positions (désordre dynamique).

Les trois possibilités sont discutées à partir des résultats, en tenant compte de :

- i/ La vibration thermique des oxygènes
- ii/ La densité électronique résiduelle obtenue avec des synthèses de Fourier-différence.
- iii/ Des considérations cristallographiques ou géométriques.

Nous donnons ci-après un tableau récapitulatif de ces différentes discussions, qui nous fait conclure que le cation Fe^{2+} présente un phénomène de diffusion rapide entre les deux positions pseudotétraédriques (4e) (désordre dynamique), en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer (3).

Modèle 1		<ul style="list-style-type: none">- cohérent avec la forte vibration thermique des O1 ;- incohérent avec l'amplitude des vibrations thermique des O3 ;- facteurs de confiance moins bons que le modèle 2 ;- cohérent avec une possible anharmonicité des O1 ;- donne des pics résiduels trop importants dans la synthèse de Fourier-différence.
Modèle 2	Désordre statique	<ul style="list-style-type: none">- cohérent avec une forte pseudovibration thermique des O1 ;- incohérent avec l'orientation des ellipsoïdes de vibration des O3 ;- incohérent avec une possible anharmonicité des O1 ;- la synthèse de Fourier-différence ne donne pas des pics importants ;- incohérent avec la distorsion des tétraèdres configurant la bipyramide.
	Désordre dynamique	<ul style="list-style-type: none">- cohérent avec une forte vibration thermique des O1 ;- cohérent avec l'amplitude et l'orientation des ellipsoïdes de vibration thermique des O3 ;- cohérent avec une possible anharmonicité des O1 ;- la synthèse de Fourier-différence ne donne pas des pics importants ;- cohérent avec la distorsion des tétraèdres configurant la bipyramide.

Un calcul des forces de liaison, au sens de Pauling, semble montrer que la position déduite pour le cation Fe₂, lors de l'affinement selon le modèle 2, pourrait être fortement modifiée, en accord avec le fait que le paramètre z était fortement corrélé avec le paramètre de température β_{33} pendant l'affinement de la structure.

La détermination correcte de la position du cation Fe₂ devra être faite à partir d'une étude de Ba Fe₁₂ O₁₉ par diffraction des neutrons.

Nous prévoyons l'existence d'une transition de phase à basse température qui sera caractérisée prochainement à partir d'expériences de dilatométrie, chaleur spécifique, mesures de la constante diélectrique et diffusion inélastique des neutrons.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - V. Adelsköld
Ark. Kem. Mineralog. Geol. Ser. A 12, No 29, 1 (1938)
- (2) - W.D. Townes, J.H. Fang, A.J. Perrotta
Z. für Krist. 125, 437 (1967)
- (3) - J.G. Rensen, J.S. van Wieringen
Solid State Comm. 7, 1139 (1969)
- J.G. Rensen, J.A. Schulker, J.S. van Wieringen
J. de Physique C1, 924 (1971)
- E. Kreber, U. Gouser, A. Trautwein, F.E. Harris
J. Phys. Chem. Solids 36, 263 (1975)
- G.N. Belozerskii, Y.P. Khimich
Sov. Phys. Solid State 17, 871 (1975)
- Y.A. Mamalui, V.P. Romanov, K.M. Matsievskii
Sov. Phys. Solid State 21, 117 (1979)
- A.A. Bahgat, M.K. Fayek
Hyp. Int. 8, 249 (1980)
- (4) - V.I. Goldanskii, R. Herber
"Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press (1968)
- (5) - Y. Goto, T. Takada
J. Am. Ceram. Soc. 43, 150 (1960)
- H.J. Van Hook
J. Am. Ceram. Soc. 47, 579 (1964)

- (6) - L.H. Brixner
J. Am. Ceram. Soc. 81, 3841 (1959)
- (7) - R.J. Gambino, F.W. Leonhard
J. Am. Ceram. Soc. 44, 221 (1961)
- R.D. Savage, A. Tauber
J. Am. Ceram. Soc. 47, 13 (1964)
- (8) - J. Aidelberg, J. Flicstein, H. Schieber
J. Crystal Growth 21, 195 (1974)
- W. Tolksdorf
J. Crystal Growth 18, 57 (1973)
- (9) - A. Tauber, J.A. Kohn, R.O. Savage
J. Appl. Phys. 34, 1265 (1963)
- (10) - J.W. Nielsen
J. Appl. Phys. 31S, 51 (1960)
- J.W. Nielsen, E.F. Dearborn
J. Phys. Chem. Solids 5, 202 (1958)
- (11) - Système "Structural Determination Package"
B.A. Frenz Associates, Inc. College Station Texas
77840 - Euraf Nonius, DELFT Holland.
- (12) - R.W.G. Wyckoff
"Crystal Structures", vol. 3, p. 497, Wiley (1965)
- (13) - P.A. Doyle, P.S. Turner
Acta Cryst. A24, 380 (1968)
- (14) - D.T. Cromer, D. Liberman
J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970)

- (15) - LINEX
Programme adapté à partir du programme ORFLS,
Busing et Levy, (1962)
- (16) - M. Van Meersche, J. Feneau-Dupont
"Introduction à la cristallographie et à la chimie structurale"
Oyez Editeur (1976)
- (17) - P.J. Becker, P. Coppens
Acta Cryst. A30, 129 (1974)
- W.H. Zachariassen
Acta Cryst. 16, 1139 (1963)
- (18) - Système X-RAY
J.M. Stewart, X-RAY 1963 System, version June 1974,
Tech. Rep. TR-64-6N, 56-398, Computer Science Center,
Univ. of Maryland, College Park, Maryland (1964)
- (19) - International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. I,
Kynoch Press, Birmingham, England (1974)
- (20) - R.D. Shannon, C.T. Prewitt
Acta Cryst. B25, 925 (1969)
- R.D. Shannon
Acta Cryst. A32, 751 (1976)
- (21) - A.J. Lindog, C. Mattews, D.W. Goodwin
Acta Cryst. B31, 2940 (1975)
- (22) - A. Kahn, A.M. Lejus, M. Madsac, J. Théry, D. Vivier, J.C. Bernier
Communication personnelle.
- (23) - L. Pauling
"The nature of chemical bond", Cornell U.P. (1960)

- (24) - R.W.G. Wyckoff
"Crystal Structures", vol. 2, p 414, Wiley (1967)
- (25) - W.L. Roth, M. Anne, D. Tranqui
Rev. de Chimie Minérale, 17, 379 (1980)
- P. Aldebert
Thèse Université Paul Sabatier de Toulouse (1980)
- (26) - D. Tranqui, J.J. Capponi, J.C. Joubert, F.D. Shannon
J. Solid State Chem. 39, 219 (1981)
- (27) - R.L. Mössbauer
J. de Physique C6, 11 (1976)
- (28) - F. Euler, J.A. Bruce
Acta Cryst. 19, 971 (1965)
- (29) - A.A. Colville
Acta Cryst. B26, 1469 (1980)
- (30) - I.D. Brown, R.D. Shannon
Acta Cryst. A29, 266 (1973)
- I.D. Brown, K. Kun Wu
Acta Cryst. B32, 1957 (1976)
- (31) - W.H. Zachariassen
J. of The Less Common Metals 62, 1 (1978)

CHAPITRE 3

SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE
DE QUELQUES FERRITES HEXAGONAUX
DE TYPE R

CHAPITRE 3

SYNTHESE ET CARACTERISATION STRUCTURALE DE QUELQUES FERRITES HEXAGONAUX

DE TYPE R

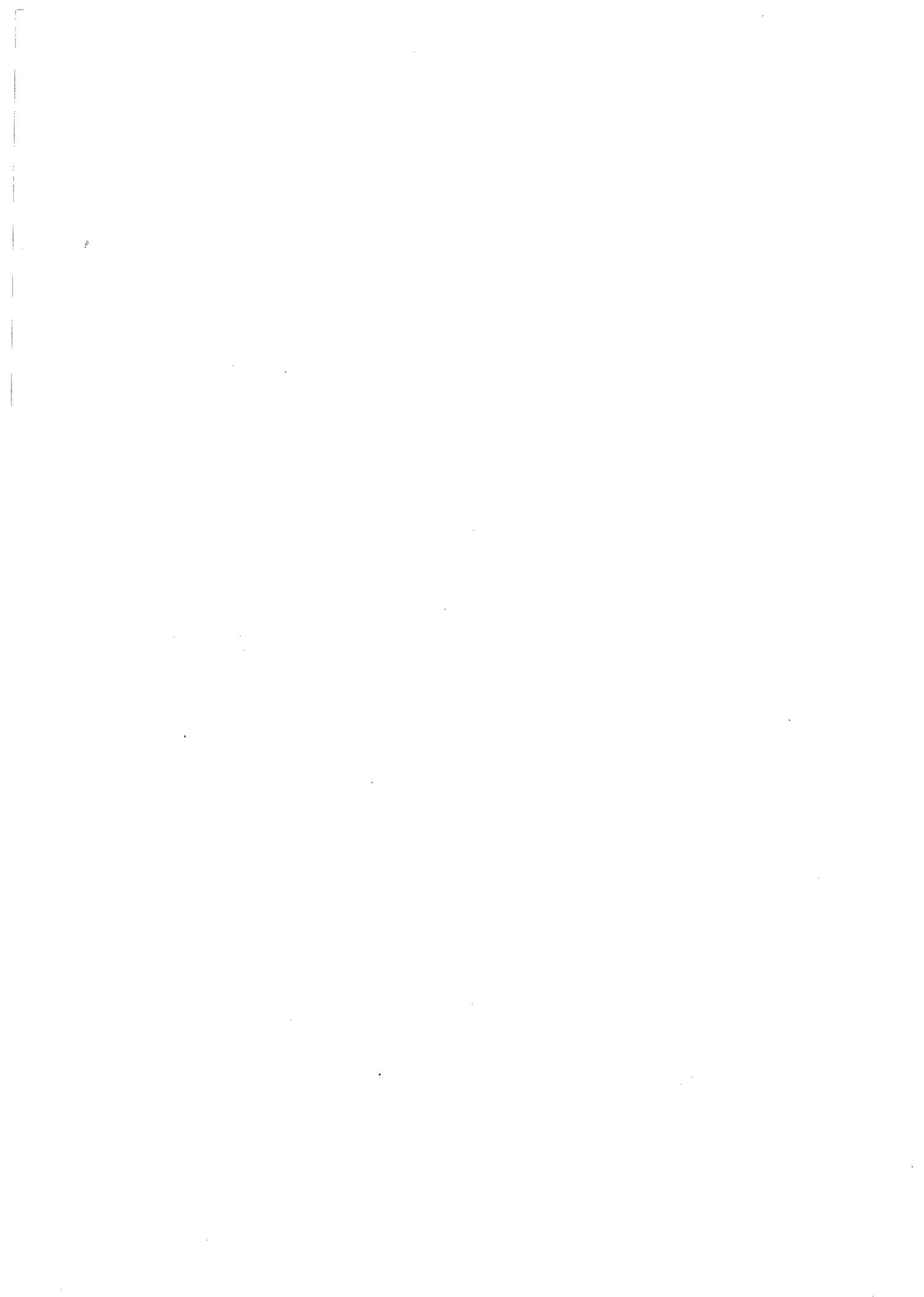
I - INTRODUCTION

La structure cristallographique de tous les ferrites hexagonaux appartenant au diagramme de phases ternaire $BaO - Fe_2O_3 - MeO$ peut être obtenue à partir de l'empilement des blocs R, S et T décrits antérieurement dans le Chapitre 1.

Les blocs R et S, de formules chimiques $(Ba^{2+}Fe_6^{3+}O_{11})^{2-}$ et $(Fe_6^{3+}O_8)^{2+}$ respectivement, ne sont pas électriquement neutres. C'est probablement pour cette raison qu'il s'empilent toujours ensemble, d'une façon alternative, comme dans la structure magnétoplombite qu'on peut décrire comme RSR^+S^+ , où le symbole (+) signifie que le bloc correspondant a été tourné de 180° autour de l'axe c.

Le bloc S peut être obtenu seul en compensant correctement les charges électriques avec des cations bivalents : il constitue l'élément structural de base de la structure spinelle avec symétrie cubique, qui a fait l'objet de nombreuses études.

Le bloc R isolé, par contre, n'a été synthétisé que récemment par Haberey et al. (1). Le composé synthétisé présente une symétrie hexagonale de paramètres de maille $a = 5.84 \text{ \AA}$ et $c = 13.6 \text{ \AA}$ (six couches d'oxygène, donc une séparation moyenne entre les couches de 2.27 \AA - composition chimique : $Ba^{2+}Fe_4^{3+}Ti_2^{4+}O_{11}$ - deux unités de formule par maille).



Le bloc T, de composition $(\text{Ba}_2^{2+} \text{Fe}_{14}^{3+} \text{O}_{16})^0$, est électriquement neutre, mais il n'a jamais été synthétisé isolé.

Etant donné que nous avons entrepris une étude systématique des propriétés physiques des hexaferrites, une meilleure connaissance de tous les blocs présents dans ces structures était désirable.

L'étude réalisée par Haberey et al. par diffraction des rayons X sur poudre lui a permis seulement d'obtenir une première approche de la structure cristallographique de ce composé, en montrant qu'il peut être décrit comme R^*R , avec six couches d'oxygène. Postérieurement, les auteurs ont essayé d'interpréter des mesures d'aimantation et d'effet Mössbauer effectuées sur ce composé (2) en fonction du modèle structural établi.

Nous remarquons aussi qu'un autre composé avec structure R a été synthétisé récemment par Cadée et al. (3) : il s'agit de $\text{Ba}^{2+} \text{Fe}_4^{3+} \text{Sn}_2^{4+} \text{O}_{11}$.

Nous avons donc décidé d'étudier les caractéristiques cristallographiques du composé $\text{Ba Fe}_4 \text{Ti}_2 \text{O}_{11}$. Des études visant à caractériser les propriétés magnétiques de ce composé sont en cours.

Une étude par spectroscopie Mössbauer en phase paramagnétique nous a permis de confirmer la distribution cationique que nous avons déduit par diffraction des neutrons, et d'étudier la symétrie locale des différents sites cristallographiques.

Nous avons réalisé aussi la synthèse d'un nouveau composé appartenant à cette structure : l'oxyde $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_2^{4+} \text{O}_{11}$.

II - ETUDE STRUCTURALE DE Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁

A - Synthèse de Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁

L'échantillon du composé Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁ a été obtenu sous forme de poudre à partir d'une réaction à l'état solide à 1290°C.

Haberey et al. (1) ont réalisé une étude détaillée de la formation de l'oxyde Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁ par ATD et ATG entre la température ambiante et 1400°C. Ils ont montré qu'il existe un pic endothermique pendant la montée en température à 1310°C, lié à la formation de la phase R.

Nous avons donc mélangé en proportion stoechiométrique CO₃Ba, Fe₂O₃ et TiO₂ (anatase) (1:2:2) dans un broyeur-mélangeur en agathe sous alcool pendant trois heures. Une fois desséché, le mélange a été placé dans un creuset en platine à 1290°C à l'air. Il a été fritté pendant quatre jours entrecoupés d'un minimum de deux broyages à l'aide d'un mortier à boule en agathe, et finalement, il a été trempé à l'air à partir de 1290 °C.

La définition de la température correcte dans le four nous est apparue comme assez critique. Dans le cas où la température est trop basse, des impuretés de Ba Fe₁₂ O₁₉ apparaissent, tandis que si la température est trop haute, d'autres phases magnétiques, que nous n'avons pas pu identifier, sont présentes dans le produit final. ?

Nous avons vérifié l'absence d'impuretés avec des clichés de longue exposition obtenus à l'aide d'une chambre à polarisation avec radiation monochromatisée (K α , Fe).
(clichés)

Nous avons réalisé quelques essais d'obtention de monocristaux de la phase R - Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁, par la méthode du flux. Au moment de la réalisation de l'expérience, nous n'avons connaissance d'aucune étude de cristallographie concernant le diagramme BaO - Fe₂O₃ - TiO₂. Postérieurement, une étude a été publiée (4) avec des résultats négatifs quant à l'obtention de la structure R.

Les conditions dans lesquelles ont été réalisées les expériences, ainsi que les résultats obtenus, sont répertoriés dans le tableau III-1. L'identification des cristaux obtenus a été faite soit à l'aide d'une chambre à polarisation sur poudres, soit avec une chambre de précession Buerger.

focalisation

Produits de départ	Traitement thermique	Phases obtenues
0.10 CO ₃ Ba : 0.4 Fe ₂ O ₃ : 0.23 TiO ₂ : 0.27 CO ₃ Na ₂	36 h, 1300 °C + 3°/heure Jusqu'à 1050 °C	BaTiO ₃ + BaFe ₁₂ O ₁₉
1 CO ₃ Ba : 2 Fe ₂ O ₃ : 2 TiO ₂ : 10 KBO ₂	36 h, 1300 °C + 3°/heure Jusqu'à 1050 °C	BaFe ₁₂ O ₁₉ (magnétique) + phase inconnue

Tableau III-1 : Différents essais d'obtention de monocristaux de Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁ par la méthode du flux.

Les paramètres de maille du produit polycristallin Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁ ont été déterminés à partir d'un cliché sur chambre à focalisation de 360 mm, de circonférence associée à un monochromateur à cristal courbe, fonctionnant à la longueur d'onde FeK_α, avec du Si comme étalon interne.

Le cliché a été indexé dans une maille hexagonale et les paramètres ont été affinés avec le programme des moindres carrés AFFMA. Les paramètres de maille obtenus sont a = 5.843(1) Å, c = 13.608(2) Å en bon accord avec ceux déterminés par Haberey et al. (1). Les données du diagramme de poudre sont présentées dans le tableau III-2.

h k l	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{cal.}	h k l	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{cal.}
0 0 2	-	-	6.804	1 0 7	f	1.814	1.815
1 0 0	-	-	5.062	1 1 6	M	1.791	1.792
1 0 1	f	4.757	4.744	2 1 3	f	1.762	1.763
1 0 2	-	-	4.061	0 0 8	M	1.701	1.701
0 0 4	F	3.408	3.402	2 0 6	TF	1.689	1.689
1 0 3	M	3.383	3.378	3 0 0	-	-	1.687
1 1 0	F	2.925	2.922	3 0 1	-	-	1.674
1 0 4	TF	2.825	2.824	2 1 4	TF	1.668	1.668
1 1 2	TF	2.686	2.686	3 0 2	-	-	1.688
2 0 0	M	2.532	2.531	1 0 8	-	-	1.612
2 0 1	M	2.489	2.488	3 0 3	-	-	1.581
1 0 5	M	2.396	2.397	2 1 5	f	1.566	1.565
2 0 2	TF	2.371	2.372	2 0 7	f	1.542	1.542
0 0 6	f	2.267	2.268	3 0 4	-	-	1.512
1 1 4	-	-	2.217	1 1 8	f	1.470	1.470
2 0 3	TF	2.210	2.210	2 1 6	-	-	1.462
1 0 6	M	2.069	2.070	2 2 0	TF	1.461	1.461
2 0 4	-	-	2.031	1 0 9	-	-	1.449
2 1 0	-	-	1.913	3 0 5	-	-	1.434
2 1 1	f	1.894	1.895	2 2 2	-	-	1.429
2 0 5	ff	1.854	1.853	2 0 8	f	1.412	1.412
2 1 2	-	-	1.842				

TF = très forte ; F = forte ; M = moyenne ; f = faible ; ff = très faible.

Tableau III-2 : Dépouillement du diffractogramme de poudres aux rayons X de Ba Fe₄ T₂ O₁₁.

*Sans du KF à t_h
haute température*

B - Etude de la structure cristallographique de Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁
par diffraction des neutrons sur poudre

Etant donné qu'il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux de la phase R - Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁, nous avons décidé d'affiner la structure cristallographique à partir de diagrammes de diffraction sur poudre.

Pour déterminer correctement la structure cristallographique de ce composé, il nous faut déterminer la valeur des six paramètres de position, et fixer la distribution cationique Fe - Ti parmi les trois sites cristallographiques accessibles à ces cations.

Le faible nombre d'électrons (4 e⁻), qui sépare le Fe du Ti nous empêche de déterminer avec précision la distribution cationique à partir de la diffraction des rayons X. Par contre, les longueurs de Fermi de ces deux éléments sont très différentes : $0.95 \cdot 10^{-12}$ et $-0.34 \cdot 10^{-12}$ cm (5) respectivement. Par conséquent, une étude par diffraction neutronique s'avère extrêmement utile afin d'atteindre ce but.

Nous avons donc enregistré un diagramme de diffraction neutronique à la température ambiante sur le diffractomètre D1B de l'Institut Laue Langevin. Le spectromètre est constitué d'un multidétecteur de 400 cellules distantes de 0.2° , couvrant un domaine angulaire $2\theta = 80^\circ$; positionné sur les guides de neutrons, il utilise un faisceau de neutrons thermiques dont le spectre est déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Après une réflexion (0 0 2) sur un monochromateur de graphite pyrolitique et une absorption relative en longueur d'onde ($\lambda/2$ et $\lambda/3$) par différents filtres de graphite, le faisceau sur l'échantillon est monochromatique ($\lambda = 2.522 \text{ \AA}$) avec un flux $\phi = 1.5 \cdot 10^6$ neutrons (cm²/s).

Nous avons exploré le domaine angulaire $\theta = 2 - 42^\circ$ dans lequel nous avons pu mesurer treize réflexions indépendantes correspondant à seize réflexions de Bragg.

Les intensités de ces réflexions ont été calculées selon la formule :

$$I_{\text{obs}} = N_T - N_{\text{bg}} \quad \text{où } N_T = \text{nombre de coups total du pic,}$$
$$N_{\text{bg}} = \text{nombre de coups du fond continu dans le même domaine angulaire que } N_T,$$

et elles ont été corrigées du facteur de Lorentz.

Le poids attribué à chacune de ces réflexions répond à l'équation :

$$w = \frac{1}{\sigma^2} \quad ; \quad \sigma = [\sigma_{\text{pk}}^2 + (0.02 I_{\text{obs}})^2]^{1/2} \cdot \frac{1}{L}$$

$$\text{où } \sigma_{\text{pk}} = (I_{\text{obs}} + N_{\text{bg}})^{1/2}$$

$$L = \text{facteur de Lorentz} = \frac{1}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta}$$

Un programme d'affinement par moindres carrés basé sur les intensités a été utilisé (6) avec les longueurs de Fermi suivantes (5) :

$$b(\text{Ba}) = 0.52 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b(\text{Fe}) = 0.95 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b(\text{Ti}) = -0.33 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b(\text{O}) = 0.58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

Dans les premiers stades de l'affinement, nous avons placé les atomes dans les positions idéales proposées par Haberey (1), selon le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Nous avons affiné les longueurs de Fermi des sites cationiques 2d, 4e et 6g. Nous nous sommes tout de suite aperçus que la valeur de la longueur de Fermi du site bipyramidal 2d restait fixée à la valeur du Fe ($0.95 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$), tandis que celles des sites 4e et 6g changeaient considérablement.

Dans la suite de nos affinements, nous avons donc fixé la longueur de Fermi du site 2d à $0.95 \cdot 10^{-12}$ cm, tandis que nous considérons les longueurs de Fermi des sites 4e(M₁) et 6g(M₂) comme des variables indépendantes à affiner.

Les facteurs de température isotropes attribués à chaque site pendant nos affinements correspondent à ceux que nous avons trouvés dans Ba Fe₁₂ O₁₉ lors de l'affinement aux rayons X (Tableau II-1).

Dans ces conditions, les facteurs de confiance obtenus étaient $R(F^2) = 0.098$ et $R_w(F^2) = 0.109$.

Tout de suite après, nous avons libéré le paramètre de température du cation Fe, qui a été affiné à $B = 4.5(1.8) \text{ \AA}^2$, avec $R(F^2) = 0.049$ et $R_w(F^2) = 0.076$.

Le résultat nous confirme immédiatement l'hypothèse faite par Townes (7) et nous-même (chapitre 2) dans Ba Fe₁₂ O₁₉ pour le cation bipyramidal, qui considère que ce cation peut subir un désordre dynamique ou statique entre les deux positions tétraédriques qui configurent la bipyramide. Dans ce but donc, nous avons placé cet atome dans le site 4f avec un facteur d'occupation 1/2.

Les paramètres de position et les longueurs de Fermi obtenus après l'affinement selon cette hypothèse se trouvent répertoriés dans le tableau III-3, les facteurs de confiance obtenus dans ce cas-là étant $R(F^2) = 0.022$ et $R_w(F^2) = 0.049$.

Enfin, nous avons libéré aussi le paramètre de température du cation Fe, qui s'est stabilisé à $B = 2.5(1.0) \text{ \AA}^2$. Les paramètres de position et les longueurs de Fermi n'ont pas changé dans la limite des déviations standards obtenues (Tableau III-3) et les facteurs de confiance étaient $R(F^2) = 0.048$ et $R_w(F^2) = 0.030$.

	Position	x	y	z	b.10 ¹² (cm)	B (Å ²) (a)	B (Å ²) (b)
Ba	2c	1/3	2/3	1/4	0.52	0.57	0.57
Fe	4f	1/3	2/3	0.778(3)	0.95	0.43	2.5 (1.0)
M1	4e	0	0	0.139(3)	0.37(1)	0.46	0.46
M2	6g	0.5	0	0	0.48(1)	0.47	0.47
O1	4f	1/3	2/3	0.582(2)	0.58	0.61	0.61
O2	6h	0.849(2)	1.698(4)	0.25	0.58	0.66	0.66
O3	12k	0.175(2)	0.350(4)	0.082(1)	0.58	0.68	0.68

Tableau III-3 : Positions finales, longueurs de Fermi et facteurs de température de Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁.

(a) : R(F²) = 0.022 ; R_w(F²) = 0.049

(b) : R(F²) = 0.048 ; R_w(F²) = 0.030

Dans le tableau III-4, nous comparons les intensités observées avec celles calculées lors des deux derniers affinements.

h	k	l	$P F^2 _{obs}$	$P F^2 _{cal}^{(a)}$	$P F^2 _{cal}^{(b)}$
0	0	2	2.8 (1)	2.8	2.8
1	0	0	1.1 (1)	1.1	1.1
1	0	1	28.3 (6)	27.4	27.4
1	0	2	15.0 (3)	14.6	14.8
0	0	4	5.4 (1)	5.6	5.5
1	0	3			
1	1	0	4.2 (1)	4.3	4.2
1	0	4	8.2 (2)	8.4	8.2
1	1	2	12.2 (2)	12.2	12.1
2	0	0	7.7 (2)	7.7	7.5
2	0	1	3.9 (1)	4.3	4.0
1	0	5	18.0 (4)	16.8	17.3
2	0	2			
0	0	6	30.5 (6)	27.9	30.0
1	1	4	14.66 (29)	14.63	15.62
2	0	3			

Tableau III-4 :

$$(a) : R(F^2) = 0.022 ; R_w(F^2) = 0.049$$

$$(b) : R(F^2) = 0.048 ; R_w(F^2) = 0.030$$

C - Discussion de la structure

Les distances interatomiques et les angles les plus importants ont été calculés avec leurs déviations standards, et sont reportés dans le tableau III-5.

Distances et angles importants

Ba(1) - Fe(11)	x 3 = 3.40 (1)	(3.406) (a)
Ba(1) - M1(1)	x 6 = 3.70 (2)	(3.673)
Ba(1) - M2(1)	x 6 = 3.797 (1)	(3.691)
M1(1) - M1(1V)	3.02 (6)	(2.768)
M1(1) - O2(1) - M1(1V)	89 (1)	(83.8)
M1(111) - O2(V1) - Fe(1)	147 (1)	(143.3)
M1(111) - O2(V1) - Fe(1V)	124 (1)	(132.9)
Fe(1V) - O1(1) - M2(V1)	123.5 (5)	(119.9)
M2(V1) - O1(11) - M2(1V)	92 (1)	
M2(V1) - O3(V111) - M2(1V)	94.5 (5)	

(a) : distances et angles dans Ba Fe₁₂ O₁₉

Ces valeurs ont été calculées à l'aide du programme BONDIA du système X-RAY (8). La numérotation en chiffres romains des différents atomes correspond à l'ordre avec lequel ils apparaissent dans les Tables Internationales de Cristallographie (5).

Le contenu des différents sites de la structure, et par la suite la distribution cationique entre les trois sous-réseaux de la structure peuvent être déterminés à partir des longueurs de Fermi moyennes de chaque site.

Le site 4f pseudo-tétraédrique contient seulement le cation Fe, le résultat était prévisible d'après la préférence bien connue du cation Ti^{4+} pour les environnements octaédriques.

Quant aux sites 4e(M_1) et 6g(M_2), en sachant que $b(Fe) = 0.95 \cdot 10^{-12}$ et $b(Ti) = - 0.33 \cdot 10^{-12}$ cm (5), nous pouvons déterminer avec une très bonne résolution son contenu, et par suite la distribution cationique.

La composition que nous déduisons pour le cation moyen M_1 est :

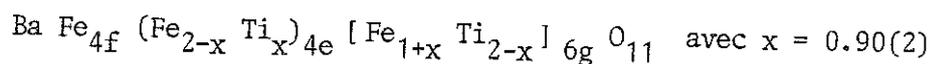
$$M_1 = \left(\begin{array}{cc} Fe^{3+} & Ti^{4+} \\ 0.55(1) & 0.45(1) \end{array} \right) = M_1^{3.45(7)+}$$

et pour le cation M_2 :

$$M_2 = \left(\begin{array}{cc} Fe^{3+} & Ti^{4+} \\ 0.63(1) & 0.37(1) \end{array} \right) = M_2^{3.37(7)+}$$

ce qui conduit à une composition : $Ba Fe_{3.99(4)}^{3+} Ti_{2.01(4)}^{4+} O_{11}$

ou encore, si nous spécifions la distribution cationique entre les différents sous-réseaux :



Nous signalons qu'une distribution au hasard des cations Fe et Ti parmi les sites 4e et 6g donnerait $x = 0.80$; nous concluons par conséquent que les cations Ti^{4+} ont une légère préférence pour les sites 4e.

Ce résultat indique que cette structure contredit la quatrième règle de Pauling qui dit exactement (9) :

"Dans un cristal contenant des cations différents, ceux avec une valence plus grande et une coordination plus petite tendent à ne pas partager des éléments du polyèdre entre eux".

L'explication de cette violation doit certainement se trouver à partir de considérations de type électrostatique. Dans ce but, des calculs de l'énergie électrostatique totale en fonction de x sont en cours de réalisation.

La représentation complète des polyèdres de coordination existant dans $Ba Fe_4 Ti_2 O_{11}$ se trouvent représentés dans la figure III-1, tandis que dans la figure III-2, nous représentons une section de la structure selon le plan (110) avec les éléments de symétrie correspondant au groupe $P6_3/mmc$. Les symboles utilisés pour chaque élément de symétrie sont ceux proposés dans les Tables Internationales (5).

L'observation des distances interatomiques (Tableau III-5) par rapport aux distances équivalentes dans $Ba Fe_{12} O_{19}$ (Chapitre 2) nous montre, comme résultat le plus remarquable, le changement important de la position du cation Fe.

Effectivement, le déplacement par rapport au plan miroir $z = 0.25$ est de 0.38 Å dans $Ba Fe_4 Ti_2 O_{11}$, contre 0.17 Å dans $Ba Fe_{12} O_{19}$. Ce déplacement fait que ce cation se trouve presque exactement au centre des tétraèdres (1.89 Å (x3) et 1.91 Å (x1)) qui configurent la bipyramide (figure III-2).

Nous remarquons que la forme de la bipyramide est presque la même que dans $Ba Fe_{12} O_{19}$, seulement elle a été légèrement réduite de taille : $d(O2-O2) = 3.20 \text{ \AA}$ (3.220 Å) et $d(O2-O1) = 2.94 \text{ \AA}$ (2.955 Å).

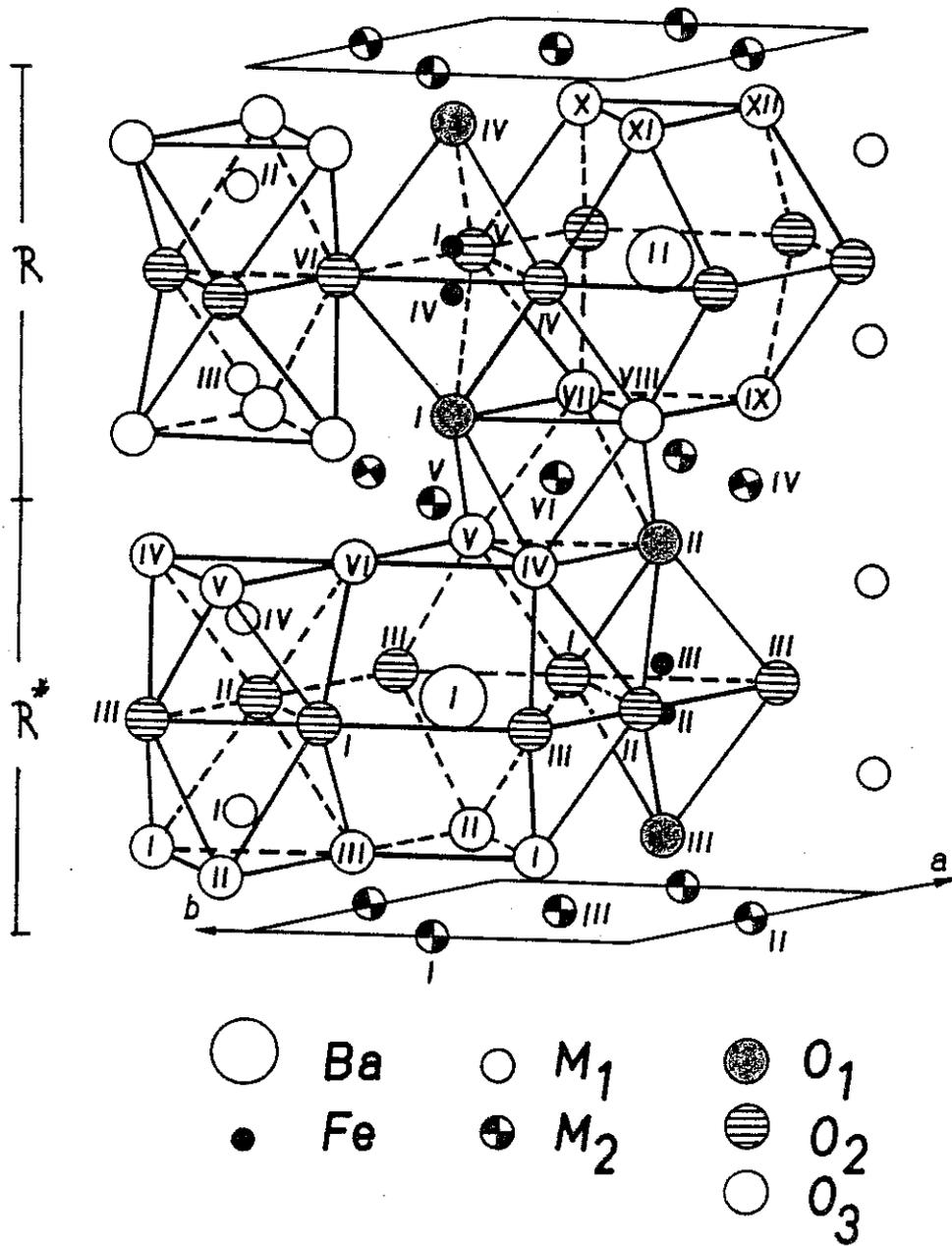


Figure III-1 : Structure cristallographique de $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$.
 (Dessin obtenu avec le programme ORTEP)

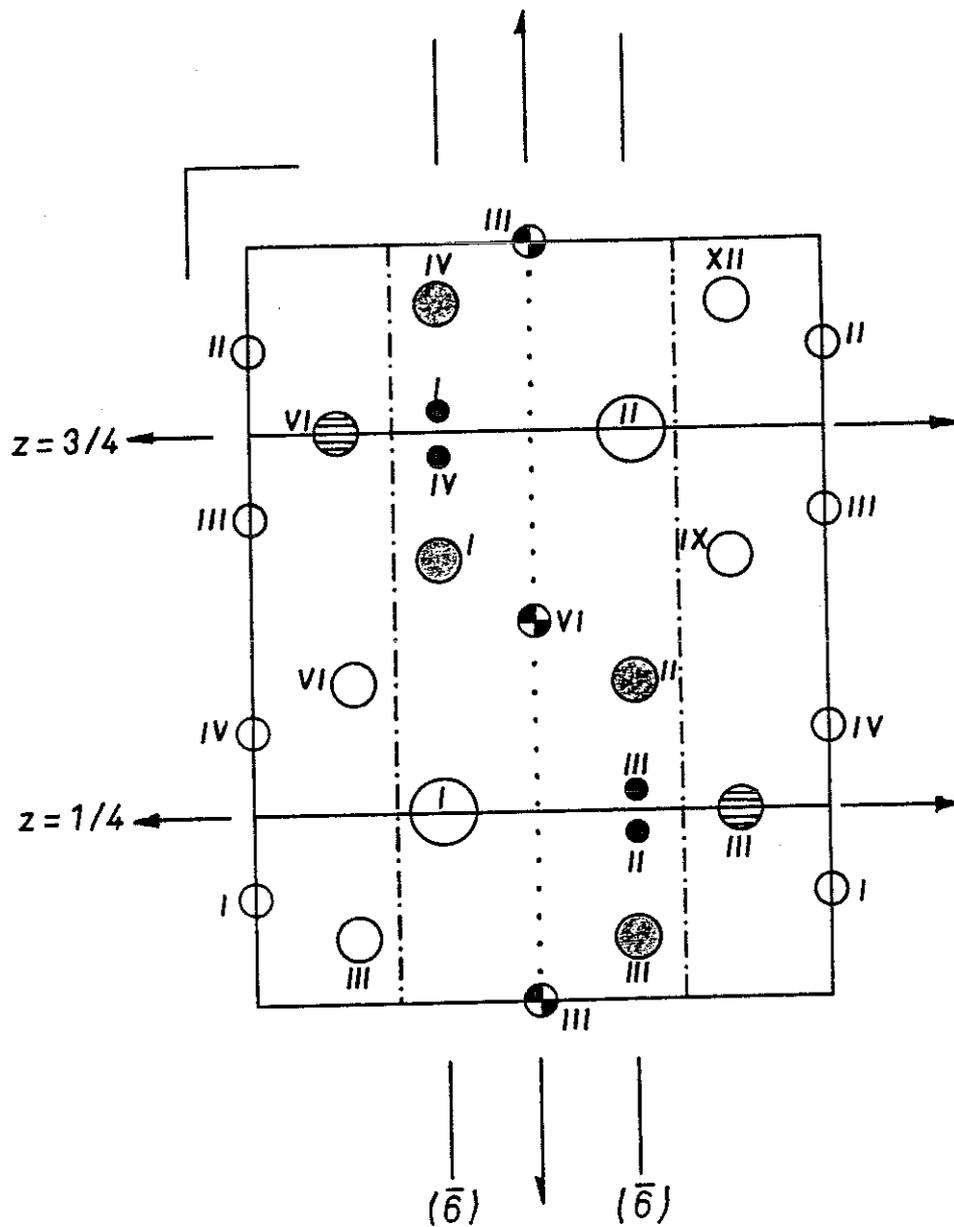


Figure III-2 : Section selon le plan (110) de la structure cristallographique de $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$. Les symboles représentant chaque atome sont les mêmes que dans la figure III-1.

A ce point-là, nous devons reprendre la discussion établie dans le chapitre 2, à propos des modèles possibles pour le positionnement du cation Fe dans le site bipyramidal.

D'abord, nous pensons que les grandes différences trouvées pour les facteurs $R(F^2)$ et $R_w(F^2)$, quand on place l'atome Fe dans le plan miroir $z = 0.25$ ou quand on le place en dehors de ce plan, montrent sans ambiguïté que cet atome se trouve écarté du plan.

La distinction entre un désordre dynamique ou statique pour ce cation est difficilement faite, à cause du faible nombre de réflexions mesurées, qui ne nous ont pas permis d'affiner les paramètres de température des oxygène environnants. Cependant, le cation Fe semble présenter un grand facteur de température (Tableau III-3), ce qui, comme nous l'avons remarqué dans le chapitre 2, peut être une indication de l'existence d'un phénomène de diffusion spatiale.

La grande différence obtenue pour le déplacement des cations Fe par rapport au plan $z = 0.25$, doit son origine, à notre avis, aux différences intrinsèques entre les deux techniques utilisées : la diffraction des rayons X et la diffraction des neutrons.

En effet, les photons X sont diffusés par les électrons atomiques et par conséquent, ils sont sensibles à la distribution spatiale produite par la liaison chimique. Par contre, les neutrons sont diffusés par le noyau atomique et en conséquence, ils sont insensibles à tous les effets de liaison chimique. C'est d'ailleurs cette différence qui est exploitée dans les études de distribution de densité de charge (10).

Cependant, une différence de 0.21 \AA entre les positions d'équilibre déterminées dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ par rayons X et dans $\text{Ba Fe}_4 \text{Ti}_2 \text{O}_{11}$ par les neutrons, même en tenant compte du fait qu'il s'agit de deux composés différents, nous paraît très grande par comparaison avec les différences que l'on observe couramment entre les deux techniques, par exemple environ 0.2 \AA pour H (10).

L'explication de cet effet doit certainement se trouver dans les caractéristiques très spéciales de cet atome, qui doit présenter une diffusion activée thermiquement entre deux positions distantes de 0.76 Å.

Nous pouvons donc considérer ce site comme ayant une coordination tétraédrique, étant donné que le cinquième oxygène se trouve très éloigné du cation (2.67 Å).

La compréhension de l'arrangement des polyèdres cationiques dans $\text{Ba Fe}_4 \text{Ti}_2 \text{O}_{11}$ peut être faite à partir de la comparaison avec leurs équivalents dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

Le motif qui déclenche toutes les différences entre ces deux structures se trouve dans la substitution de quelques cations Fe^{3+} par des cations Ti^{4+} dans les sites 4e et 6g.

En particulier, si l'on observe les distances cation-cation, on s'aperçoit que les distances Ba-M1, Ba-M2 et M1-M1 ont augmenté, tandis que la distance Ba-Fe est pratiquement la même. Immédiatement, il faut en conclure que l'augmentation de la charge moyenne dans les sites M1 et M2 impose, via une majeure répulsion électrostatique, un réarrangement complet des différents polyèdres.

D'abord, nous constatons que l'augmentation de la répulsion électrostatique $\text{M}_1^{3.45+} - \text{M}_1^{3.45+}$ impose un éloignement des deux cations (3.02 Å contre 2.768 dans Ba-M), et en même temps, une diminution de la distance O2 - O2 (2.65 Å contre 2.672 dans Ba-M), conformément à la troisième règle de Pauling (9), et une augmentation des distances entre les O3 (3.07 Å contre 2.982 dans Ba-M).

Ce déplacement supplémentaire déforme l'octaèdre, de façon que les deux types de distances M1-O sont très différentes (2.15 Å (x3) et 1.93 Å (x3)), et en conséquence, la distance interatomique moyenne augmente (2.04 Å contre 2.021 Å).

Le polyèdre du cation Ba subit en même temps quelques transformations. Nous constatons d'abord que l'hexagone irrégulier de la base garde les mêmes angles, en diminuant toutes les distances Ba-O et O-O dans ce plan.

En même temps, le polyèdre a été aplati (angle O3-O2-O3 = 107.9° contre 109.6° dans BaM), en diminuant les distances Ba-O3 (2.79 Å contre 2.868 dans BaM) et O3-O3 (2.78 Å contre 2.900 dans BaM).

Tous ces réarrangements des différentes figures de coordination doivent être interprétés à partir de l'augmentation de la répulsion électrostatique entre quelques cations.

Afin de vérifier que la distribution cationique et les distances interatomiques sont correctes, nous avons effectué un calcul des forces de liaison dans le sens défini par Pauling (9).

Brown et Zachariassen (11) ont développé les idées établies par Pauling, en tenant compte de la dépendance des forces de Pauling avec la distance interatomique.

Nous avons utilisé les expressions proposées par Brown pour Fe³⁺ et Ti⁴⁺ puisque ces cations n'avaient pas été étudiés par Zachariassen.

Les expressions utilisées sont :

$$S_{ij} = \left(\frac{R}{R_1}\right)^{-N}, \quad V_c^i = \sum_{j=1}^n S_{ij}, \quad V_a^j = \sum_{i=1}^n S_{ij}.$$

avec :

Fe ³⁺ :	R ₁ = 1.780	;	N = 5.7
Ti ⁴⁺ :	R ₁ = 1.806	;	N = 5.2
Ba ²⁺ :	R ₁ = 2.297	;	N = 7.0

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III-6, avec les erreurs obtenues en maximisant et minimisant les distances interatomiques déterminées.

S _{ij} (A - 0)	01	02	03	Charge effective	Charge théorique
Ba		0.182 (x6) (x2)	0.256 (x6) (x4)	2.63 (6)	2.00
Fe	0.669 (x1) (a) (x1/2) 0.099 (x1) (x1/2)	0.732 (x3) (x1)		2.96 (26)	3.00
M1 (0.55Fe + 0.45Ti)		0.341 (3 x 0.55) (2 x 0.55) 0.404 (3 x 0.45) (2 x 0.45)	0.631 (3 x 0.55) (x0.55) 0.708 (3 x 0.45) (x0.45)	3.11 (26)	3.45
M2 (0.63Fe + 0.37Ti)	0.486 (2 x 0.63) (3 x 0.63) 0.559 (2 x 0.37) (3 x 0.37)		0.530 (4 x 0.63) (2 x 0.63) 0.604 (4 x 0.37) (2 x 0.37)	3.26 (15)	3.37
Charge effective	1.93 (10)	1.83 (12)	2.04 (13)		

Tableau III-6 : Forces de liaison et charges électriques des cations et anions dans Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁.

(a) : le cation Fe est relié à deux anions O1, mais l'anion O1 est relié seulement à un cation Fe.

Nous constatons d'abord, comme anomalie plus remarquable, que la charge calculée pour le cation Ba est 2.63 (6).

Cette valeur anormalement grande trouve son origine dans le raccourcissement généralisé des distances Ba-O dont nous avons parlé auparavant.

Nous pouvons donc attribuer cette anomalie à l'importance de la répulsion électrostatique avec les cations de la deuxième sphère de coordination.

La charge calculée pour les autres cations correspond assez correctement à la charge théorique d'après la distribution cationique que nous avons déterminée. Nous trouvons une charge effective un peu plus petite uniquement pour le cation M1. Cet effet doit sans doute s'expliquer si l'on tient compte de l'importante distorsion de cet octaèdre ($\sigma = 0.11 \text{ \AA}$, $\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^n (d_i^2 - \bar{d}^2)}{n} \right]^{1/2}$) ce qui produit couramment une augmentation de la distance interatomique moyenne et par conséquent une diminution de la charge effective calculée (11).

Quant aux oxygènes, ils ont une charge effective assez correcte, l'anion O2 seulement se trouve faiblement compensé.

D - Etude par spectroscopie Mössbauer

Nous avons enregistré à la température ambiante un spectre Mössbauer d'un échantillon polycristallin de $\text{Ba Fe}_4 \text{ Ti}_2 \text{ O}_{11}$, à l'aide d'un spectromètre conventionnel travaillant avec le mode d'accélération constante.

La source utilisée était de 10 mCi de ^{57}Co diffusé dans Rh, et la vitesse a été calibrée en enregistrant un spectre de ^{57}Fe métallique.

Le spectre consiste en quatre Lorentziennes, il a été interprété comme deux doublets quadrupolaires correspondant à des ions Fe^{3+} , occupant des sites différents.

Dans la figure III-3, nous montrons le spectre obtenu, et dans le tableau III-7, nous présentons les paramètres hyperfins affinés.

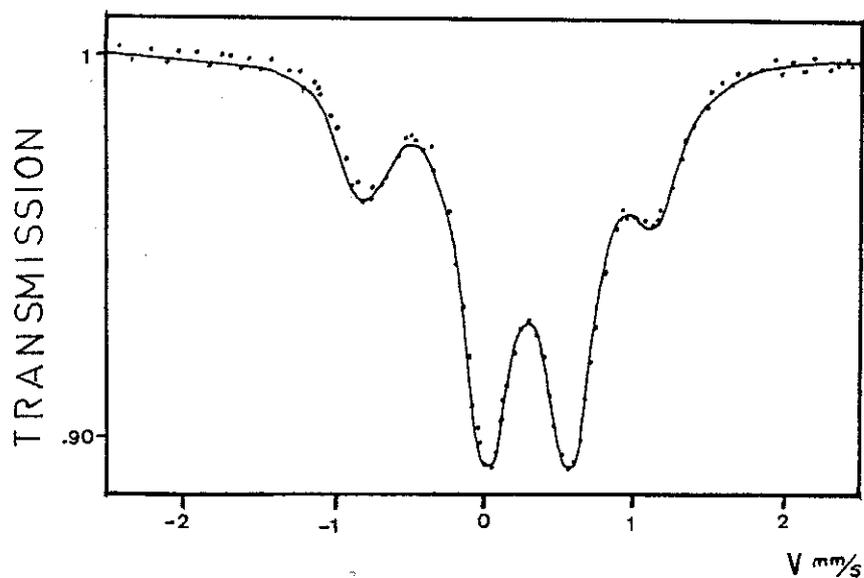


Figure III-3 : Spectre Mössbauer de $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ à la température ambiante.

Position	IS(mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)	I/I _T
4f	0.15 (2)	1.75 (2)	0.17 (1)	0.25 (1)
$\left. \begin{matrix} 6g \\ 4e \end{matrix} \right\}$	0.27 (1)	0.48 (1)	0.18 (1)	0.75 (3)

IS = Isomer shift I/I_T = Intensité relative
 ΔE_Q = dédoublement quadrupolaire
 $\Gamma/2$ = largeur à mi-hauteur.

Tableau III-7 : Paramètres hyperfins de Ba Fe₄ Ti₂ O₁₁ à la température ambiante.

L'attribution des deux doublets observés aux sites cristallographiques correspondants a été faite en tenant compte des déplacements isomériques (IS) et des dédoublements quadrupolaires E_Q :

$$E_Q = \frac{e Q q_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2}, \text{ où}$$

e = charge de l'électron,

Q = moment quadrupolaire électrique du noyau,

q_{zz} = composante principale du tenseur gradient de champ électrique,

η = paramètre d'assymétrie

$$\eta = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}}$$

De cette façon, le doublet intérieur a été attribué aux cations Fe^{3+} dans les sites octaédriques distordus 6g et 4e (12). La séparation entre ces deux sites n'a pas été possible à cause de la similarité de leurs spectres.

Le doublet externe correspond aux Fe^{3+} logés dans les sites pseudotétraédriques (4f).

Dans les hexaferrites, ce site à coordination cinq fournit un dédoublement quadropolaire exceptionnellement grand pour un ion Fe^{3+} ; en effet, étant donné que sa configuration électronique (^6S) a une symétrie sphérique, le gradient de champ électrique au niveau du noyau provient seulement du réseau.

La valeur obtenue (1.75 mm/s) est comparable à celle obtenue dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ (1.95 mm/s) (13). Cependant, le dédoublement quadropolaire est d'environ 10% plus petit que dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

Une étude du gradient de champ électrique par la méthode de Bertaut (14) est en cours ; elle devrait nous permettre d'expliquer l'origine de cette diminution.

La valeur du déplacement isomérique des cations Fe^{3+} dans le site pseudotétraédrique (4f) est plus petite que celle des Fe^{3+} dans les sites octaédriques, ce qui est cohérent avec la diminution des distances interatomiques Fe-O, laquelle produit une augmentation de la densité électronique 4s au niveau du noyau (15). Le déplacement isomérique des Fe^{3+} (4f) se trouve entre les deux valeurs caractéristiques des ions Fe^{3+} logés dans des sites octaédriques et tétraédriques d'oxygène.

Dans un spectre Mössbauer, le rapport des intensités des différents sous-spectres indique l'occupation relative de chaque site, si l'on suppose que la probabilité de l'effet Mössbauer (fraction d'absorption sans recul ou facteur Lamb-Mössbauer) est la même pour chaque site.

L'occupation que nous déduisons de l'affinement de notre spectre (Tableau III-7) est en très bon accord avec la distribution cationique que nous avons déterminée par diffraction neutronique.

Néanmoins, il est possible d'obtenir encore plus d'informations des intensités mesurées dans un spectre Mössbauer.

Quand on étudie un monocristal, le rapport d'intensité des deux pics d'un doublet quadrupolaire vaut :

$$A = \frac{I_{3/2} - I_{1/2}}{I_{1/2} - I_{3/2}} = \frac{1 + \cos^2\theta}{2/3 + \sin^2\theta} \quad [1]$$

où θ est l'angle entre la direction de propagation du rayonnement γ et l'axe principal du gradient de champ électrique. Dans un échantillon polycristallin, avec les cristallites orientés au hasard, on trouve d'après l'intégration de [1] sur toute la sphère $A = 1$. Cependant, ce rapport est modifié quand la probabilité de l'effet Mössbauer est anisotrope.

La probabilité de l'effet Mössbauer, dans l'approximation harmonique (16), est égale à :

$$f = \exp(-K^2 \langle X^2 \rangle) \quad (\text{équivalent du facteur Debye-Waller dans la diffraction des rayons X ou des neutrons}).$$

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} = 7.28 \text{ \AA}^{-1} \text{ pour la transition de } 14.4 \text{ KeV de } {}^{57}\text{Fe}.$$

$\langle X^2 \rangle$ = déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du rayonnement γ .

Nous trouvons donc que la probabilité de l'effet Mössbauer est anisotrope quand le déplacement quadratique moyen de l'atome résonnant est anisotrope.

Dans ce cas, le rapport des intensités des deux pics du doublet quadrupolaire, pour un échantillon polycristallin, sera différent de l'unité. C'est ce que l'on appelle l'effet Goldanskii-Karyagin (16). Le rapport est égal à :

$$A = \frac{I_{3/2} - 1/2}{I_{1/2} - 1/2} = \frac{\int_{-1}^1 f(\theta) (1 + \cos^2\theta) d(\cos\theta)}{\int_{-1}^1 f(\theta) (\frac{2}{3} + \sin^2\theta) d(\cos\theta)} \quad [2]$$

$$\text{où } f(\theta) = \exp(-K^2) \langle X_{\perp}^2 \rangle \exp(-N\cos^2\theta)$$

$$\text{et } N = K^2 (\langle X_{\parallel}^2 \rangle - \langle X_{\perp}^2 \rangle)$$

avec $\langle X_{\perp}^2 \rangle$ ($\langle X_{\parallel}^2 \rangle$) = déplacement quadratique moyen dans la direction perpendiculaire (parallèle) à l'axe principal du gradient de champ électrique.

Nous pouvons donc déduire de la mesure expérimentale du rapport d'intensités A le paramètre d'anisotropie du déplacement quadratique moyen N.

Nous avons donc effectué un nouvel affinement du spectre, sans aucune contrainte sur le rapport d'intensité des différents pics. Le résultat de cet affinement montre que les deux pics du doublet interne (sites octaédriques) ont la même intensité, tandis que pour les deux pics du doublet externe (site pseudotétraédrique 4f), le rapport d'intensité vaut $A = 0.88$ (9) ; cette valeur donne, d'après l'intégration de l'équation [2] : $N = 1.0$. Pour un cristal avec une température de Debye $\theta_D = 600$ K, on aurait (17) :

$$\langle X_{\parallel}^2 \rangle = 3.2 \langle X_{\perp}^2 \rangle$$

L'anisotropie de la vibration thermique du cation Fe dans le site bipyramidal de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ avait été déjà signalée dans (18), où l'on montre à partir de mesures sur des monocristaux que la probabilité de l'effet Mössbauer est fortement anisotrope à la température ambiante.

Cependant, pour pouvoir affirmer avec toute certitude que l'assymétrie que nous avons trouvée est due à l'anisotropie de la vibration thermique, et non pas à une possible orientation préférentielle (19), il nous faut étudier la dépendance de cette assymétrie avec l'orientation de l'échantillon par rapport à la direction de propagation du rayonnement γ , ainsi que sa dépendance avec la température. La réalisation de ces expériences devra nous permettre d'élucider les caractéristiques dynamiques de ce cation.

Nous pouvons donc conclure que notre étude par spectrométrie Mössbauer de $\text{Ba Fe}_4 \text{Ti}_2 \text{O}_{11}$ confirme d'abord la distribution cationique que nous avons déterminée par diffraction neutronique, et ensuite que l'environnement local du Fe dans le site pseudotétraédrique 4f est légèrement moins déformé que dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$. Finalement, cette étude suggère l'existence pour ce site d'un effet Goldanskii-Karyagin, ce qui confirmerait le modèle dynamique proposé pour l'ion Fe^{3+} occupant ce site.

III - ETUDE DE Ba Mn₂ Fe₄ O₁₁

A - Synthèse à très haute pression de Ba Mn₂ Fe₄ O₁₁

Nous avons synthétisé un nouveau composé appartenant à la structure R, de formule chimique Ba Fe₄³⁺ Mn₂⁴⁺ O₁₁. La technique utilisée est la réaction à l'état solide à très haute pression et haute température. L'appareillage utilisé est un montage de type belt pouvant atteindre 80 Kb et 1 300 °C, qui se trouve décrit en détail dans les thèses de J. CHENAVAS et J.J. CAPPONI (20).

L'utilisation de la haute pression lors de la synthèse des matériaux, en plus d'augmenter la cinétique chimique, a trois types de conséquences :

- i) La possibilité d'obtenir des phases "haute pression", qui n'existent pas dans des conditions normales de pression. Elles se distinguent par une augmentation de la coordination des atomes ou par un changement de l'empilement cationique ou anionique ; elles sont toujours accompagnées d'une augmentation de la densité.
- ii) La pression est un moyen d'augmenter le domaine de stabilité d'un composé avec des cations dans des états de valence élevée. De cette façon, on permet à la réaction chimique de se produire avant que les produits de départ se décomposent.
- iii) La haute pression permet d'étendre le champ d'action de la synthèse hydrothermale classique à haute pression et à haute température ; l'eau ou d'autres solvants sont utilisés comme des agents minéralisateurs et cristallisateurs, parce qu'ils deviennent des fluides supercritiques, de faible viscosité, et parce qu'ils agissent comme de puissants catalyseurs dans la synthèse de monocristaux.

Pour la synthèse de $\text{Ba Fe}_4^{3+} \text{Mn}_2^{4+} \text{O}_{11}$, il nous fallait maintenir l'état de valence 4+ du Mn. Etant donné que ce cation se réduit tout de suite lorsque l'on monte la température à l'air (fig. III-4), il nous a fallu faire appel aux techniques de synthèse à moyenne pression (synthèse hydrothermale) ou à haute pression.

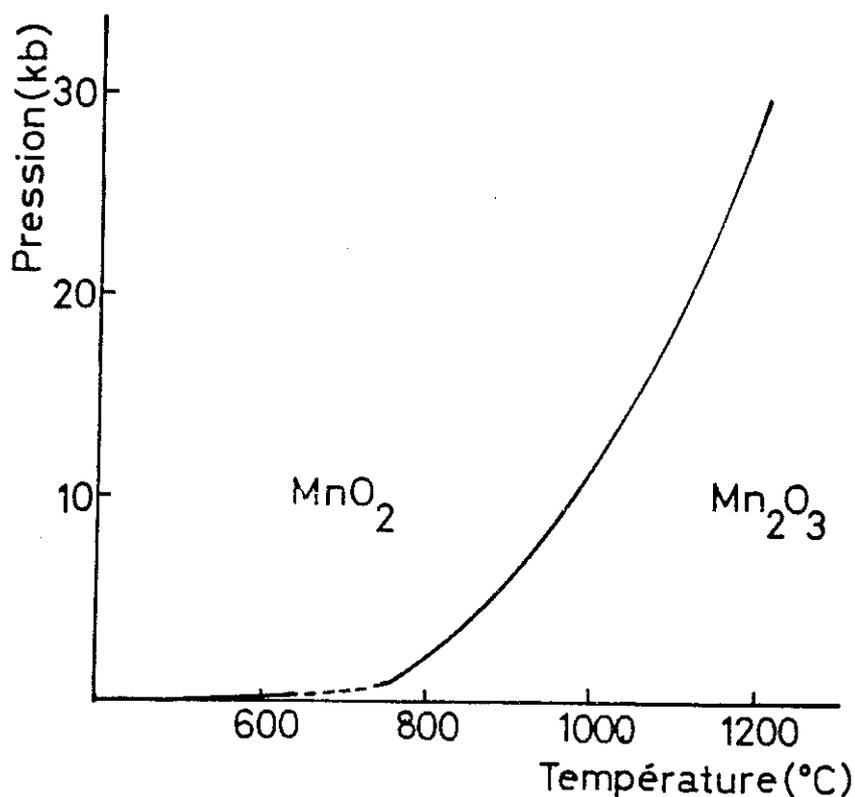
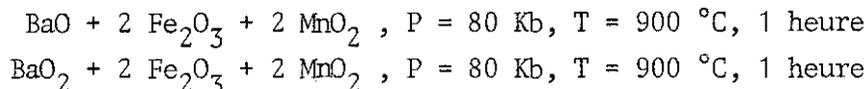


Figure III-4 : Courbe d'équilibre des cations $\text{Mn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{3+}$ dans le diagramme (P,T).

D'ailleurs, nous avons vérifié qu'un mélange stoechiométrique de $\text{CO}_3\text{Ba} : 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 : 2 \text{MnO}_2$ synthétisés à 800°C à l'air donnait comme produit final la phase M ($\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$) et l'oxyde Mn_2O_3 .

Nous avons aussi réalisé quelques expériences de synthèse hydrothermale à $P = 1 - 3 \text{ Kbar}$, dans des milieux acides ou basiques qui n'ont pas abouti à des résultats positifs.

Finalement, nous avons entrepris des essais à très haute pression et haute température, ils ont donné des résultats positifs. Les conditions de synthèse ont été :



Les meilleurs résultats ont été obtenus avec BaO_2 comme oxygénant dans les produits d'origine.

Le composé $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_{11}$ obtenu est magnétique à la température ambiante, et bien cristallisé.

Nous soulignons que parmi le produit final, il est toujours resté une faible impureté de Fe_2O_3 , qui d'ailleurs a pu être enlevée par tri magnétique sans trop de difficultés.

B - Caractérisation cristallographique

L'identification des phases obtenues a été faite à l'aide d'un cliché de rayons X sur chambre à focalisation de 360 mm de circonférence associée à un monochromateur à cristal courbe, fonctionnant à la longueur d'onde $\text{Fe K } \alpha_1$ ($\lambda = 1.93728 \text{ \AA}$).

La vérification de la pureté du produit final, après le tri magnétique, a été réalisée avec des clichés de longue exposition (24 h).

Pour déterminer les paramètres de maille, nous avons obtenu un cliché du produit avec du Si comme étalon interne.

Le cliché a été indexé dans le système hexagonal et les paramètres de maille obtenus sont :

$$a = 5.788(2) \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 13.445(9) \text{ \AA},$$

ce qui donne une séparation moyenne entre les couches d'oxygène et 2.24 Å. Le dépouillement du diffractogramme se trouve dans le tableau III-8.

*on va dans
dans Sn - R
le cas de
Coché*

Nous observons que les paramètres de maille ont été considérablement réduits par rapport à $\text{Ba Fe}_4 \text{ Ti}_2 \text{ O}_{11}$ (Ti - R) ($a = 5.8432 \text{ \AA}$, $c = 13.604 \text{ \AA}$) et $\text{Ba Fe}_4 \text{ Sn}_2 \text{ O}_{11}$ (Sn - R) ($a = 5.962 \text{ \AA}$, $c = 13.747 \text{ \AA}$), ce qui produit une structure plus compacte que celle que nous avons déterminée pour Ti - R (réduction d'environ 3% du volume de la maille). Par exemple, la distance moyenne entre deux couches d'oxygène passe de 2.29 Å dans Sn - R et 2.27 Å dans Ti - R à 2.24 Å dans Mn - R. Cette augmentation de la compacité est évidemment reliée à la diminution de la taille du cation Mn^{4+} par rapport à Ti^{4+} et Sn^{4+} : $r^{\text{VI}}(\text{Mn}^{4+}) = 0.53 \text{ \AA}$, $r^{\text{VI}}(\text{Ti}^{4+}) = 0.605 \text{ \AA}$, et $r^{\text{VI}}(\text{Sn}^{4+}) = 0.690 \text{ \AA}$ (22).

D'ailleurs, nous pensons que la pression appliquée lors de la synthèse de Mn - R (80 Kb) est une condition nécessaire pour la stabilité de ce composé. Effectivement, comme nous l'avons montré dans le paragraphe 3-II-B, les octaèdres 4e présentent une déformation très sévère ($\sigma = 0.11 \text{ \AA}$) et une distance interatomique moyenne assez importante ($d = 2.04 \text{ \AA}$), en conséquence, les octaèdres accepteront beaucoup plus facilement les cations tétravalents gros.

L'étude de la distribution cationique de cet oxyde et la caractérisation de ses propriétés magnétiques déterminées à l'aide de mesures par spectroscopie Mössbauer et d'aimantation sous fort champ, doivent être réalisées dans les prochains mois.

13.445 / 6
 14 / 2.24
 24

h	k	l	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{cal.}	h	k	l	I _{obs.}	d _{obs.}	d _{cal.}
0	0	2	-	-	6.723	2	0	5	-	-	1.833
1	0	0	-	-	5.013	2	1	2	-	-	1.824
1	0	1	f	4.680	4.697	1	0	7	-	-	1.794
1	0	2	-	-	4.018	1	1	6	-	-	1.772
0	0	4	M	3.351	3.361	2	1	3	-	-	1.745
1	0	3	f	3.330	3.341	0	0	8	f	1.681	1.681
1	1	0	F	2.891	2.894	3	0	0			1.671
1	0	4	TF	2.787	2.792	2	0	6	} F	1.669	1.671
1	1	2	TF	2.653	2.658	3	0	1	-	-	1.658
2	0	0	-	-	2.306	2	1	4	F	1.650	1.650
2	0	1	-	2.460	2.464	3	0	2	M	1.621	1.622
1	0	5	-	-	2.370	1	0	8	-	-	1.593
2	0	2	F	2.343	2.348	3	0	3	-	-	1.566
0	0	6	-	-	2.241	2	1	5	-	-	1.549
1	1	4	-	-	2.193	2	0	7	-	-	1.525
2	0	3	TF	2.184	2.188	3	0	4	-	-	1.496
1	0	6	-	-	2.046	1	1	8	-	-	1.453
2	0	4	-	-	2.009	2	2	0			1.447
2	1	0	-	-	1.895	2	1	6	} F	1.447	1.447
2	1	1	-	-	1.876						

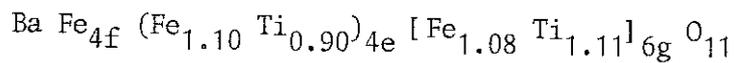
TF = très forte ; F = forte ; M = moyenne ; f = faible ; tf = très faible.

Tableau III-8 : Diffractogramme de poudres aux rayons X de Ba Fe₄ Mn₂ O₁₁.

IV - CONCLUSION

Nous avons étudié par diffraction de neutrons sur poudre la structure cristallographique du ferrite hexagonal avec structure de type R $Ba Fe_4 Ti_2 O_{11}$.

Cette étude par diffraction de neutrons nous a permis de déterminer la distribution cationique Fe - Ti parmi les trois sous-réseaux possibles :



Nous montrons que le site 4f peut être considéré comme tétraédrique, ce qui explique pourquoi les cations Ti^{4+} occupent seulement les octaèdres 4e et 6g.

L'importance du facteur de température du cation Fe dans le site 4f ($B = 2.5 \text{ \AA}^2$) pourrait être une indication de l'existence d'un phénomène de diffusion rapide entre les deux positions équivalentes 4f.

La distribution du cation Ti^{4+} se fait avec une légère préférence pour les sites octaédriques 4e qui présentent une face commune entre eux. Ce résultat est en contradiction avec la quatrième règle de Pauling. Pour expliquer ce résultat, nous sommes en train de faire des calculs de l'énergie électrostatique en fonction de la distribution cationique.

Nous avons montré que l'augmentation de la charge électrique moyenne dans les sites octaédriques 4e et 6g induit des distorsions importantes des différents polyèdres.

Une étude par spectroscopie Mössbauer dans la phase paramagnétique de $Ba Fe_4 Ti_2 O_{11}$ confirme la distribution cationique déduite par diffraction de neutrons, montre que l'environnement local du site pseudotétraédrique 4f est légèrement moins déformé que dans $Ba Fe_{12} O_{19}$, et suggère l'existence d'un effet Goldanskii-Keryagin qui confirmerait l'existence d'un phénomène

de diffusion rapide du cation Fe dans le site 4f.

Finalement, nous avons réussi à préparer un nouveau composé magnétique avec structure du type R, $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_{11}$, par la méthode de réaction à l'état solide sous très haute pression (80 Kb) et haute température (900 °C). Nous suggérons, à partir de raisonnements de type cristallographique, que cet oxyde est stable seulement dans des conditions de très haute pression.

La caractérisation magnétique des deux composés, Ti - R et Mn - R, doit se faire prochainement à partir de mesures magnétostatiques et de spectroscopie Mössbauer.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - F. Haberey, M. Velicescu
Acta Cryst. B 30, 1507 (1974)
- (2) - E. Kneller, M. Velicescu, F. Haberey
J. Magn. Magn. Mat. 7, 49 (1978)
- (3) - M.C. Cadée, D.J.W. Ijdo
J. Solid State Chem. 36, 314 (1981)
- (4) - M. Drofenic, L. Golic, D. Hanzel, V. Krasevec, A. Prodan,
M. Bakker, D. Kolar
J. Solid State Chem. 40, 47 (1981)
- (5) - International Tables for X-Ray Crystallography,
Kynoch Press, (1974)
- (6) - A Fortran Crystallographic Least squares refinement Program,
Argonne National Laboratory, Program Library (1968)
- (7) - W.D. Townes, J.H. Fang, A.J. Perrota,
Z. fur Krist. 125, 437 (1967)
- (8) - Système X-Ray
J.M. Stewart, S-Ray 1263 System, version June 1974,
Tech. Rep. TR-64-6N, 56-398 Computer Science Center,
Univ. of Maryland College Park, Maryland (1964)
- (9) - L. Pauling
"The nature of the chemical bond", Cornell U.P. (1960)

- (10) - P. Coppens
"Neutron diffraction" H. Dacs ed., Springer-Verlag (1978)
- (11) - I.D. Brown, R.D. Shannon
Acta Cryst. A29, 266 (1973)
- I.D. Brown, K. Kun Wu
Acta Cryst. B32, 1957 (1976)
- W.H. Zachariassen
J. of the Less Common Metals 62, 1 (1978)
- (12) - R. Jagannathan, K.N. Shrivastava
Hyp. Int. 7, 377 (1979)
- (13) - E. Kreber, U. Gonser, A. Trautwein, F.E. Harris
J. Phys. Chem. Solids 36, 263 (1975)
- (14) - E.F. Bertaut
J. Phys. Chem. Solids 39, 197 (1978)
- (15) - R. Reschka, A. Trautwein, J.P. Desclaux
J. Phys. Chem. Solids 38, 837 (1977)
- (16) - V.I. Goldanskii, R.H. Herber
"Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy"
Academic Press (1968)
- (17) - U. Gonser
"Mössbauer Spectroscopy", Springer-Verlag (1975)
- (18) - J.G. Rensen, J.S. Van Wieringen
Solid State Comm. 7, 1139 (1969)
- Y.A. Mamalui, U.P. Romanov, K.M. Matsievskii
Sov. Phys. - Solid State 21, 117 (1979)

- (19) - H.D. Pfanes, U. Gonser
Appl. Phys. 1, 93 (1973)

U. Gonser, H.D. Pfanes
J. de Physique 12, C6-113 (1974)
- (20) - J. Chenavas
Thèse d'Etat, CNRS - A.O. 8691, Grenoble (1973)

J.J. Capponi
Thèse d'Etat, CNRS - A.O. 9139, Grenoble (1973)
- (21) - J.C. Joubert, J. Chenavas
"Treatise on Solid State Chemistry", N.B. Hannay ed.
Vol. IV, Plenum Press (1975)
- (22) - R.D. Shannon
Acta Cryst. A32, 751 (1976)

CHAPITRE 4

SYNTHESE, ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE,
ETUDE MAGNETIQUE ET MOSSBAUER
DES FERRITES $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

CHAPITRE 4

SYNTHESE, ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE, ETUDE MAGNETIQUE ET MOSSBAUER DES FERRITES $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

I - INTRODUCTION

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous avons présenté un résumé des applications technologiques des ferrites hexagonaux dans plusieurs domaines.

Les caractéristiques magnétiques nécessaires pour ces applications sont assez variées, et par conséquent, toutes les études visant à modifier ces propriétés présentent un intérêt considérable.

La substitution de quelques cations Fe^{3+} de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ par d'autres cations diamagnétiques ou paramagnétiques permet de modifier des propriétés magnétiques comme l'aimantation, la température de Curie et l'anisotropie magnéto-cristalline.

Pour pouvoir expliquer les modifications observées pour ces propriétés physiques, il faut déterminer d'une manière non ambiguë la distribution cationique parmi les cinq sous-réseaux de la structure M.

Pour atteindre ce but, trois techniques expérimentales peuvent nous fournir des renseignements : la diffraction neutronique (la diffraction des rayons X dans certains cas), la spectroscopie Mössbauer et les mesures magnétiques.

Les substitutions dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ qui ont été étudiées avec quelques unes de ces techniques sont :

Al (1,2) - Ga (1,3) - In (4,5) - Sc (5,6) - Co^{2+} (7)
Cr (1,8) - Fe^{2+} (9) et Ru^{3+} (10).

Nous soulignons cependant qu'en aucun cas ces études ne peuvent être considérées comme complètes, car elles ne permettent pas de corrélérer la distribution cationique avec la structure magnétique et les propriétés magnétostatiques.

L'introduction de ces cations dans la structure magnétoplombite semble modifier, presque toujours, la structure magnétique colinéaire de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ (11).

Par exemple, l'introduction du cation Sc, même en faibles proportions, induit un ordre magnétique hélicoïdal (5, 6).

Ou encore, Bertaut et al. (1) ont proposé, après des mesures magnétiques et de diffraction des neutrons, un renversement local des spin du cation Cr dans les oxydes $\text{Sr Fe}_{12-x} \text{Cr}_x \text{O}_{19}$.

L'apparition de structures magnétiques complexes dans $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{M}_x \text{O}_{19}$ avec $\text{M} = \text{In}, \text{Sc}$ et Ga (3,6) semble être liée à la perturbation localisée des interactions d'échange, produite par la distribution préférentielle de ces cations.

L'effet des substitutions paramagnétiques sur la structure magnétique et les propriétés magnétiques des ferrites hexagonaux est beaucoup moins connu. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés aux substitutions avec des cations paramagnétiques comme Mn^{3+} et Cr^{3+} .

A notre connaissance, aucune étude de la substitution avec le cation Mn^{3+} dans les ferrites hexagonaux n'avait été faite jusqu'ici.

Nous avons donc décidé de définir d'abord le domaine d'existence de la solution solide.

Nous présentons, dans ce chapitre, les conditions de synthèse et la caractérisation cristallographique élémentaire de la série $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$, une étude de ses propriétés magnétiques et quelques résultats de l'étude par spectroscopie Mössbauer que nous sommes en train de réaliser, aussi bien dans la phase paramagnétique que dans la phase ordonnée.

II - SYNTHESE ET CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

Tous les échantillons ont été obtenus sous forme polycristalline, par réaction à l'état solide des oxydes et carbonates correspondants.

Les composés Fe_2O_3 , Mn_2O_3 et BaCO_3 ont été mélangés intimement en proportion stoechiométrique sous alcool dans un broyeur-mélangeur en agathe, pendant quelques heures. Finalement, le mélange obtenu a été bien desséché à l'étuve. Ces mélanges ont été placés dans un creuset en platine et frités à l'air, à 1050 °C pendant trois jours entrecoupés de quelques broyages. La température de frittage ne doit pas dépasser 1050 °C, sinon le composé Mn_2O_3 se réduit avant de réagir, et la spinelle MnFe_2O_4 apparaît comme impureté.

Tous les échantillons ont été trempés à partir de 1050 °C à l'air.

L'identification des phases obtenues a été effectuée à l'aide d'une chambre de Guinier avec une radiation $\text{Fe K } \alpha_1$. Pour la détermination précise des paramètres de maille, nous avons utilisé le Si comme étalon interne.

Dans le tableau IV-1, nous présentons les distances inter-réticulaires observées et calculées, ainsi que les intensités relatives observées pour $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

Nous avons réussi à préparer les composés de la série $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$ avec x allant jusqu'à x = 9.

Les diffractogrammes de rayons X des composés jusqu'à x = 8 ont été indexés dans le système hexagonal ; les paramètres de maille ont été affinés avec le programme des moindres carrés AFFMA, et les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-1.

Nous observons immédiatement sur cette figure que les paramètres a et c évoluent avec le contenu en Mn dans des sens opposés : le paramètre a augmente et le paramètre c diminue. Nous représentons dans la fig. IV-2 la diminution du rapport c/a avec x.

Nous observons également que le volume de la maille augmente avec x (fig. IV-3), ce qui signifie que la structure devient moins compacte.

Finalement, le composé extrême de la série, $\text{Ba Fe}_3 \text{Mn}_9 \text{O}_{19}$, ne présente plus, à la température ambiante, de symétrie hexagonale. Nous avons réussi à indexer son diagramme de poudres dans le système triclinique. Le dépouillement du diagramme obtenu se trouve dans le tableau IV-2.

Les paramètres de maille (en Å et degrés) sont :

a = 5.827 (1)	$\alpha = 89.77$ (2)
b = 5.763 (1)	$\beta = 90.52$ (2)
c = 23.045 (3)	$\gamma = 118.07$ (2)
V = 682.9 Å ³	

Nous remarquons que ce composé présente une diminution importante du volume de la maille d'environ 2,5 % par rapport à $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_8 \text{O}_{19}$.

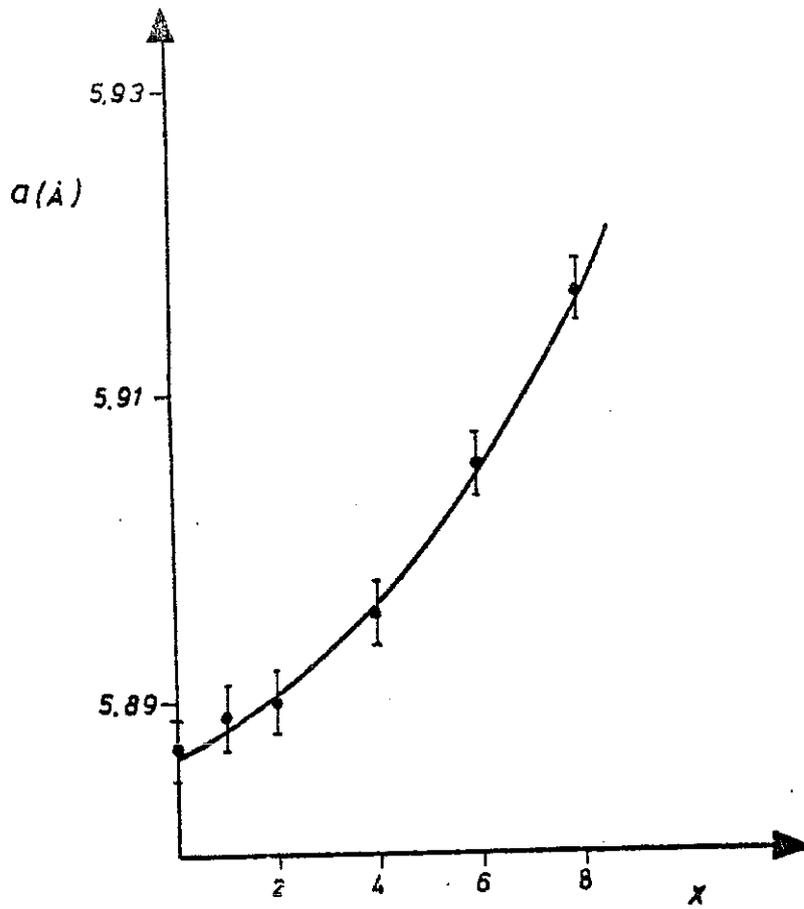
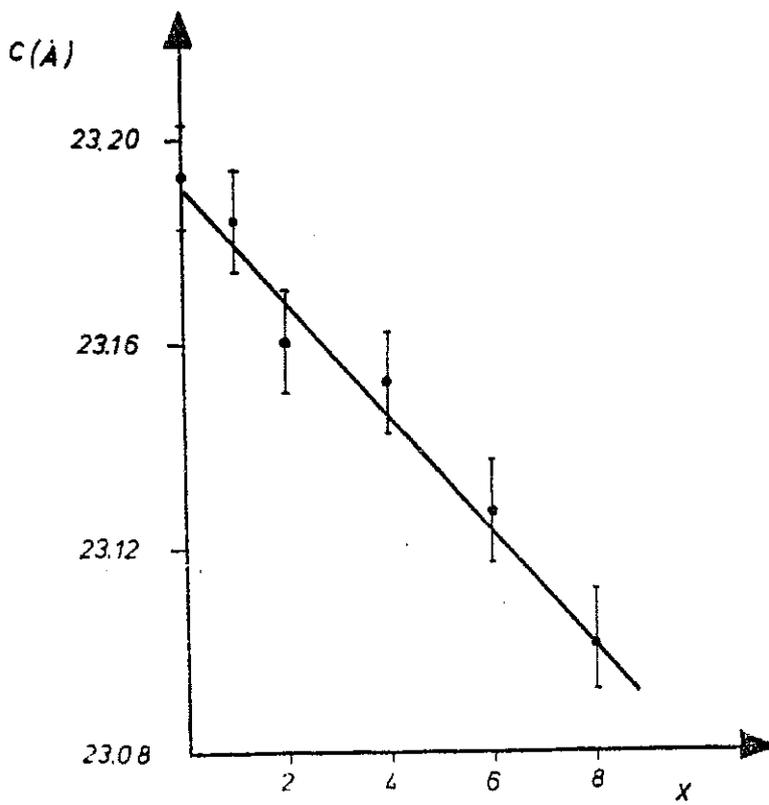


Figure IV-1 : Paramètres de la maille hexagonale des oxydes $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$



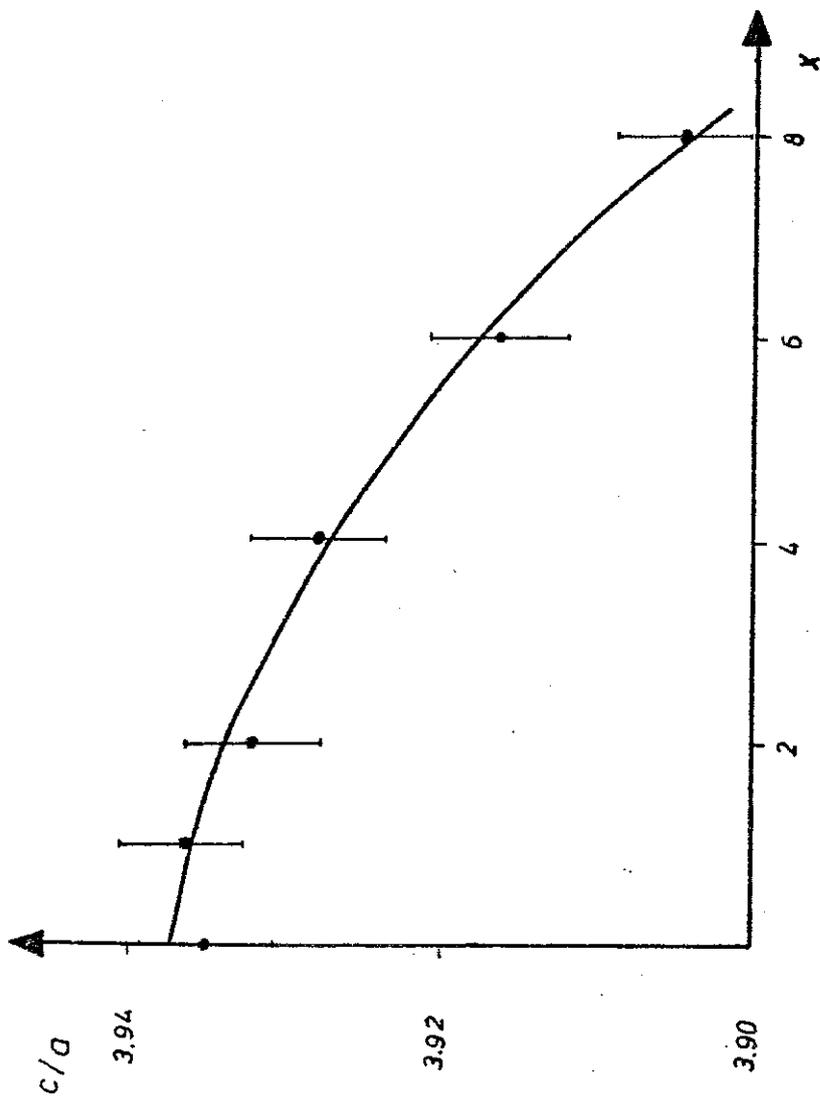


Figure IV-2 : Evolution du rapport c/a de la maille hexagonale des oxydes $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

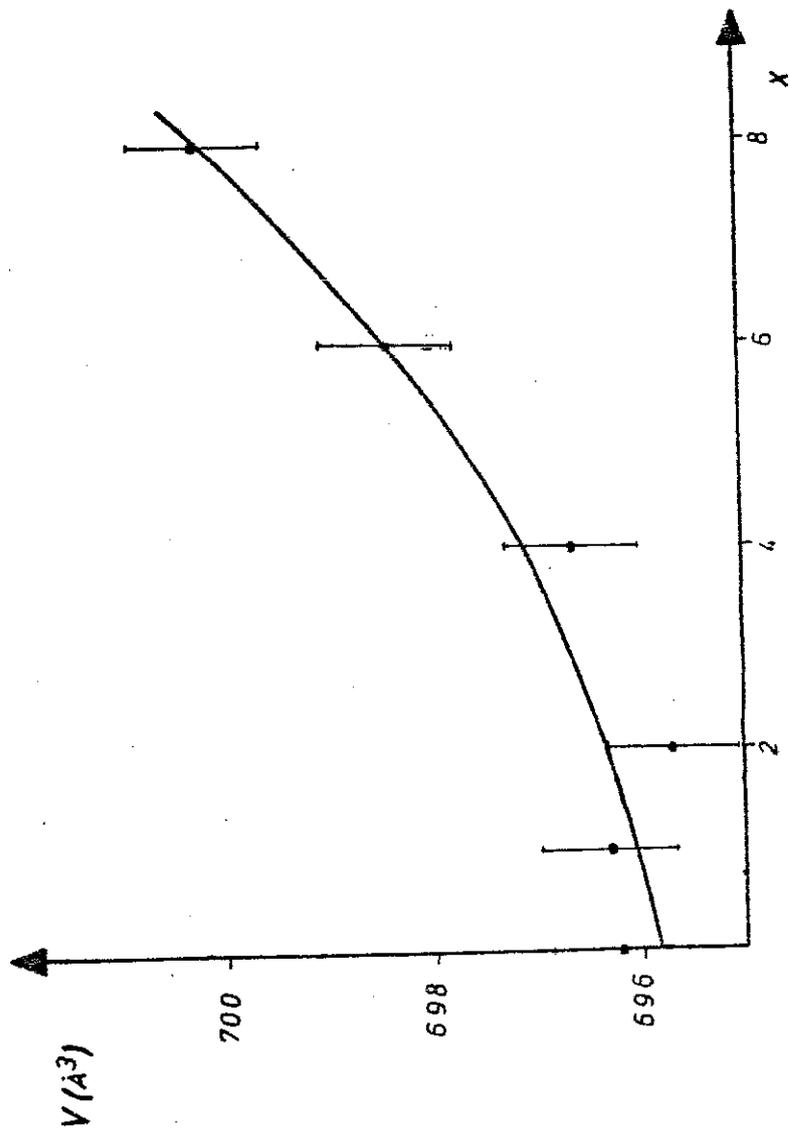


Figure IV-3 : Evolution du volume de la maille hexagonale des oxydes $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

h	k	l	l _{obs.}	d _{obs.}	d _{cal.}	h	k	l	l _{obs.}	d _{obs.}	d _{cal.}
0	0	2	-	-	11.593	1	1	10	ff	1.822	1.822
0	0	4	-	-	5.797	1	0	9	f	1.812	1.812
1	0	0	-	-	5.099	1	0	12	-	-	1.807
1	0	1	f	5.006	4.980	2	1	5	-	-	1.780
1	0	2	f	4.689	4.668	2	1	6	-	-	1.725
1	0	3	-	-	4.256	2	0	10	ff	1.716	1.715
0	0	6	f	3.876	3.869	3	0	0	f	1.700	1.700
1	0	4	-	3.843	3.823	3	0	1	ff	1.695	1.695
1	0	5	-	-	3.431	1	0	13	-	-	1.684
1	0	6	-	-	3.080	3	0	2	-	1.682	1.682
1	1	0	F	2.947	2.944	2	1	7	F	1.665	1.669
0	0	8	M	2.905	2.898	3	0	3	-	-	1.660
1	1	2	M	2.859	2.853	0	0	14	f	1.656	1.656
1	1	7	TF	2.782	2.778	3	0	4	M	1.631	1.631
1	1	4	TF	2.625	2.625	2	0	11	F	1.624	1.625
2	0	0	f	2.551	2.550	1	1	12	ff	1.615	1.615
2	0	1	f	2.538	2.534	2	1	8	ff	1.605	1.605
1	0	8	f	2.520	2.520	3	0	5	-	-	1.596
2	0	2	ff	2.493	2.490	1	0	14	-	-	1.575
2	0	3	F	2.423	2.421	3	0	6	-	-	1.556
1	1	6	ff	2.341	2.342	2	1	9	ff	1.543	1.543
2	0	4	-	-	2.334	2	0	12	ff	1.541	1.540
0	0	10	-	-	2.319	3	0	7	-	-	1.512
1	0	9	ff	2.302	2.300	2	1	10	-	-	1.482
2	0	5	F	2.233	2.234	1	0	15	-	-	1.479
2	0	6	F	2.128	2.128	2	2	0	TF	1.477	1.472
1	0	10	-	-	2.999	3	0	8	-	-	1.466
1	1	8	-	-	2.065	2	0	13	ff	1.462	1.462
2	0	7	-	-	2.020	2	2	2	-	-	1.460
1	0	11	M	1.953	1.948	0	0	16	ff	1.452	1.449
0	0	12	-	-	1.932	1	1	14	ff	1.443	1.449
2	1	0	-	-	1.927	2	2	4	-	-	1.427
2	1	1	-	-	1.921	2	1	11	f	1.422	1.422
2	0	8	-	-	1.914	3	0	9	-	-	1.419
2	1	2	-	-	1.901	3	1	0	-	-	1.414
2	1	3	-	-	1.870	3	1	1	-	-	1.412
2	1	4	-	-	1.829	3	1	2	ff	1.404	1.404

TF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible ; ff = très faible.

Tableau IV-1 : Diffractogramme de poudres aux rayons X de Ba Fe₁₂ O₁₉.

h	k	l	l _{obs.}	d _{obs.}	d _{cal.}	h	k	l	l _{obs.}	d _{obs.}	d _{cal.}
1	-1	0			4.968	0	2	-6			2.120
0	-1	1	ff	4.967	4.966	0	2	6	M	2.118	2.120
0	1	1			4.965	1	2	-1	ff	1.940	1.938
0	-1	2			4.653	1	1	9	ff	1.935	1.938
0	1	2	ff	4.646	4.651	1	0	11	ff	1.935	1.935
0	0	6	f	3.843	3.841	2	-3	3	f	1.821	1.822
0	-1	4			3.813	2	0	-9	f	1.821	1.822
0	1	4	ff	3.811	3.812	1	-3	-4			1.803
1	0	5			3.418	1	-2	-10	f	1.802	1.803
0	-1	5	ff	3.416	3.416	2	1	-5			1.803
0	1	5			3.414	1	2	6	ff	1.731	1.732
0	-1	6			3.065	3	-1	-6	ff	1.724	1.724
1	0	6	ff	3.063	3.065	3	0	2			1.693
0	1	6			3.064	2	-1	11	f	1.693	1.693
1	1	0	M	2.981	2.982	2	-3	6			1.683
1	1	-1			2.959	2	-2	10	M	1.684	1.684
1	1	1	f	2.960	2.955	1	2	7			1.672
2	-1	0	f	2.912	2.911	1	0	13	M	1.671	1.672
1	1	2			2.883	3	0	3			1.670
0	0	8	M	2.879	2.881	3	-3	1	ff	1.650	1.651
1	-2	0			2.880	1	-3	-7	ff	1.644	1.645
2	-1	-2	ff	2.825	2.829	2	0	-11	ff	1.632	1.631
1	1	3			2.784	0	3	-4			1.626
1	0	-7	TF	2.780	2.783	0	3	4	ff	1.625	1.625
0	1	-7			2.764	0	2	-11			1.617
0	1	7	TF	2.761	2.763	0	2	11	F	1.616	1.616
1	0	7			2.762	0	3	-5			1.591
1	1	-4	TF	2.649	2.653	0	3	5	ff	1.590	1.591
2	-1	-4	M	2.601	2.608	1	2	9			1.546
0	2	0	f	2.541	2.542	2	0	-12	ff	1.544	1.544
0	1	-8			2.507	0	2	-12			1.533
0	1	8			2.506	2	0	12	ff	1.532	1.533
2	0	2	f	2.504	2.505	0	2	12			1.532
1	0	8			2.504	2	2	0	F	1.491	1.491
2	-2	1	f	2.466	2.468	1	-1	15			1.471
0	-2	3			2.414	0	1	-15	f	1.470	1.471
0	2	3	F	2.417	2.413	0	1	15			1.470
0	2	-4			2.326	3	-2	0			1.456
0	2	4	f	2.324	2.326	4	-2	0	f	1.455	1.455
0	0	10	ff	2.302	2.304	2	2	4	ff	1.441	1.441
1	0	9			2.285						
1	-1	-9	ff	2.285	2.283						
1	-1	9	f	2.265	2.269						
0	2	-5			2.226						
0	2	5	M	2.225	2.226						

(a) : a = 5.827(1) Å α = 89.77(2)°
b = 5.763(1) Å β = 90.52(2)°
c = 23.045(3) Å γ = 118.07(3)°

TF = très forte ; F = forte ; m = moyenne ; f = faible ; ff = très faible.

Tableau IV-2 : Diagramme de poudres aux rayons X de Ba Fe₃ Mn₉ O₁₉^(a).

Tout cet ensemble de résultats est caractéristique de la présence d'un effet Jahn-Teller dans ces oxydes (12).

En effet, l'ion Mn^{3+} ($3d^4$) possède dans une coordination octaédrique une configuration électronique $(t_{2g})^3(e_g)$, qui est stabilisée en présence d'une distorsion locale axiale. L'augmentation de l'énergie élastique du cristal est compensée par la stabilisation électronique de l'électron dans l'orbitale e_g .

Les cations Mn^{3+} produisent couramment, dans les oxydes, des octaèdres allongés ($c/a > 1$) ; c'est le cas des spinelles tétragonales (13). Cependant, il est également possible, d'un point de vue théorique (14), de produire des octaèdres aplatis ($c/a < 1$), ce qui d'ailleurs a été observé dans des pérovskites distordues (15).

Lorsque la concentration d'ions Jahn-Teller dans le réseau est faible, les distorsions individuelles n'interagissent pas entre elles, et l'axe de la distorsion locale tétragonale se relaxe dynamiquement entre les directions équivalentes. Dans cette situation, la symétrie globale du cristal ne change pas, même si la symétrie ponctuelle du site est réduite. Dans ce cas, on parle donc d'un effet Jahn-Teller dynamique. Cependant, lorsque le nombre d'ions Jahn-Teller dépasse une certaine concentration critique, qui est différente pour chaque structure, l'interaction élastique entre ces distorsions devient coopérative, et on aboutit à une transition ferroélastique qui diminue la symétrie cristalline du réseau. Le point où se produit cette transition de phase dépend, en plus de la concentration d'ions Jahn-Teller, de la température. Dans ce cas, on parle d'un effet Jahn-Teller statique.

L'ion Mn^{3+} peut occuper dans la structure magnétoplombite neuf sites octaédriques, un site à coordinance cinq et deux sites tétraédriques par unité de formule. ?

A priori, nous attendons que ce cation occupe plus facilement les sites octaédriques et le site bipyramidal.

Les métaux de transition avec une configuration $3d^4$ présentent une stabilisation par le champ cristallin, plus importante dans les sites octaédriques que dans les sites tétraédriques ; c'est pour cette raison que le cation Mn^{3+} n'est presque jamais observé dans les sites tétraédriques (16).

La coordinance bipyramidale à coordination cinq semble aussi être très bien acceptée par le cation Mn^{3+} . Elle est observée, par exemple, dans les composés du type $Y Mn O_3$ (17).

Le fait que la transition ferroélastique apparaisse dans le composé avec neuf cations Mn^{3+} , par unité de formule (le nombre d'octaèdres de la structure) nous fait penser qu'effectivement ces cations n'occupent pas, ou bien occupent en faibles proportions, les sites tétraédriques.

Nous concluons donc que la diminution progressive du rapport c/a dans la série $Ba Fe_{12-x} Mn_x O_{19}$ ($0 \leq x \leq 8$), et l'abaissement de la symétrie cristalline de $Ba Fe_3 Mn_9 O_{19}$ doivent être interprétés à partir à partir d'un effet Jahn-Teller des cations Mn^{3+} dans les sites octaédriques, dynamique d'abord ($0 \leq x \leq 8$) et statique ou coopératif à la fin ($x = 9$).

III - DISTRIBUTION CATIONIQUE ET ETUDE MÖSSBAUER DE LA PHASE PARAMAGNETIQUE

Nous avons enregistré des spectres Mössbauer d'absorption de ^{57}Fe pour quelques échantillons polycristallins de composition $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$.

L'appareil utilisé est un spectromètre conventionnel travaillant dans le mode d'accélération constante. La source utilisée était de 10 mCi de ^{57}Co diffusé dans une matrice de Rh métallique. La vitesse a été calibrée en enregistrant un spectre de Fe métallique.

Dans un premier temps, nous avons obtenu des spectres de la phase paramagnétique ($T > T_C$). Ces spectres consistent en quatre Lorentziennes, qui ont été affinées comme deux doublets quadrupolaires avec un programme conventionnel de moindres carrés (fig. IV-4).

Comme dans tous les ferrites hexagonaux qui possèdent le bloc R (voir paragraphe 3-V), le spectre Mössbauer paramagnétique permet de distinguer aisément le site à coordination cinq (4e) du reste des sites, à cause de la valeur inhabituellement grande de l'interaction quadrupolaire de ce site (18).

Si l'on suppose que la fraction de noyaux ^{57}Fe sans recul (facteur f ou Lamb-Mössbauer) est la même pour les différents sites, nous pouvons interpréter les changements relatifs des intensités des subspectres comme des changements de population des sites cristallographiques correspondants.

Seule l'occupation du site 4e peut être obtenue à partir de nos spectres paramagnétiques, à cause de la superposition des subspectres correspondant aux autres sites cristallographiques.

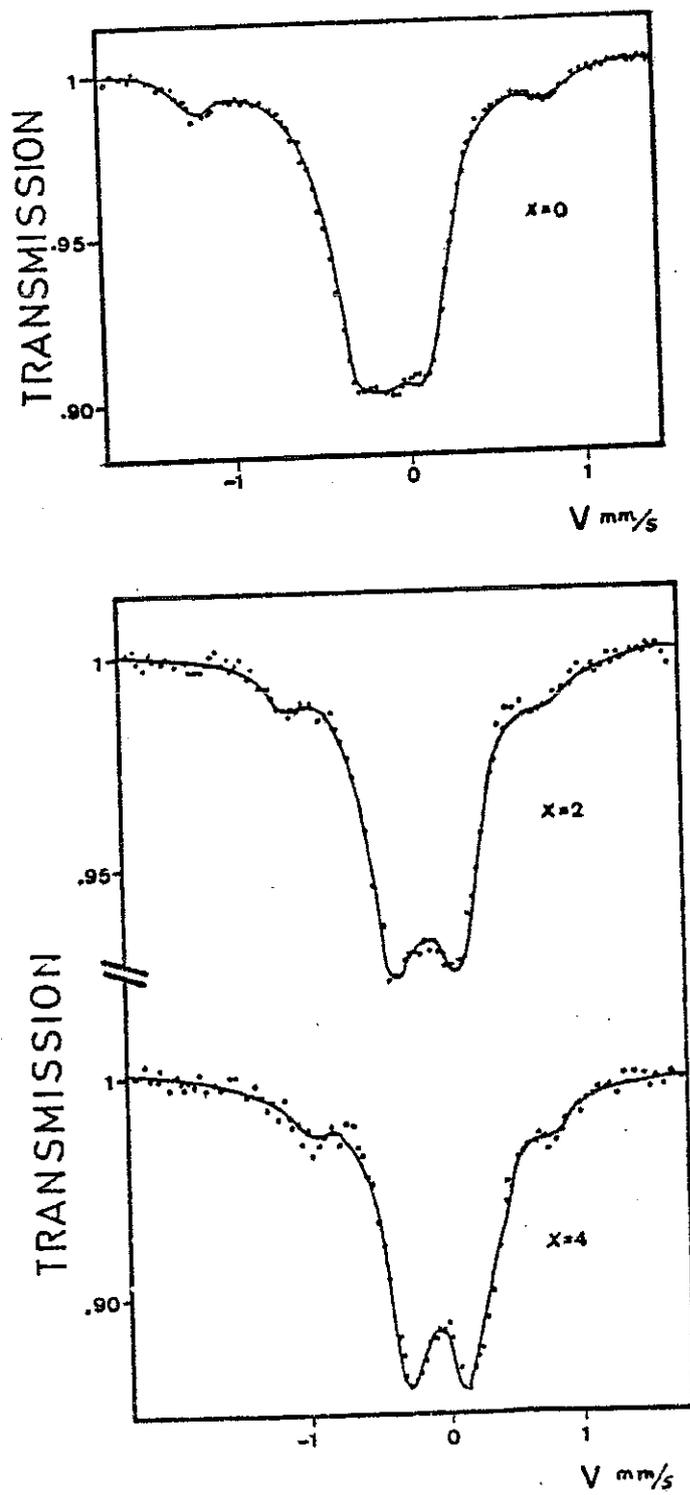


Figure IV-4 : Spectres paramagnétiques des oxydes $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

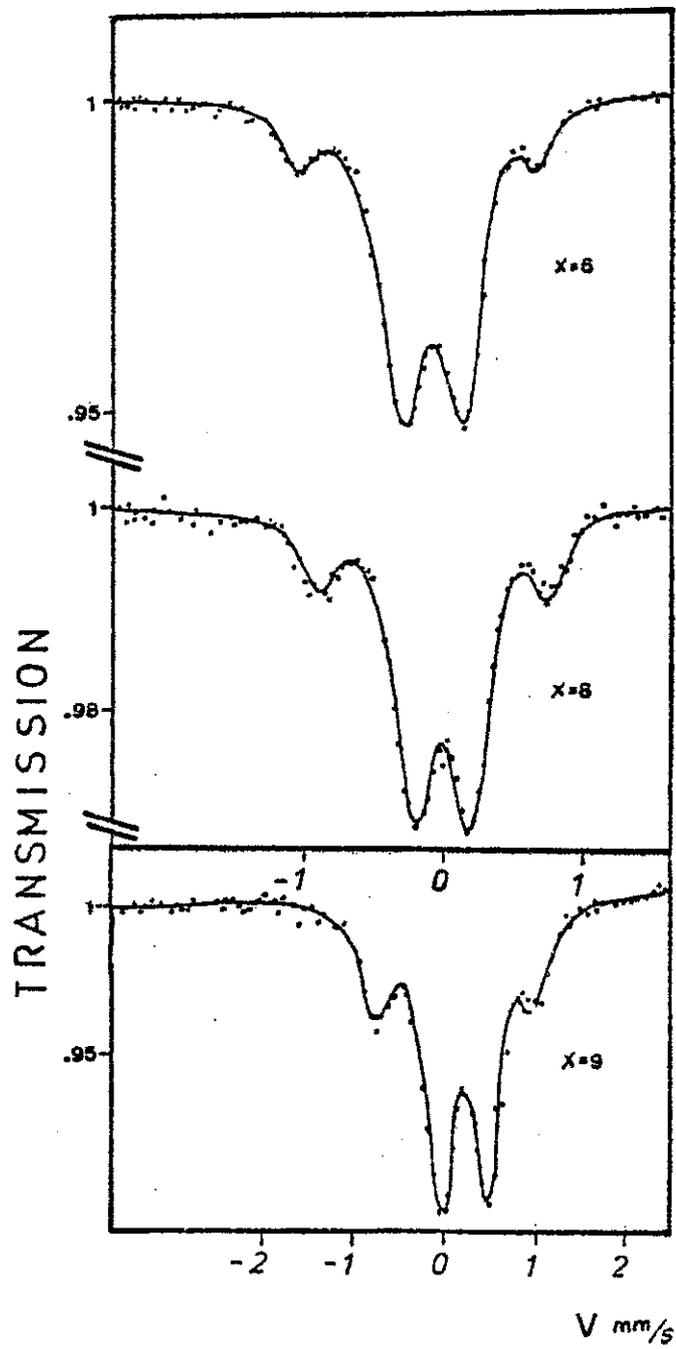


Figure IV-4 : Continuation

Les paramètres hyperfins affinés pour le site 4e de quelques composés de la série, ainsi que les températures auxquelles ont été obtenus les spectres sont indiqués dans le Tableau IV-3.

X	T (°C)	IS (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	N ^(a)	$\Gamma/2$ (mm/s)
0	600	-0.29 (2)	2.02 (2)	1.09 (17)	0.10 (2)
2	600	-0.26 (3)	1.93 (3)	1.06 (17)	0.10 (3)
4	515	-0.23 (1)	1.86 (1)	1.00 (15)	0.12 (4)
6	400	-0.11 (2)	1.79 (1)	0.89 (12)	0.10 (5)
8	360	-0.03 (2)	1.72 (2)	0.80 (12)	0.11 (5)
9	20	0.20 (3)	1.73 (3)	0.72 (15)	0.17 (5)

(a) : Nombre d'ions Fe par unité de formule dans le site 4e.

Tableau IV-3 : Paramètres hyperfins des spectres paramagnétiques du site 4e dans $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$.

Nous observons immédiatement un résultat surprenant : le site 4e n'est que faiblement occupé par les ions Mn tout au long de la série (Fig. IV-5).

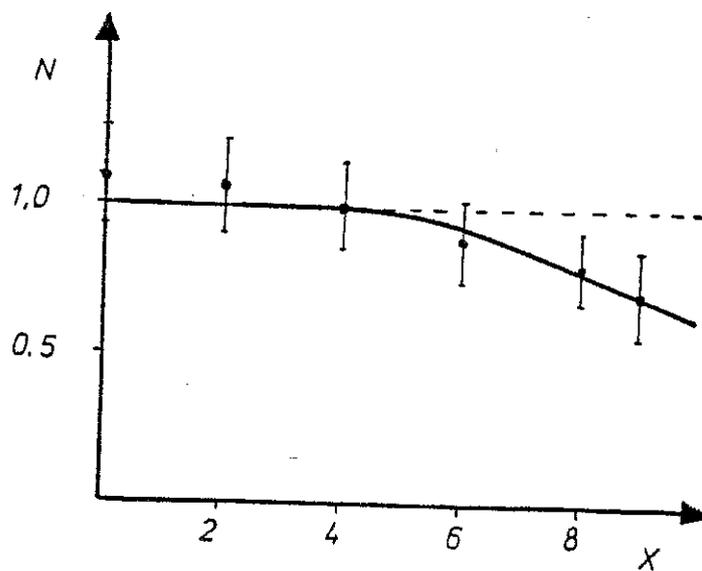


Figure IV-5 : Occupation du site bipyramidal 4e par les ions Fe dans la série $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$.

Comme nous l'avions mentionné auparavant, les cations Mn^{3+} acceptent facilement d'occuper les sites octaédriques et les sites bipyramidaux, et occupent très rarement les positions tétraédriques. Ainsi donc, le fait que nous observions une très faible tendance du cation Mn^{3+} à occuper le site bipyramidal 4e confirme très clairement la supposition faite dans les chapitres 2 et 3 que ce site doit être considéré plus comme tétraédrique que comme bipyramidal.

Quant à la distribution cationique des cations Mn parmi les autres sites octaédriques et tétraédriques, un spectre Mössbauer de $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_8 \text{O}_{19}$ enregistré dans la phase magnétique nous a permis de déterminer la distribution des 4 ions Fe par unité de formule. L'analyse détaillée de ces spectres sera réalisée dans le paragraphe IV-C, nous pouvons quand même signaler que l'occupation cationique trouvée est :

$$\begin{aligned} 12 k & : N = 2.4 (2) \\ 4 f_{\text{IV}} & : N = 0.8 (2) \\ 4 e & : N = 0.8 (2) \end{aligned}$$

où N = nombre d'ions Fe, par unité de formule, dans le site correspondant.

Le taux d'occupation des ions Mn et Fe dans les cinq sites est :

$$\begin{aligned} 12 k & : 0.4 \text{ Fe} + 0.6 \text{ Mn} \\ 4 f_{\text{VI}} & : 1.0 \text{ Mn} \\ 2 a & : 1.0 \text{ Mn} \\ 4 f_{\text{IV}} & : 0.4 \text{ Fe} + 0.6 \text{ Mn} \\ 4 e & : 0.8 \text{ Fe} + 0.2 \text{ Mn} \end{aligned}$$

Nous remarquons d'abord que l'occupation trouvée pour le site 4e (toujours avec une occupation 1/2) est en très bon accord avec celle déterminée à partir du spectre paramagnétique (Tableau IV-3).

De plus, nous observons un résultat qui nous apparaît, à priori, comme assez surprenant : le site octaédrique 12k et le site tétraédrique $4f_{\text{IV}}$ ont la même affinité pour les ions Mn.

Donner une explication satisfaisante à ce résultat nous paraît une tâche assez ardue.

Examinons dans cette perspective ce qui se passe dans des structures bien connues, contenant des ions Mn : les grenats et les spinelles.

Krishnan (19) a montré par R.M.N. de ^{55}Mn que dans le grenat $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ dopé avec Mn, trois états de valence coexistent : Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+} . La distribution des trois cations parmi les trois sites est évidemment très différente.

Le cation Mn^{4+} , avec une configuration électronique $3d^3$, n'occupe que les sites octaédriques, de même que les cations Mn^{3+} , qui eux détruisent de surcroît la symétrie axiale du site, à cause d'un effet Jahn-Teller.

Seul le cation Mn^{2+} , avec une configuration électronique $3d^5$, occupe les trois sites de la structure : octaédrique, tétraédrique et dodecaédrique.

Quant aux spinelles, il a été proposé pour NiMn_2O_4 (20) et pour MgMn_2O_4 (21) que les trois états de charge coexistent aussi, avec le cation Mn^{2+} dans les sites tétraédriques et les cations Mn^{3+} et Mn^{4+} dans les sites octaédriques.

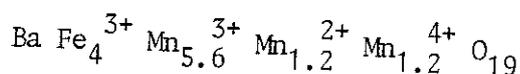
La préférence du cation Mn^{2+} pour les sites tétraédriques a déjà été prouvée par Streever à l'aide d'une expérience R.M.N. sur ^{55}Mn (19) dans l'hexaferrite $\text{Zn}_2\text{-Y}$ dopé avec Mn. En même temps, il montre que les cations Mn^{3+} de la structure occupent seulement les sites octaédriques.

Ces exemples nous montrent que l'occupation des sites tétraédriques par le cation Mn^{3+} est fortement improbable, et par conséquent, nous proposons pour $\text{Ba Fe}_4\text{Mn}_8\text{O}_{19}$ l'existence d'un minimum de 1.2 cations Mn^{2+} par unité de formule, qui occupent les sites tétraédriques $4f_{\text{IV}}$.

Le mécanisme par lequel ces cations s'incorporent au réseau est :



La composition du cristal serait donc :



Quant aux 0.2 ions Mn qui occupent le site pseudo-tétraédrique 4e, il semble plus difficile de dire s'il s'agit de cations Mn^{2+} ou de cations Mn^{3+} .

Pour en finir avec l'analyse des spectres Mössbauer paramagnétiques des composés $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$, nous observons que le dédoublement quadrupolaire des ions Fe dans le site 4e diminue d'une façon considérable avec l'introduction des cations Mn (Fig. IV-6). Cette diminution trouve son origine, sans doute, dans les distorsions produites par les cations Mn^{3+} dans les différents polyèdres de la structure.

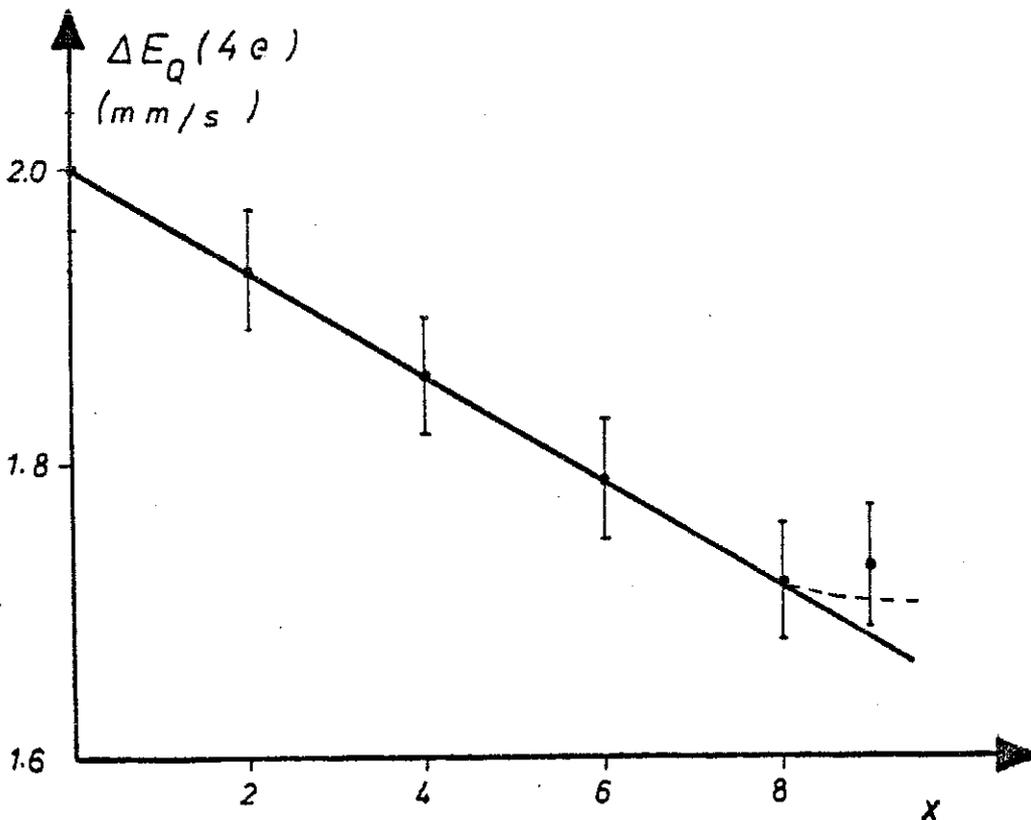


Figure IV-6 : Dédoublement quadrupolaire du site bipyramidal 4e dans les oxydes $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$.

IV - PROPRIETES MAGNETIQUES

Dans ce paragraphe, nous présentons les mesures d'aimantation effectuées pour quelques composés polycristallins de la série $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$.

L'analyse de ces mesures a été faite en faisant largement appel à toute l'information contenue dans les courbes d'aimantation. C'est pour cette raison que nous présentons ici une introduction succincte aux mécanismes qui régissent l'approche à la saturation dans les composés ferromagnétiques.

A - Loi d'approche à la saturation

La forme de la courbe d'aimantation des composés ferromagnétiques (ou ferrimagnétiques), sous un champ suffisamment fort pour qu'on ait des monodomains magnétiques, est déterminée par des phénomènes précis qui conduisent à une loi bien caractérisée : la loi d'approche à la saturation.

D'une façon générale, cette loi peut être écrite, jusqu'au troisième ordre en $1/H$, comme (22, 23) :

$$M = M_0 \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} - \frac{C}{H^3} \right) + \chi H + D\sqrt{H}$$

où M_0 , A , B , C , χ et D sont des constantes.

Le terme $\frac{A}{H}$ est dû aux inhomogénéités ou aux dislocations (23), et ne peut être important que pour des champs relativement faibles (22). Nous ne considérerons pas dans notre analyse cette contribution.

Les termes $\frac{B}{H^2}$ et $\frac{C}{H^3}$ sont reliés à l'anisotropie magnétique.

Dans le cas de la symétrie hexagonale, l'énergie d'anisotropie magnéto-cristalline peut être écrite, jusqu'au terme d'ordre quatre, comme :

$$E = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$$

où K_1 et K_2 sont des constantes, et θ l'angle qui existe entre le vecteur aimantation \vec{M} et l'axe hexagonal c .

Pour les composés uniaxes avec cette symétrie, nous pouvons écrire :

$$\frac{B}{H^2} + \frac{C}{H^3} = \frac{1}{15} \left[\frac{H_a}{H} \right]^2 \left[1 + \frac{16}{7} \frac{K_2}{K_1} + \frac{32}{21} \left[\frac{K_2}{K_1} \right]^2 \right] \\ + \frac{2}{105} \left[\frac{H_a}{H} \right]^3 \left[1 + \frac{16}{3} \frac{K_2}{K_1} + \frac{64}{11} \left[\frac{K_2}{K_1} \right]^2 + \frac{1024}{429} \left[\frac{K_2}{K_1} \right]^3 \right]$$

$$\text{où } H_a = \text{champ d'anisotropie} = \frac{2K_1}{M_s}$$

Le terme χH est une susceptibilité superposée qui peut avoir son origine dans plusieurs phénomènes. Nous ne considérons pas ici les métaux ferromagnétiques où il existe plusieurs contributions à χ reliées aux bandes électroniques (24).

Dans les ferromagnétiques isolants, il existe une contribution diamagnétique orbitale des ions. Elle est faible, par exemple pour $Y_3Fe_5O_{12}$ on a $\chi = -0.38 \cdot 10^{-6}$ uem/g (24).

Une autre contribution possible est le paramagnétisme de Van Vleck. Pour les ions Fe^{3+} , cette contribution peut être considérée comme nulle, étant donné que le premier niveau électronique excité est très élevé par rapport au fondamental.

Une susceptibilité différentielle à fort champ existe aussi dans les composés ferrimagnétiques non colinéaires (avec une composante antiferromagnétique), dans les héli-magnétiques et dans les ferromagnétiques faibles. Nous signalons aussi que la composante antiferromagnétique superposée peut être induite par le champ magnétique appliqué.

Des exemples pour ces configurations sont : les grenats ferrimagnétiques de terre rare paramagnétique (25), la spinelle ferrimagnétique non colinéaire $\text{Ni Mn}_2 \text{O}_4$ (26), des spinelles avec une configuration triangulaire de Yafet-Kittel (27), la pérovskite distordue $\text{Ca Cu}_{2.34} \text{Mn}_{4.66} \text{O}_{12}$ (28), les métaux de terre rare héli-magnétiques (22) et les ferromagnétiques faibles Mn CO_3 (22) et $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ (29).

La dépendance avec la température de cette susceptibilité différentielle est une indication précieuse de l'évolution de la structure magnétique non colinéaire superposée (22, 25, 28).

Finalement, le terme $D \sqrt{H}$ de la loi d'approche à la saturation provient de l'existence des ondes de spin, et permet dans certains cas de déterminer la courbe de dispersion des magnons (30). Nous remarquons que ce terme donne une contribution à la susceptibilité différentielle à fort champ qui décroît comme $\frac{D}{\sqrt{H}}$.

L'analyse que nous avons réalisée des courbes d'aimantation expérimentales a été faite par la méthode graphique.

Nous avons distingué les processus dominants dans chaque zone de champs, à partir de représentations graphiques qui indiquent sans ambiguïté la zone de dominance de chaque terme.

Des méthodes d'affinement des points expérimentaux à une expression analytique sont possibles, dans lesquelles on peut traiter la courbe d'aimantation à fort champ comme un ensemble, sans être obligé de fixer des zones de dominance des différents processus, ce qui augmente considérablement la précision et le contrôle de la fiabilité des paramètres affinés (23, 24).

La susceptibilité superposée a été obtenue en représentant M en fonction de H , la zone où on obtient une droite (zone saturée) nous permet de déterminer les constantes de la droite $M = M_0 + \chi H$.

L'obtention des constantes de cette droite a été faite soit graphiquement, soit à l'aide d'un programme d'affinement par moindres carrés, et les résultats obtenus sont équivalents dans les deux cas.

L'obtention des paramètres associés à l'anisotropie magnétique a été faite en représentant $Y = M - \chi H$ en fonction de $1/H^2$. La discussion détaillée de ces termes sera faite dans le paragraphe IV-D.

B - Mesures magnétostatiques

Des mesures d'aimantation effectuées au Service de Mesures Magnétiques du laboratoire Louis Néel par M.A. Barlett, sous un champ magnétique maximum de 55 KOe fourni par une bobine supraconductrice, nous ont fait comprendre que nos échantillons n'étaient pas saturés dans ces champs.

Nous avons donc du avoir recours aux appareillages du Service National des Champs Intenses.

Les mesures ont été effectuées par la méthode d'extraction axiale, et le champ magnétique était fourni par une bobine de Bitter qui donnait un champ maximum de 150 KOe lorsque l'intensité qui la traverse est de l'ordre de 2×6.500 A.

Les courbes d'aimantation des composés avec $1 \leq x \leq 9$ présentent une susceptibilité superposée, tandis que le composé $Ba Fe_{12} O_{19}$ présente une approche à la saturation selon la loi $M = M_0 (1 - \frac{B}{H^2})$ - (fig. IV-8).

La valeur de M_0 obtenue à partir de l'extrapolation $1/H^2 \rightarrow 0$ est $M_0 = 100.4$ (1) uem/g, ce qui correspond à $M_0 = 19.98$ (2) $\mu B/mole$, en très bon accord avec la valeur espérée d'après le modèle de Gorter ($M_0 = 20 \mu B/mole$).

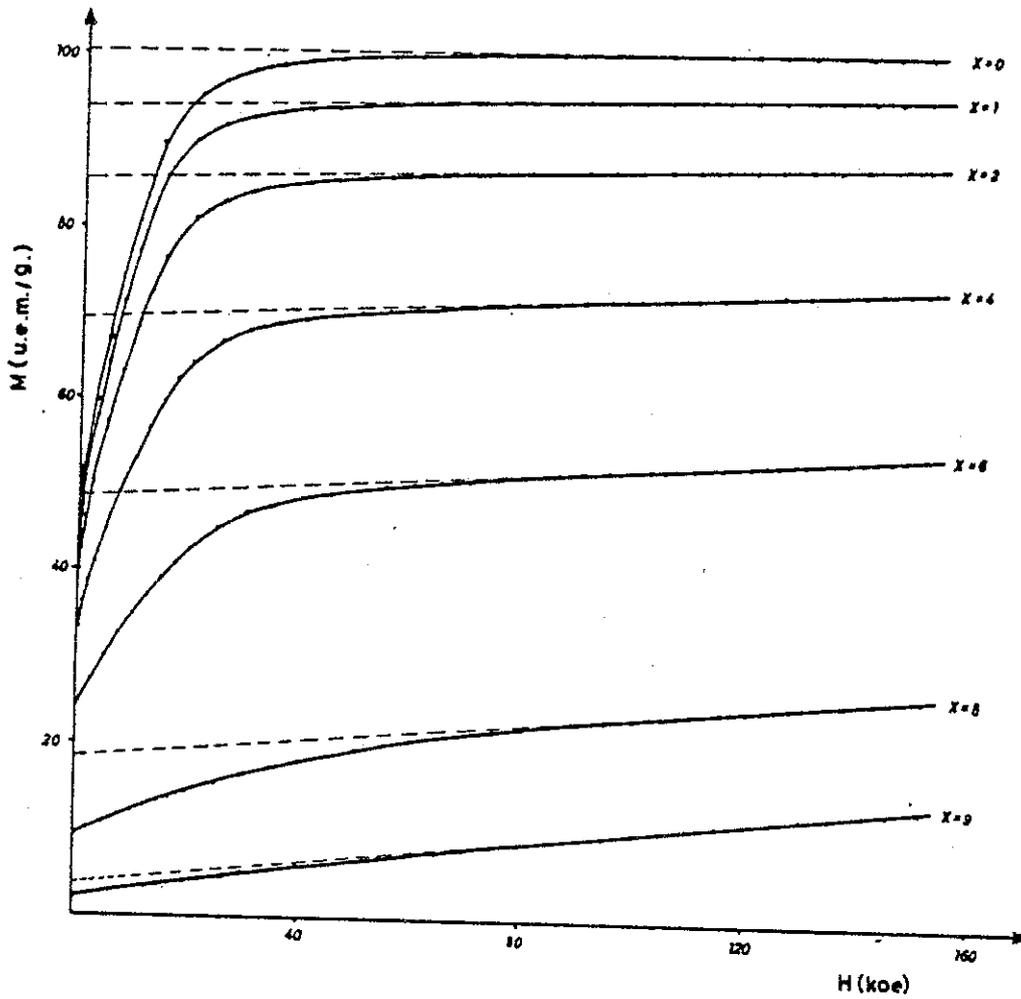


Figure IV-7 : Courbes d'aimantation à $T = 4.2$ K de quelques oxydes de composition $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$.

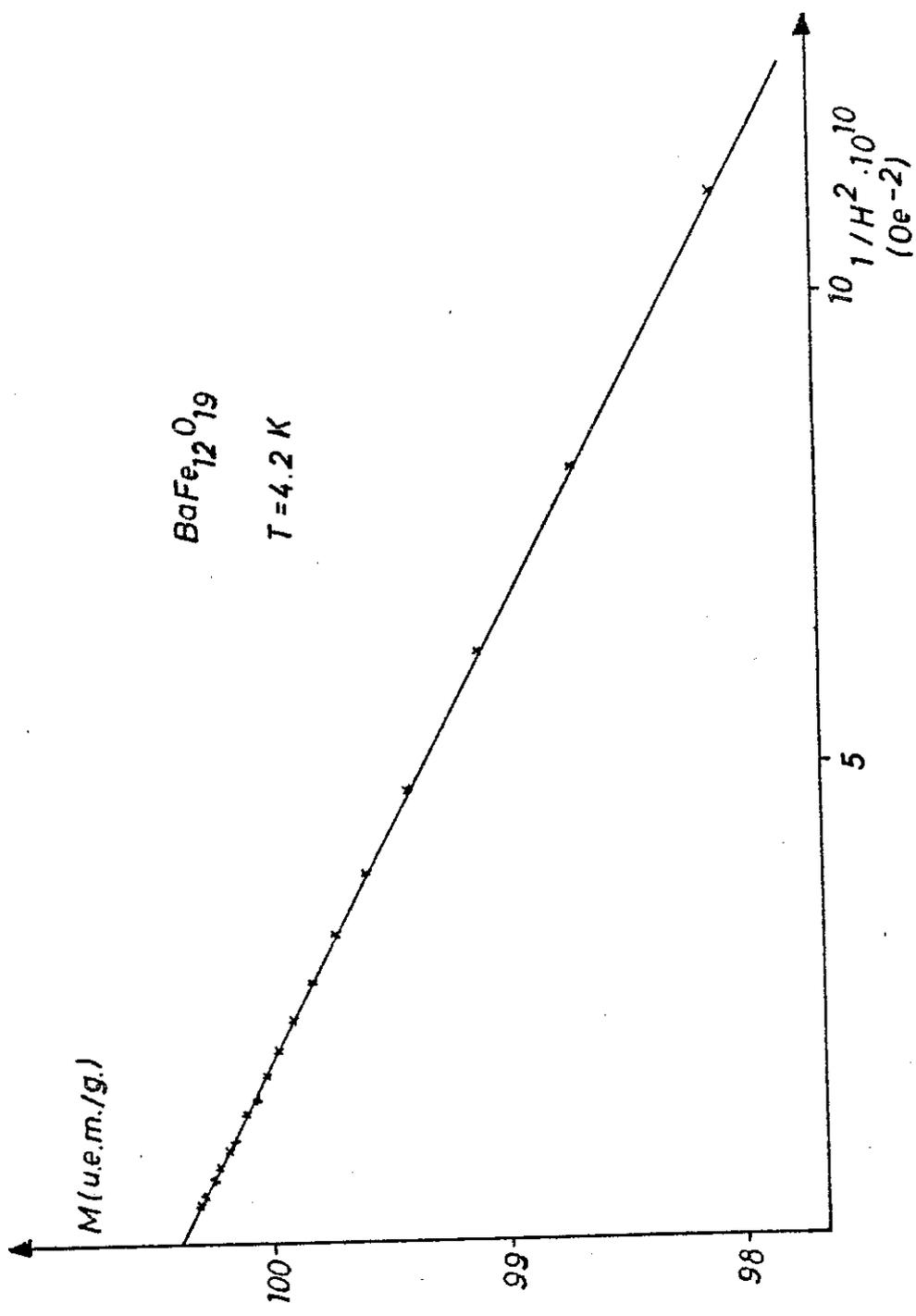


Figure IV-8 : Approche à la saturation de $BaFe_{12}O_{19}$ à $T = 4.2 \text{ K}$

La susceptibilité superposée dans ces oxydes à $T = 4.2$ K croît linéairement avec x jusqu'à $x = 8$. Le dernier composé de la série, $Ba Fe_3 Mn_9 O_{19}$, avec une symétrie cristalline triclinique, s'écarte légèrement de cette linéarité (Fig. IV-9).

Tout de suite après, nous avons mesuré les courbes d'aimantation des oxydes avec $x = 1$, $x = 2$, $x = 4$, $x = 6$ et $x = 8$ pour quelques températures comprises entre $T = 4.2$ K et $T = 300$ K. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV-10.

Ces courbes d'aimantation ont été analysées toujours selon une loi du type $M = M_0 + \chi H$ dans la zone saturée, ce qui nous a permis de déterminer pour tous ces composés la dépendance avec la température de M_0 (fig. IV-11) et de χ (fig. IV-12).

Nous représentons aussi dans la figure IV-13 $1/\chi$ en fonction de la température.

Les courbes d'aimantation à saturation M_0 , en fonction de la température, nous ont permis d'obtenir, par extrapolation, l'aimantation à saturation à 0 K, qui, exprimée en unités $\mu B/mole$, se trouve représentée dans la figure IV-14.

Dans cette figure, nous représentons aussi, à titre de comparaison, les droites obtenues en prenant $\mu(Fe^{3+}) = 5 \mu B$ et $\mu(Mn^{3+}) = 3.5 \mu B$ (17), et en supposant, dans un cas, que les cations Mn^{3+} occupent seulement les sites avec spin up (12k, 2a et 4e), ce qui donnerait $M_0 = (20 - 1.5x) \mu B/mole$, et dans l'autre cas, que les cations Mn^{3+} occupent statistiquement les trois sites octaédriques (12k, 2a et $4f_{VI}$), ce qui nous fournit $M_0 = (20 - \frac{5}{6}x) \mu B/mole$.

Nous remarquons que le premier modèle correspond à la distribution cationique qui donnerait, dans le modèle colinéaire de Gorter, le moment à saturation plus petit.

Nous observons dans la figure IV-14 que la courbe expérimentale se trouve en dessous de cette valeur théorique.

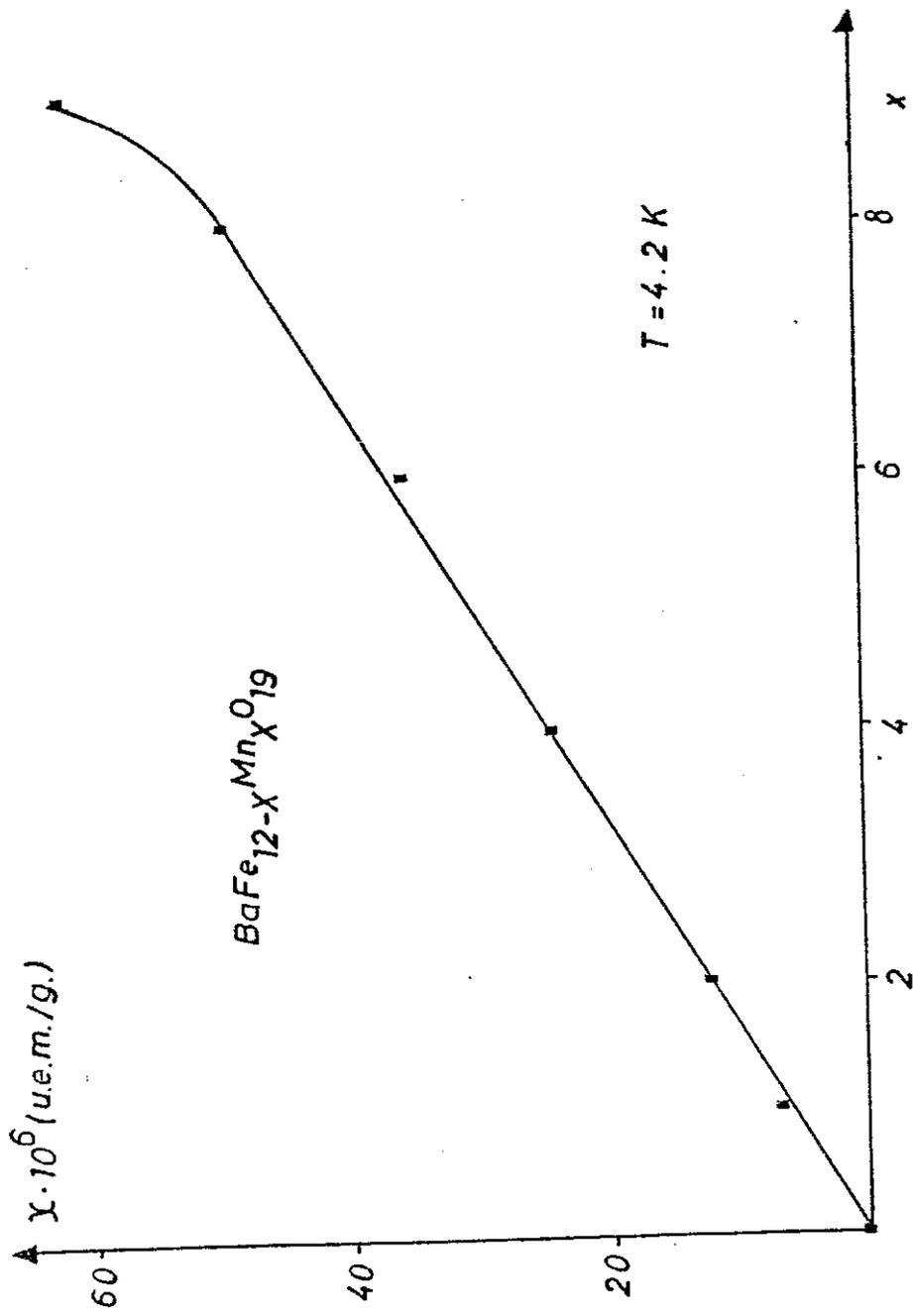


Figure IV-9 : Susceptibilité magnétique superposée à $T = 4.2 \text{ K}$ dans les oxydes $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

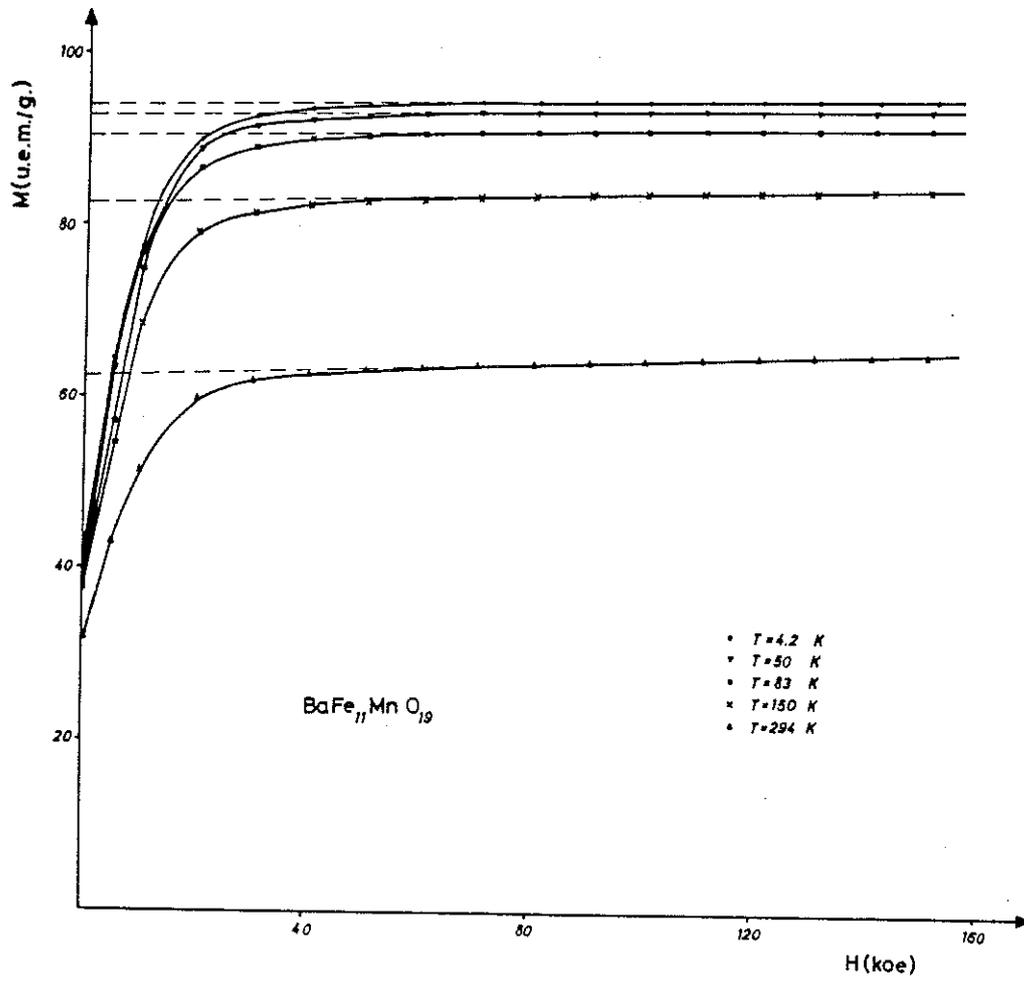


Figure IV-10 (a) : Courbes d'aimantation de $\text{Ba Fe}_{11} \text{ Mn O}_{19}$

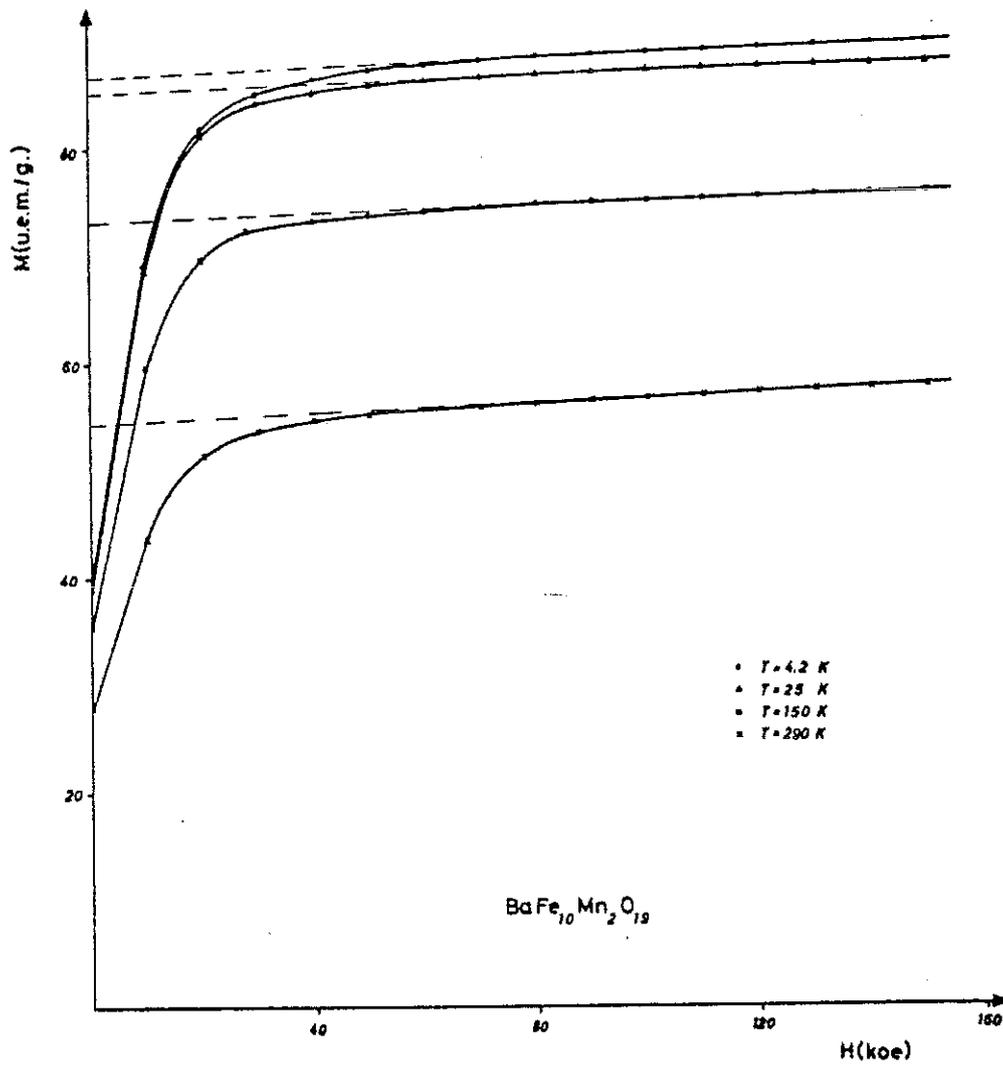


Figure IV-10 (b) : Courbes d'aimantation de $\text{BaFe}_{10}\text{Mn}_2\text{O}_{19}$

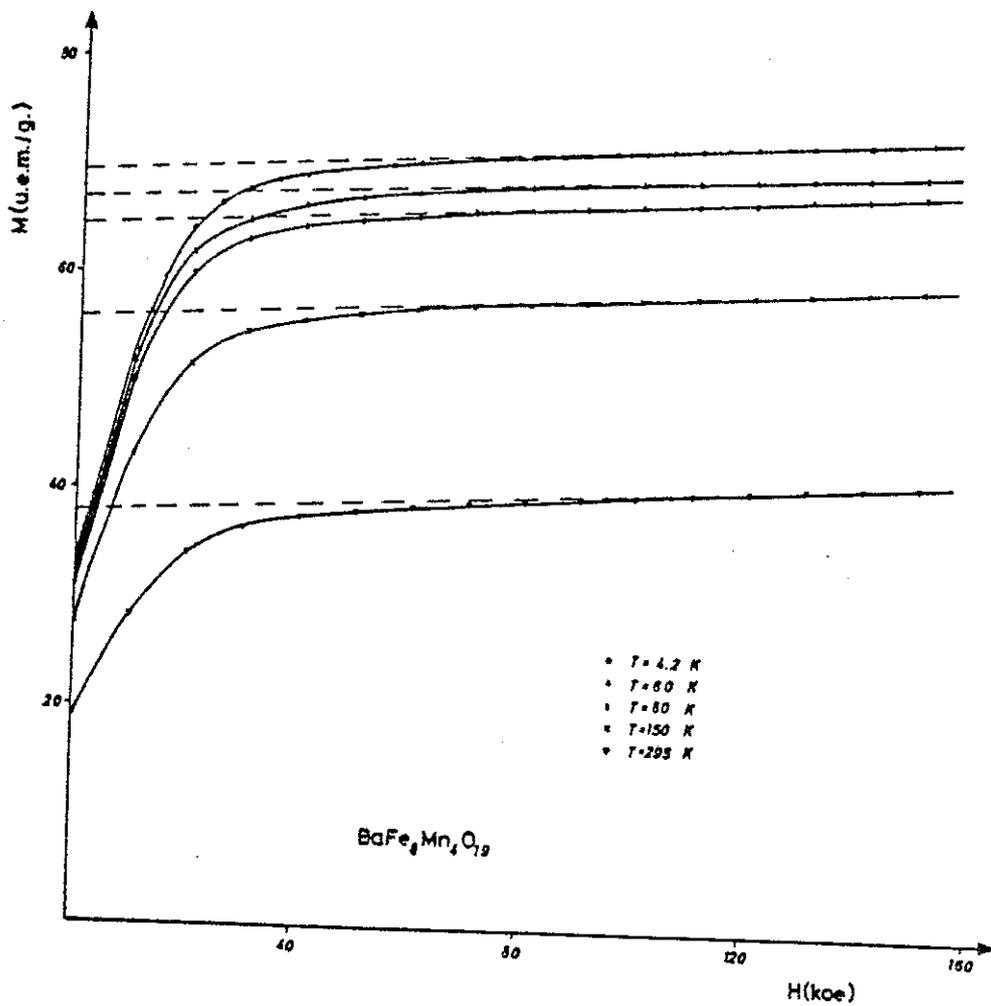


Figure IV-10 (c) : Courbes d'aimantation de $\text{Ba Fe}_8 \text{ Mn}_4 \text{ O}_{19}$

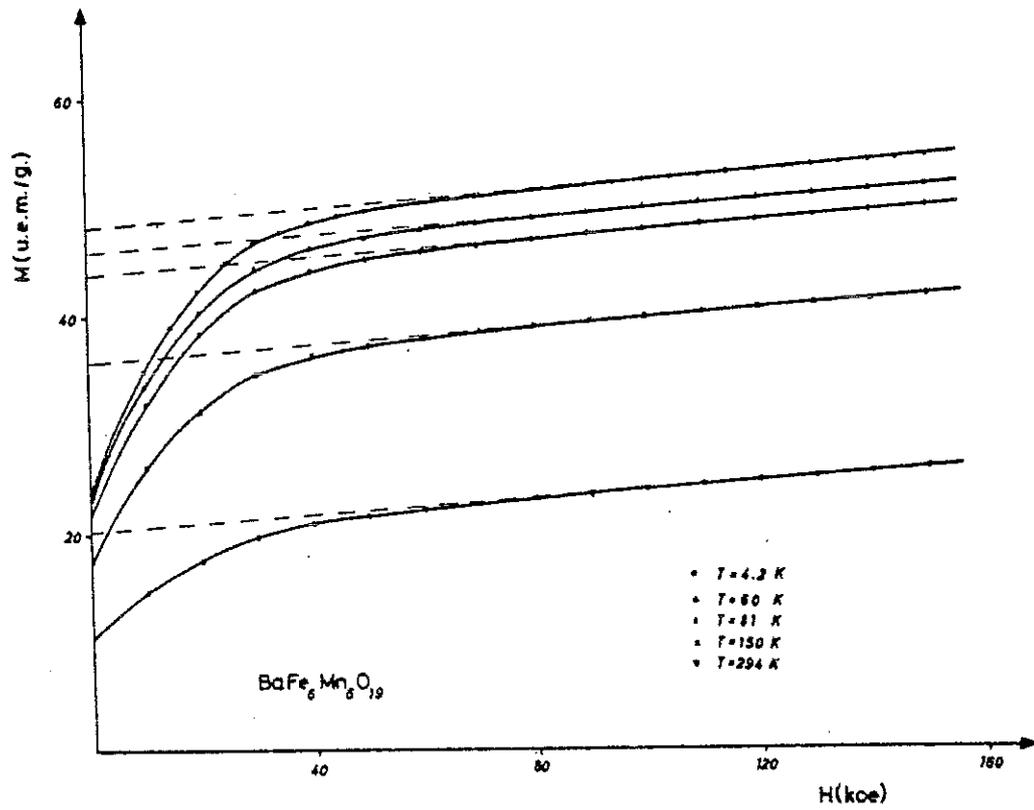


Figure IV-10 (d) : Courbes d'aimantation de $\text{Ba Fe}_6 \text{ Mn}_6 \text{ O}_{19}$

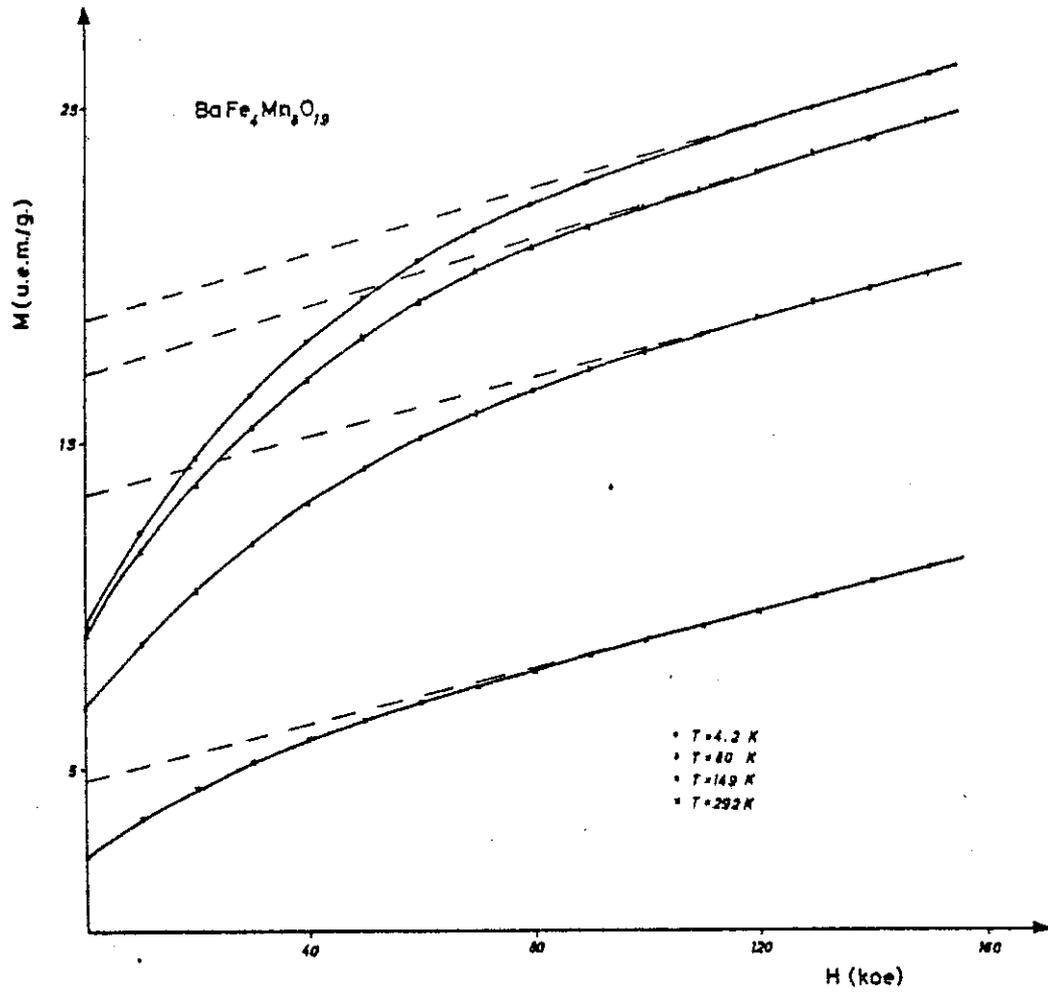


Figure IV-10 (e) : Courbes d'aimantation de $\text{Ba Fe}_4 \text{ Mn}_8 \text{ O}_{19}$

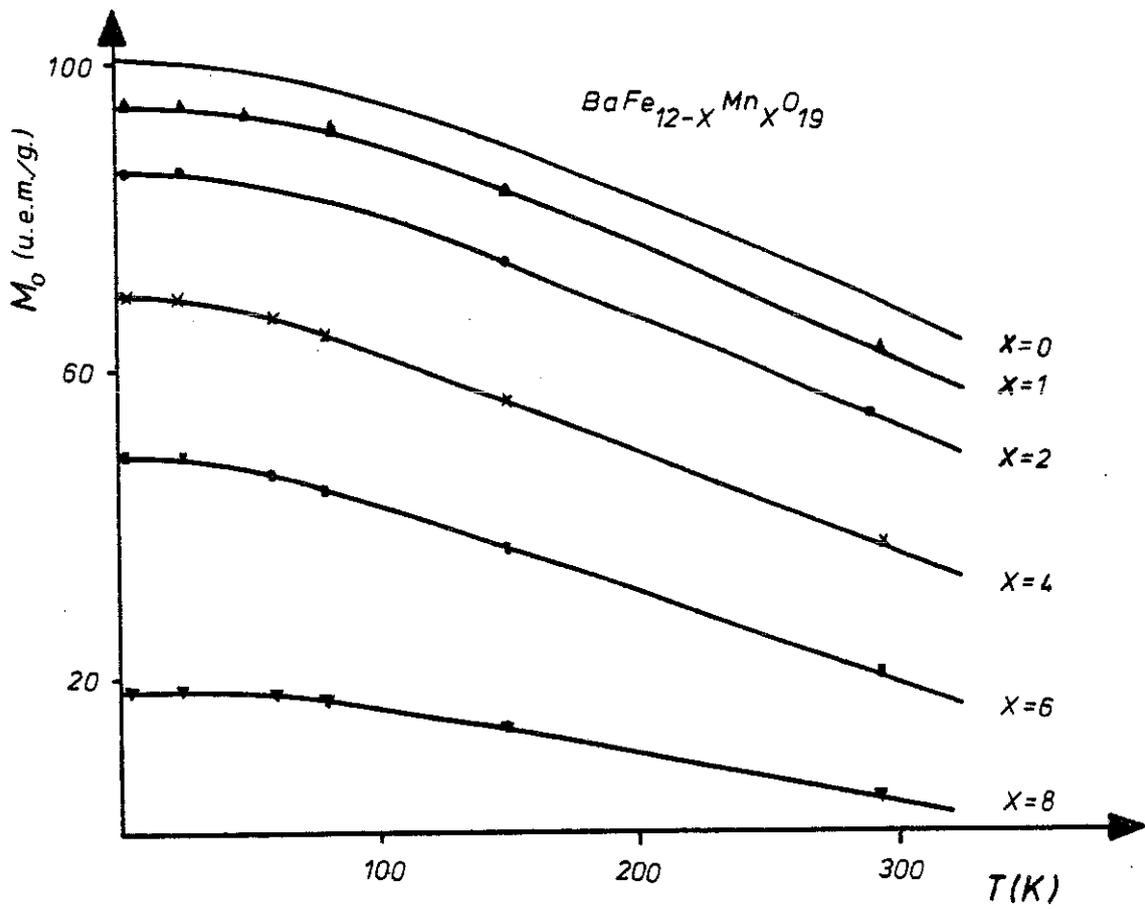


Figure IV-11 : Aimantation à saturation en fonction de la température pour les oxydes $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$

Nous ajoutons encore la valeur calculée pour le composé $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_8 \text{O}_{19}$, en prenant la composition proposée dans le paragraphe III ($\text{Ba Fe}_4^{3+} \text{Mn}_{5.6}^{3+} \text{Mn}_{1.2}^{2+} \text{Mn}_{1.2}^{4+} \text{O}_{19}$). Si nous distribuons les cations de façon à obtenir le moment à saturation le plus petit, nous obtenons :

$$M_o = 8.7 \text{ } \mu\text{B/mole}, \text{ où nous avons pris } \mu(\text{Mn}^{4+}) = 2.6 \text{ } \mu\text{B} \text{ (31)}$$
$$\text{et } \mu(\text{Mn}^{2+}) = 5 \text{ } \mu\text{B}.$$

Cette valeur se trouve toujours bien en dessus de la valeur mesurée $M_o = 3.7 \text{ } \mu\text{B/mole}$.

Nous devons donc en conclure que la structure magnétique de ces composés est nécessairement non colinéaire.

L'existence d'une susceptibilité magnétique superposée est aussi une indication de la non conservation dans ces oxydes de la structure ferri-magnétique colinéaire.

Le fait que cette susceptibilité augmente avec la concentration en ions Mn (Fig. VI-9) semble indiquer que la composante antiferromagnétique se fait de plus en plus importante quand cette concentration augmente.

Quant à la dépendance avec la température de cette composante antiferromagnétique, comme nous l'indique la dépendance avec la température de χ ou $1/\chi$ (fig. IV-12 et fig. IV-13), il semble que quelques anomalies pourraient exister.

Cependant, avant de chercher à comprendre l'origine de ces anomalies, il faudrait compléter nos mesures magnétiques, afin de définir plus précisément l'apparition de ces anomalies.

Les mesures magnétiques que nous avons présenté dans ce paragraphe doivent nécessairement être suivies d'une étude détaillée de la structure magnétique par diffraction de neutrons et par spectroscopie Mössbauer.

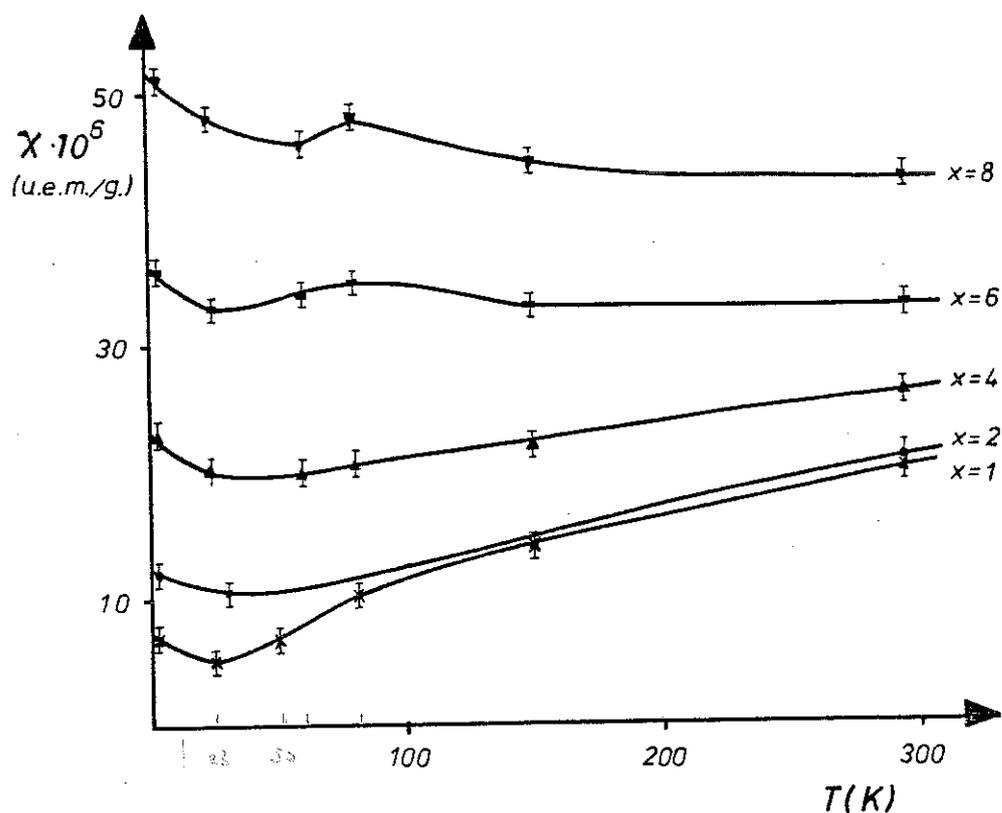


Figure IV-12 : Susceptibilité magnétique superposée en fonction de la température dans $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

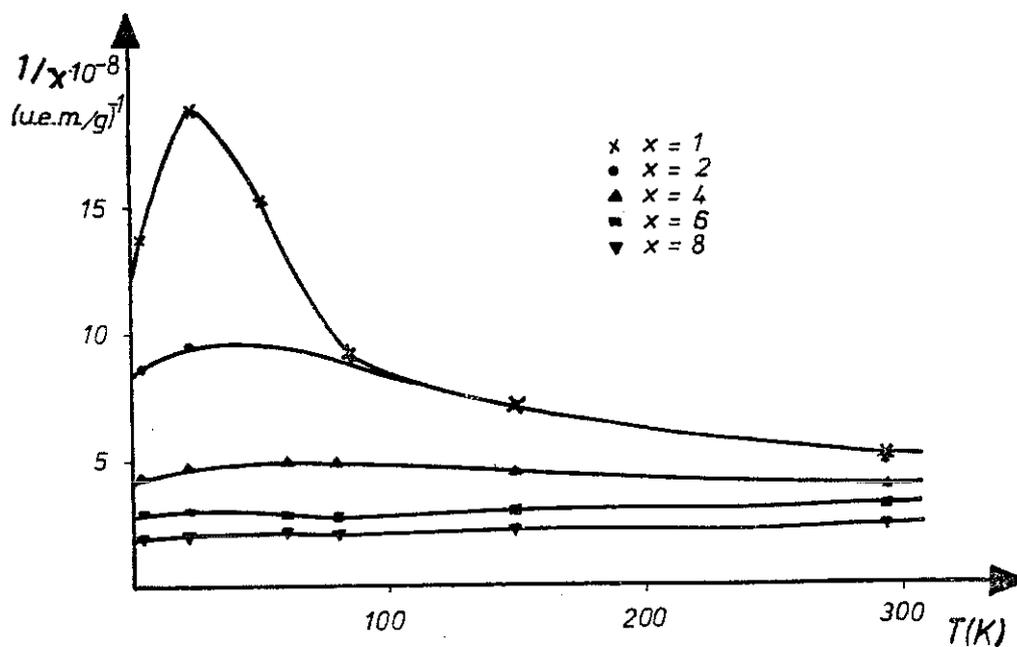


Figure IV-13 : Inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température dans $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$

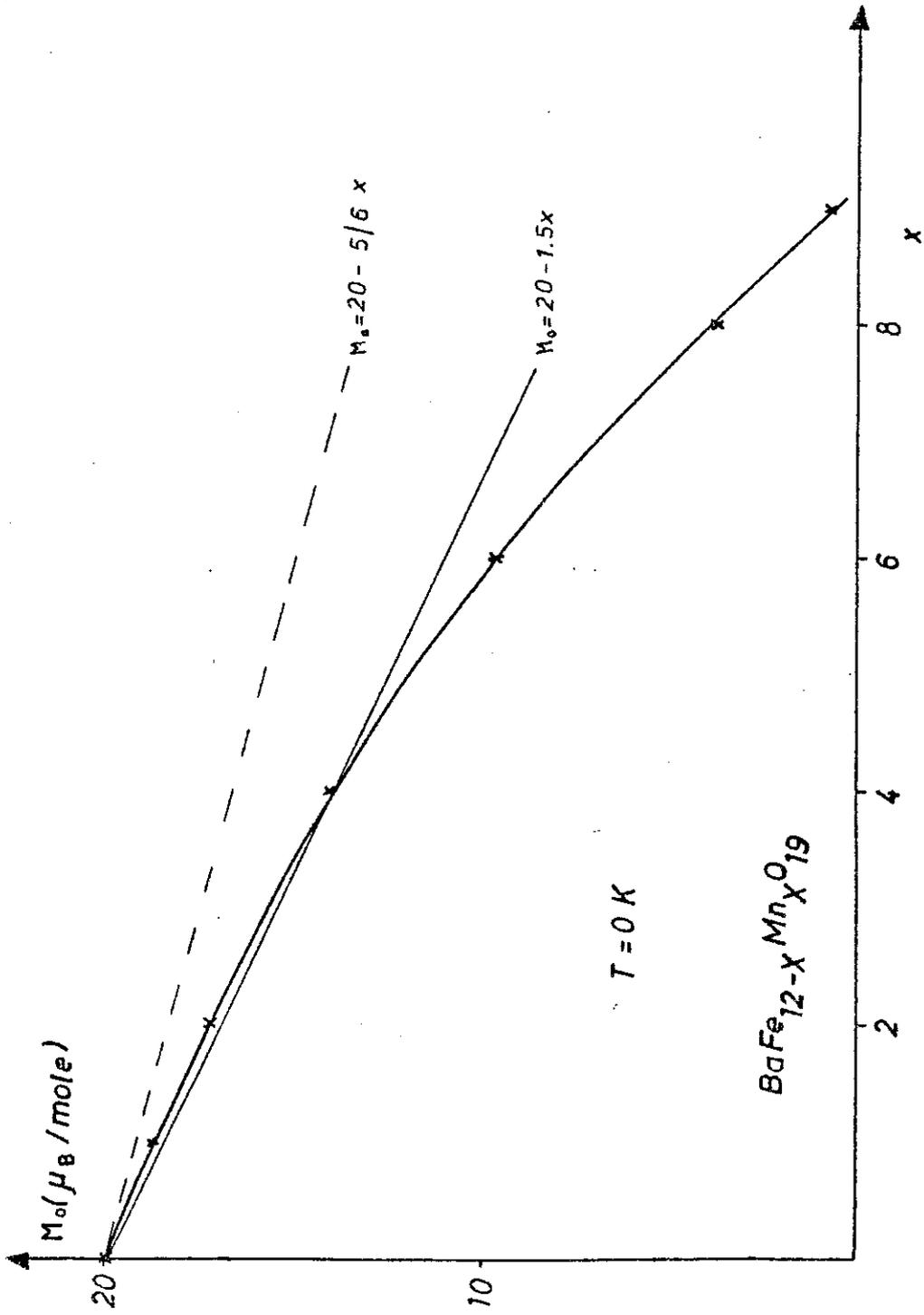


Figure IV-14 : Aimantation à saturation à 0K des oxydes $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$

L'étude par spectroscopie Mössbauer est déjà en cours de réalisation, nous en présentons quelques résultats dans le prochain paragraphe.

L'étude par diffraction de neutrons est prévue pour les prochains mois.

Les mesures magnétostatiques réalisées sont aussi sur le point d'être complétées avec la détermination de la température de Curie, à l'aide d'une balance paramagnétique de Faraday, travaillant à haute température.

C - Etude Mössbauer de la phase magnétique

Nous présentons dans ce paragraphe une étude Mössbauer réalisée sur le composé $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_8 \text{O}_{19}$.

L'analyse de plusieurs spectres obtenus dans une gamme large de températures pour d'autres composés de la série est en cours de réalisation.

Nous avons enregistré à l'aide d'un spectromètre conventionnel travaillant dans le mode d'accélération constante, deux spectres de $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_8 \text{O}_{19}$ avec l'échantillon placé dans un cryostat aux températures $T = 6.0 \text{ K}$ et $T = 90 \text{ K}$.

La source utilisée était de 25 mCi de ^{57}Co diffusé dans Rh métallique. Les vitesses ont été calibrées en enregistrant un spectre de Fe métallique.

L'analyse des spectres a été faite à l'aide d'un programme conventionnel d'affinement par moindres carrés.

Les spectres enregistrés, ainsi que ceux calculés, sont représentés dans la figure IV-15. Les paramètres hyperfins affinés sont indiqués dans le tableau IV-4.

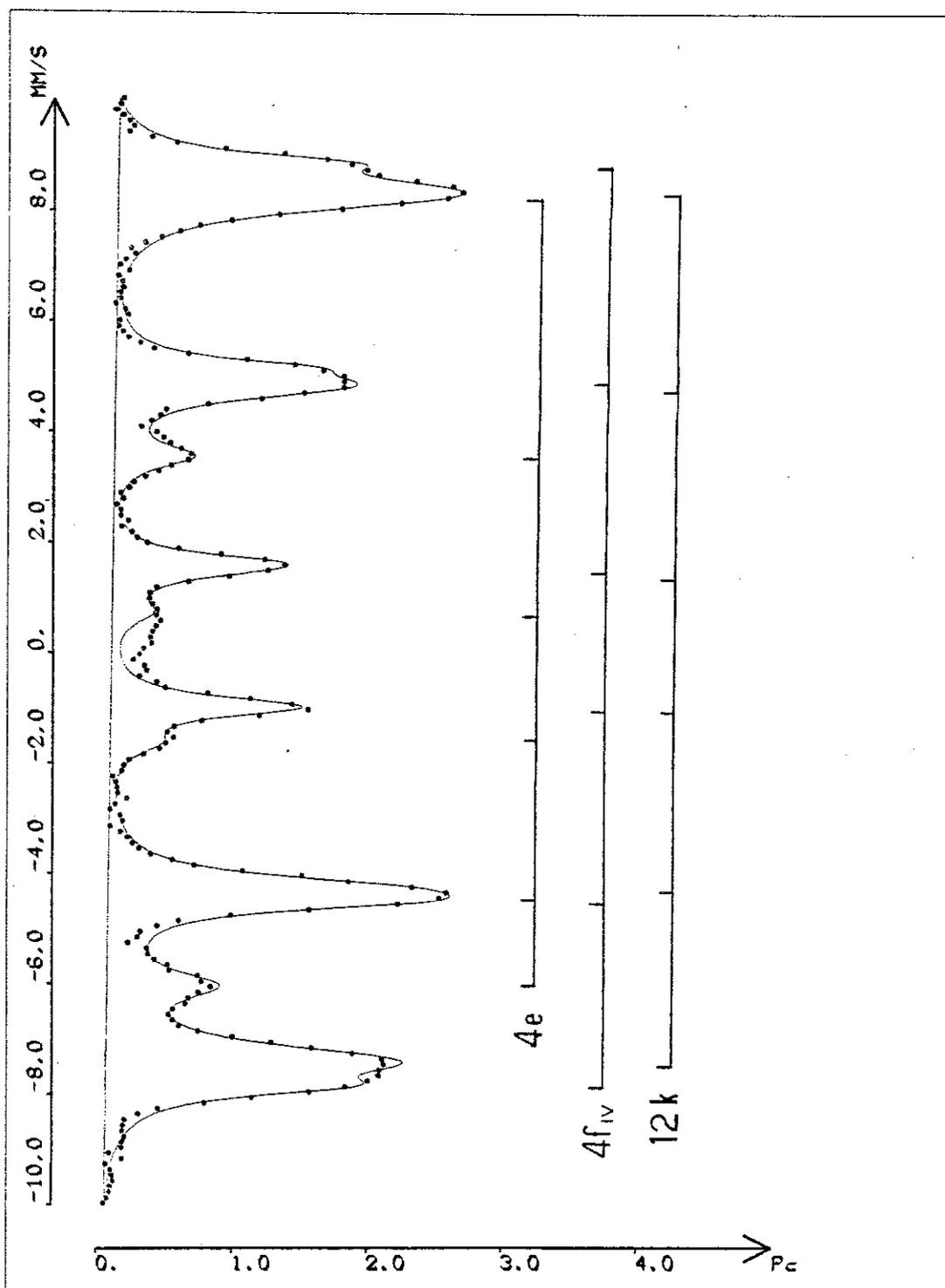


Figure IV-15 (a) : Espectre Mössbauer de $\text{BaFe}_4\text{Mn}_8\text{O}_{19}$ à $T = 6.0\text{K}$

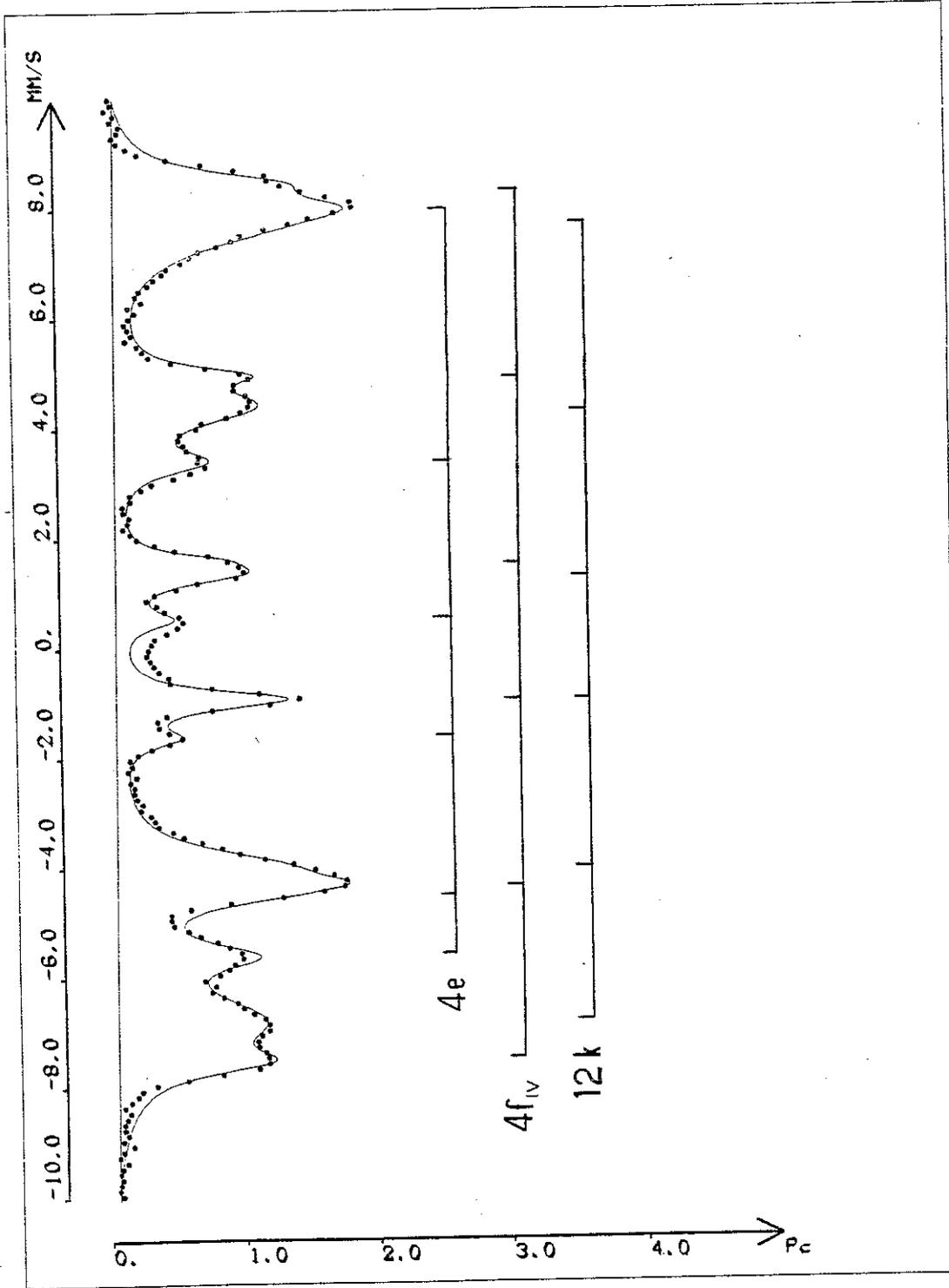


Figure IV-15 (b) : Spectre Mössbauer de $\text{BaFe}_4\text{Mn}_8\text{O}_{19}$ à $T = 90\text{K}$

	Position	IS (mm/s)	H _{hf} (KOe)	4 E _m (a) (mm/s)	Γ _{1/2} (mm/s)	Γ _{2/2} (mm/s)	Γ _{3/2} (mm/s)
T = 90 K	12 k	0.32	450	0.50	0.24	0.41	0.61
	4 f IV	0.39	497	0.28	0.17	0.20	0.27
	4 e	0.31	423	3.44	0.20	0.26	0.28
T = 6 K	12 k	0.36	487	0.39	0.24	0.29	0.36
	4 f IV	0.39	516	0.34	0.17	0.18	0.21
	4 e	0.28	433	3.13	0.26	0.25	0.31

(a) : $4 E_m = \frac{e^2 q Q}{2} (3 \cos^2 \theta - 1)$ où $\frac{e^2 q Q}{2} = \Delta E_Q =$ doublet quadripolaire paramagnétique.

Tableau IV-4 : Paramètres hyperfins de Ba Fe₄ Mn₈ O₁₉ à T = 90 K et T = 6 K.

Nous avons interprété ces spectres comme la superposition de trois sextets correspondant à des cations Fe^{3+} placés dans les sites 12k, 4e et $4f_{\text{IV}}$ de la structure magnétoplombite, conformément à l'interpolation couramment acceptée des spectres Mössbauer de ces oxydes (32).

Les affinements ont été réalisés en imposant aux spectres les contraintes caractéristiques des échantillons polycristallins quant aux rapports d'intensités (1 : 2 : 3), mais en permettant en même temps que les trois largeurs de raie soient différentes. Ceci pour tenir compte du fait que les environnements locaux des cations Fe ne sont pas uniques, à cause du désordre cationique local qui impose une distribution des champs moléculaires, et par conséquent des champs hyperfins.

Les intensités obtenues pour chaque site sont :

$$\begin{aligned} 12k & : I/I_T = 0.60 \quad (5) \\ 4f_{\text{IV}} & : I/I_T = 0.20 \quad (5) \\ 4e & : I/I_T = 0.20 \quad (5) \end{aligned}$$

L'occupation des différents sites qu'on en déduit est :

$$\begin{aligned} N(12k) & = 2.4 \quad (2) \text{ Fe} + 3.6 \text{ Mn} \\ N(4f_{\text{IV}}) & = 0.8 \quad (2) \text{ Fe} + 1.2 \text{ Mn} \\ N(4e) & = 0.8 \quad (2) \text{ Fe} + 0.2 \text{ Mn} \\ N(4f_{\text{VI}}) & = 2 \text{ Mn} \\ N(2a) & = 1 \text{ Mn} \end{aligned}$$

où N = nombre d'ions par unité de formule.

Un essai d'interprétation de cette distribution cationique a déjà été donné dans le paragraphe III.

Les champs hyperfins trouvés, et la dépendance avec la température sont cohérents avec ceux que l'on trouve couramment dans ces oxydes (32).

L'interaction quadrupolaire dans la phase magnétique vaut, dans le cas d'un site avec symétrie axiale :

$$4 \epsilon_m = \Delta E_Q (3 \cos^2 \theta - 1)$$

où $\Delta E_Q =$ doublet quadrupolaire paramagnétique = $\frac{e^2 q_{zz} Q}{2}$
 $e =$ charge de l'électron

$q_{zz} =$ composante principale du tenseur gradient de champ électrique.

$Q =$ moment quadrupolaire du noyau

$\theta =$ angle entre le spin et l'axe principal du gradient de champ électrique.

Ce paramètre, dans le cas où l'on peut déterminer ΔE_Q dans le spectre paramagnétique, nous permet de déterminer θ , l'angle formé entre \vec{S} et \vec{q}_{zz} .

La symétrie locale axiale des sites $4e$ et $4f_{IV}$ (groupe ponctuel $3m$) impose que \vec{q}_{zz} se trouve dans ces sites parallèle à l'axe c de la maille hexagonale. Le site $12k$ par contre, ne possède pas une symétrie axiale (groupe ponctuel m), et par conséquent l'interaction quadrupolaire dans la phase magnétique vaut :

$$4 \epsilon_m = \Delta E_Q (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi)$$

où $\eta = \frac{q_{xx} - q_{yy}}{q_{zz}} =$ paramètre d'asymétrie du tenseur gradient de champ électrique.

$\phi =$ angle azimuthal.

Compte tenu du fait que le spectre paramagnétique des sites $4f_{IV}$ et $12k$ se trouvent superposés (fig. IV-4), nous n'avons pas tenté de déceler quelle est la direction des spin, dans la phase ordonnée, sur ces sites.

Par contre, le site 4e présente un doublet quadrupolaire, dans la phase paramagnétique, très bien résolu. En plus, la valeur très grande de ΔE_Q (1.72 mm/s) donne à ce site une bonne sensibilité à l'orientation des spin dans la phase ordonnée.

Des études de ce genre ont déjà permis de déterminer dans $Ba Fe_{12-x} M_x O_{19}$ ($M = In, Sc$) - (5), qui présentent des structures magnétiques respectivement angulaire, hélicoïdale conique, l'angle qui existe entre les spin et l'axe c.

Dans notre échantillon, nous trouvons pour le site 4e ($\Delta E_Q = 1.72$ mm/s) :

$$\begin{array}{ll} T = 90 \text{ K} & 4 \epsilon_m = 3.44 \text{ mm/s} ; \theta = 0^\circ \\ T = 6 \text{ K} & 4 \epsilon_m = 3.13 \text{ mm/s} ; \theta = 14^\circ \end{array}$$

Nous remarquons cependant, que la valeur de ΔE_Q dans ce site semble subir une augmentation de 0.3 mm/s à $T \approx 70$ K dans $Ba Fe_{12} O_{19}$ (18), à cause des caractéristiques dynamiques très particulières de ce site, qui ont déjà été discutées dans les chapitres 2 et 3.

Si l'on accepte donc que cette discontinuité existe aussi dans notre composé, nous déterminons :

$$T = 6 \text{ K} \quad 4 \epsilon_m = 3.13 \text{ mm/s} ; \theta = 23^\circ$$

Ce résultat confirme, sans aucun doute, que la structure magnétique de $Ba Fe_4 Mn_8 O_{19}$ à basse température n'est plus coaxiale avec l'axe c.

Par contre, à $T = 90$ K, le sous réseau 4e est redevenu colinéaire à l'axe c.

A ce propos, nous remarquons que la susceptibilité superposée déterminée lors de nos mesures magnétiques, semble présenter une légère protubérance autour de $T = 80$ K, température intermédiaire à celles où

nous trouvons un alignement colinéaire et non colinéaire avec l'axe des spin du sous-réseau 4e.

Nous observons aussi, que les largeurs de raie des Lorentziennes du site 12k sont anormalement grandes, et en plus, elles augmentent avec la température.

Ce résultat doit être interprété comme une indication de l'existence d'une distribution d'interactions hyperfines. Cette distribution peut être due soit à une distribution de valeurs de \vec{H}_{hf} , soit à une distribution d'orientations de H_{hf} par rapport aux axes principaux du tenseur gradient de champ électrique.

La distribution de valeurs de H_{hf} peut avoir son origine dans l'existence d'environnements locaux différents, chacun avec un champ moléculaire différent à cause de la différence des interactions d'échange Fe-Fe et Fe-Mn. La grande sensibilité de ce site à cet effet est due à l'importance relative des interactions antiferromagnétiques entre ce sous-réseau et les sous-réseaux 12k, 2a et 4e (33).

Nous signalons cependant que ces effets perturbatifs n'arrivent pas à fournir deux ou trois \vec{H}_{hf} bien différenciés, comme c'est le cas dans $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{M}_x \text{O}_{19}$ ($M = \text{Ga, In, Sc}$) - (3,5).

La distribution d'orientations de H_{hf} pourrait avoir comme origine l'existence d'une structure magnétique complexe, où les différents sites 12k deviennent inéquivalents.

Décidément, nos mesures par spectroscopie Mössbauer ne nous permettent pas de proposer un modèle de structure magnétique, mais elles peuvent quand même délimiter les modèles possibles.

En particulier, nous signalons qu'une structure magnétique hélicoïdale conique, avec un angle d'ouverture du cône $\theta = 23^\circ$, tels que nous l'avons mesuré pour le site 4e à 6 K, ne pourrait en aucun cas expliquer nos mesures magnétiques.

Il est intéressant de remarquer que les mesures Mössbauer concernent seulement les cations Fe, ce qui peut apporter des renseignements complémentaires à ceux que l'on peut déduire par diffraction neutronique, où on détermine la structure magnétique moyenne des cations Fe et Mn distribués au hasard dans un même site.

En ce sens, il nous semble aussi très intéressant de réaliser des expériences de spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique intense (34), expériences qui nous permettraient de déterminer la direction des spin de tous les sous-réseaux, et non pas seulement celui des Fe dans le site 4e.

D - Anisotropie magnétique

L'étude expérimentale de l'anisotropie magnétique est faite couramment sur des monocristaux, par des méthodes comme la mesure de la courbe d'aimantation selon des directions cristallographiques précises, l'étude des couples ou la résonance ferromagnétique (35).

Cependant, l'importance croissante des matériaux magnétiques amorphes et des solutions solides cristallines où la croissance de cristaux s'avère parfois difficile, a fait développer récemment d'autres techniques, comme la SDP (Singular Detection Point) - (36), ou l'analyse quantitative de la loi d'approche à la saturation (23,30), qui peuvent aussi nous fournir des renseignements sur l'anisotropie magnétique.

Nous présentons dans ce paragraphe une étude de l'anisotropie magnétocristalline des composés $Ba Fe_{12-x} Mn_x O_{19}$, réalisée à partir de l'analyse de la loi d'approche à la saturation.

Cette méthode de détermination des constantes d'anisotropie a déjà été utilisée dans des composés comme Ni métallique (22, page 838), Co métallique (23), des ferrites spinelle et grenat (37), et l'hexaferrite $Ba Fe_{12} O_{19}$ (23, 38).

Comme nous l'avons indiqué dans le paragraphe IV-A, l'approche à la saturation d'un ferromagnétique peut être représentée, dans des champs suffisamment intenses pour avoir des monodomains magnétiques, comme :

$$M = M_0 \left(1 - \frac{B}{H^2} - \frac{C}{H^3} \right) + \chi H$$

Si l'on déduit χ à partir de la zone saturée de la courbe d'aimantation, nous pouvons l'équation :

$$Y = M - \chi H = M_0 \left(1 - \frac{B}{H^2} - \frac{C}{H^3} \right)$$

qui peut nous fournir des valeurs des constantes B et C.

Nous rappelons que pour un composé uniaxe avec symétrie hexagonale, cette équation se réduit à :

$$Y = M_0 \left[1 - \frac{1}{15} \left(\frac{H_a}{H} \right)^2 \left[1 + \frac{16}{7} \frac{K_2}{K_1} + \frac{32}{21} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^2 \right] - \frac{2}{105} \left(\frac{H_a}{H} \right)^3 \left[1 + \frac{16}{3} \frac{K_2}{K_1} + \frac{64}{11} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^2 + \frac{1024}{429} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^3 \right] \right]$$

où $H_a = \frac{2K_1}{M_0}$ = champ d'anisotropie.

Si nous étudions le domaine de champs où $H > 2-3 H_a$, nous pouvons négliger le terme en $1/H^3$, étant donné que :

$$O\left(\frac{1}{H^2}\right) = 10.0\left(\frac{1}{H^3}\right)$$

Par exemple, dans Ba Fe₁₂ O₁₉ où $\chi = 0$, la représentation de M en fonction de $1/H^2$ fournit une droite pour $H \geq 30$ KOe (fig. IV-16).

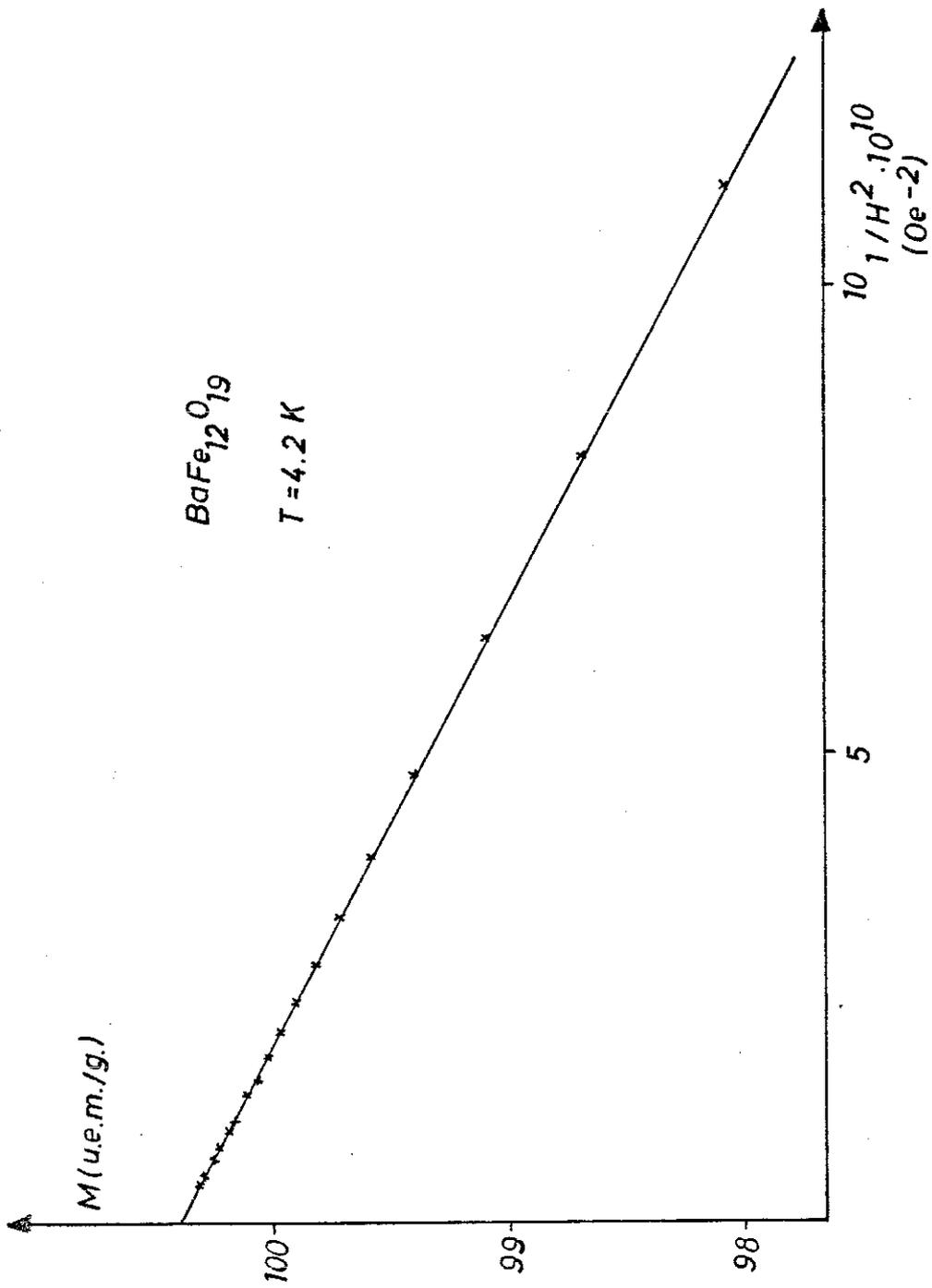


Figure IV-16 : Approche à la saturation de $BaFe_{12}O_{19}$ à $T = 4.2K$

Dans cet oxyde, il est bien connu que $K_2 \approx 0$ (39), et par conséquent, la loi d'approche à la saturation se réduit à :

$$M = M_0 \left[1 - \frac{1}{15} \left| \frac{H_a}{H} \right|^2 \right]$$

Nous déduisons, à partir de nos mesures à $T = 4.2$ K :

$$\begin{aligned} H_a &= 17.5 \text{ KOe} \\ K_1 &= 4.5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3 \end{aligned}$$

en très bon accord avec les valeurs mesurées sur monocristal ou sur poudre par d'autres techniques (23, 36, 38, 39).

Pour les autres membres de la série, nous n'avons aucune information expérimentale qui puisse nous indiquer si le terme d'ordre 4, K_2 , continue à être négligeable. Cependant, il a été montré, d'un point de vue théorique, que les structures magnétiques complexes des hexaferrites sont stables si l'on tient compte dans l'Hamiltonien magnétique de l'anisotropie magnétique jusqu'aux termes du quatrième ordre, et de l'échange antisymétrique de Dzialoshinskii - Moriya (40). Il faudrait donc connaître la structure magnétique de ces composés pour avoir des indications sur la validité de l'approximation $K_2 \approx 0$.

Nous représentons donc graphiquement, pour toutes les courbes d'aimantation obtenues, Y en fonction de $1/H^2$, et la pente de la droite obtenue nous permet de déterminer les valeurs de H_a et K_1 . On trouve un exemple de ces représentations dans la figure IV-17, où nous présentons les résultats obtenus pour $\text{Ba Fe}_6 \text{ Mn}_6 \text{ O}_{19}$ à $T = 4.2$ K.

Les valeurs obtenues pour quelques composés de la série, à $T = 4.2$ K, sont représentées dans la figure IV-18, et leur dépendance avec la température dans la figure IV-19.

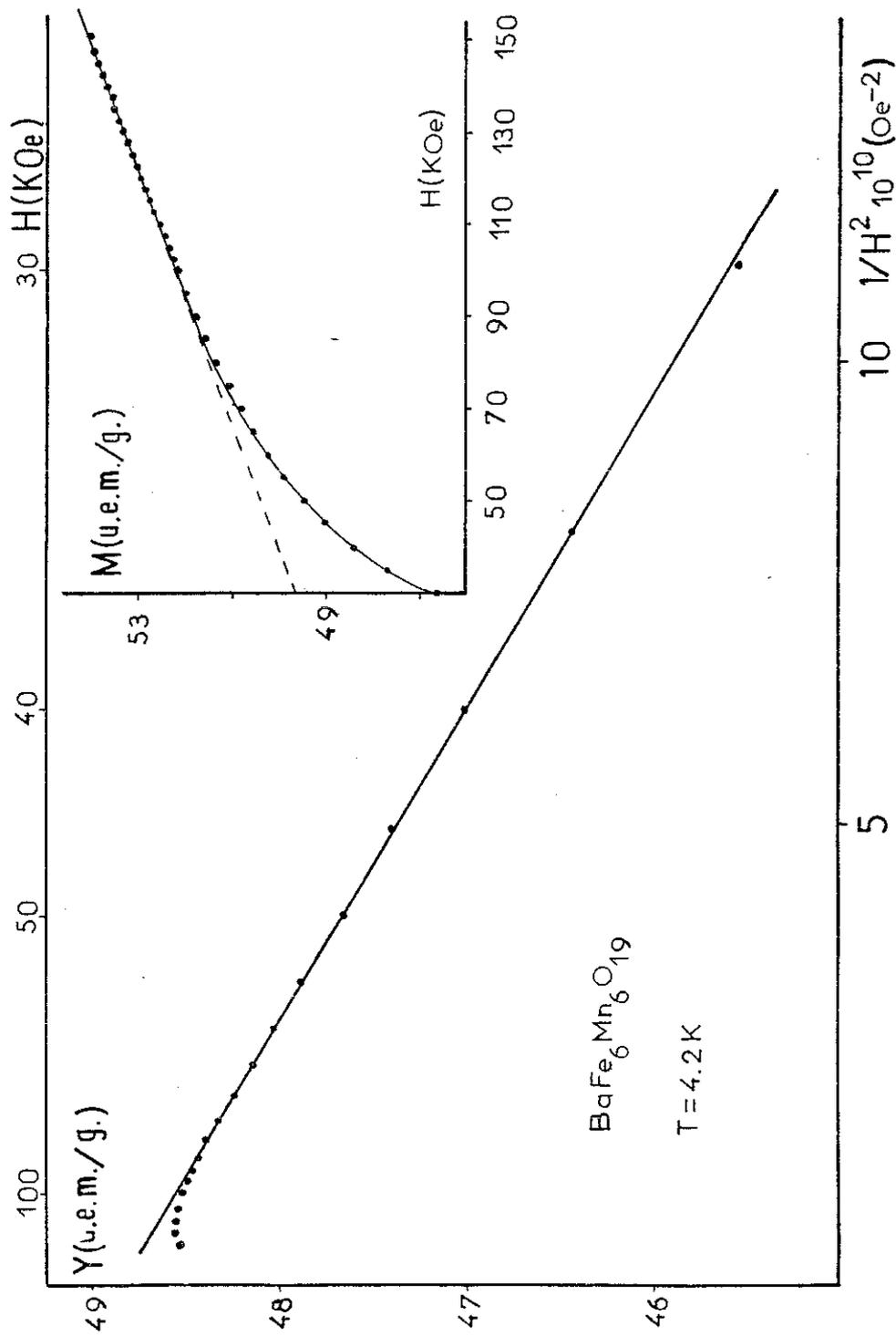


Figure IV-17 : Approche à la saturation et susceptibilité magnétique superposée de $\text{BaFe}_6\text{Mn}_6\text{O}_{19}$ à $T = 4.2\text{K}$

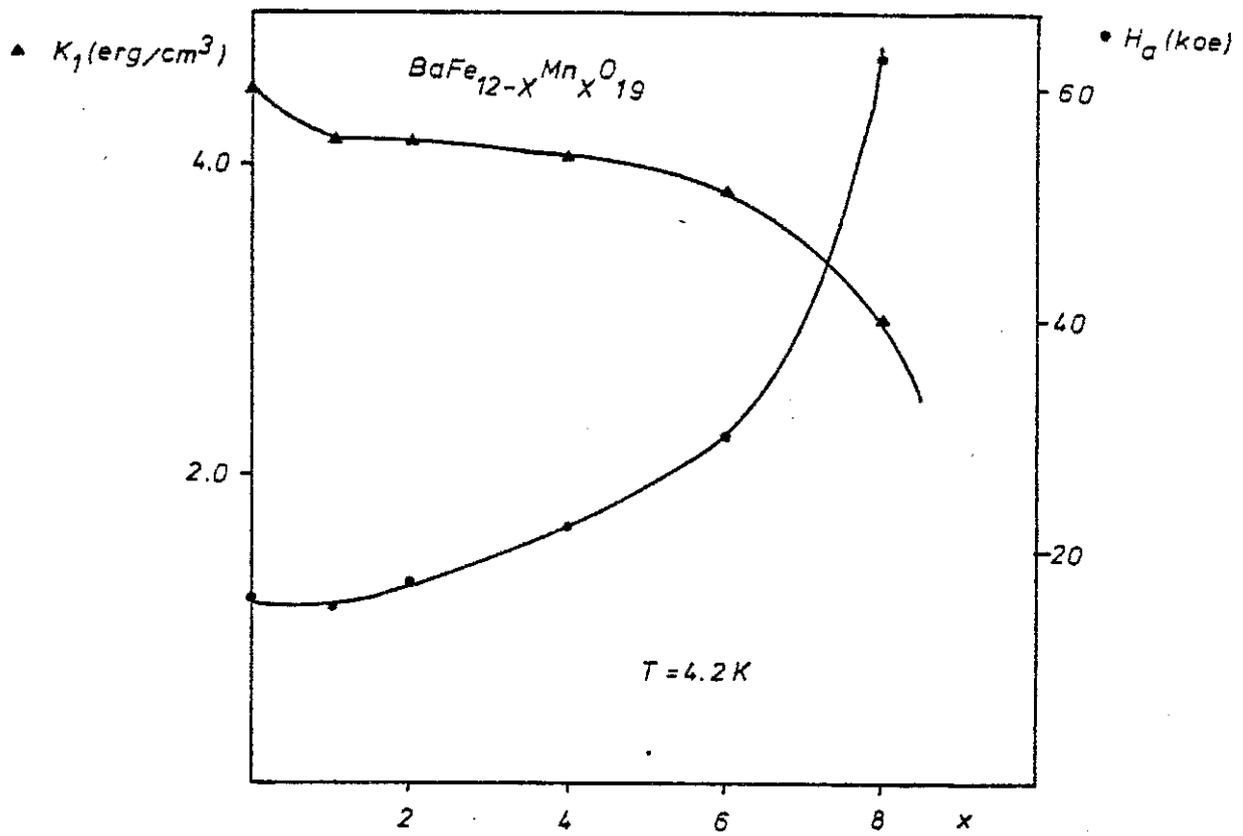


Figure IV-18 : Constante d'anisotropie K_1 et champ d'anisotropie H_a dans $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$ à $T = 4.2 K$

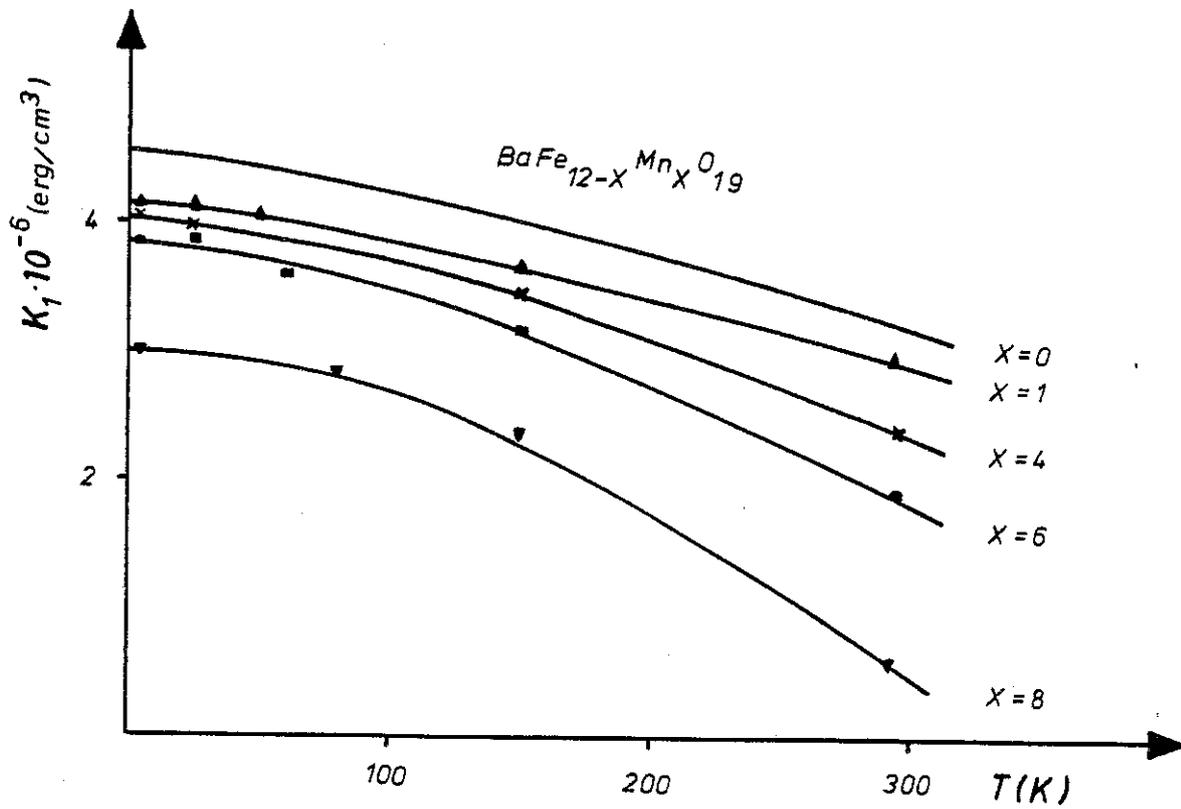


Figure IV-19 : Dependence avec la temperature de K_1 dans $BaFe_{12-x}Mn_xO_{19}$

Les résultats de la figure IV-18 nous indiquent que la constante d'anisotropie décroît avec x , d'abord faiblement (12% pour $x = 4$), puis plus rapidement (33% pour $x = 8$).

Pour pouvoir interpréter correctement ces résultats, il faudrait nécessairement connaître la distribution cationique des ions Mn.

Dans $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$, il a été montré à partir d'une analyse selon la théorie de Callen et Callen (41), de la dépendance avec la température des champs hyperfins des différents sous-réseaux, que l'anisotropie à un ion de ce composé provient pour 50% du sous-réseau 12k et 50% du sous-réseau 4e (42).

Il se pourrait donc que la faible diminution initiale de K_1 soit due à une faible incorporation d'ions Mn au sous-réseau 12k, étant donné que le sous-réseau 4e n'est pas substitué initialement.

En tout cas, nous pouvons conclure que les cations Mn qui entrent dans la structure donnent une contribution moins positive que le cation Fe^{3+} à K_1 . La diminution plus importante de K_1 à partir de $x = 6$, pourrait être causée par la diminution du nombre d'ions Fe^{3+} dans le sous-réseau 4e. L'augmentation de H_a avec x est associée à la diminution plus rapide de l'aimantation à saturation M_s .

V - CONCLUSION

Nous avons synthétisé en forme polycristalline une nouvelle série de ferrites hexagonaux de composition $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$. Cette synthèse ne peut pas être faite à des températures supérieures à 1050°C , sinon le cation Mn^{3+} se réduit avant de réagir et donne des impuretés de la spinelle $\text{Mn Fe}_2 \text{O}_4$.

La caractérisation cristallographique par diffraction des rayons X nous a montré que la structure magnétoplombite subit une distorsion progressive de la maille hexagonale dans les composés avec $x \leq 8$. Cette distorsion est caractérisée par une augmentation du paramètre de maille a et une diminution du paramètre c .

Le composé extrême de la série, $\text{Ba Fe}_3 \text{Mn}_9 \text{O}_{19}$, possède une maille unité de symétrie triclinique, plus compacte que les autres membres de la série.

Nous avons interprété ces résultats comme issus d'un effet Jahn-Teller dynamique d'abord ($x \leq 8$), et statique à la fin ($x = 9$), produit par les cations Mn^{3+} logés dans les sites octaédriques de la structure.

Nous pensons qu'il serait intéressant d'étudier le composé $\text{Ba Fe}_3 \text{Mn}_9 \text{O}_{19}$ à l'aide de la diffraction des rayons X à haute température, afin de déterminer la température à laquelle se produit la transition de phase ferroélastique.

Les spectres Mössbauer obtenus dans la phase paramagnétique pour quelques composés de la série nous montrent que le site à coordinance cinq n'est presque pas occupé par les ions Mn dans toute la série. D'un point de vue cristallochimique, la préférence des cations Fe^{3+} par rapport aux cations Mn^{3+} pour ce site appuie la suggestion faite dans les chapitres précédents visant à considérer ce site davantage comme tétraédrique que comme bipyramidal.

La diminution du gradient de champ électrique au niveau des noyaux ^{57}Fe du sous-réseau 4e montre que l'environnement local de ces cations change d'une manière progressive avec la substitution des cations Fe par les cations Mn.

Nous avons proposé une distribution cationique, ainsi que l'existence d'un désordre de valence des cations Mn dans l'oxyde $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_8 \text{O}_{19}$ d'après nos mesures Mössbauer dans la phase magnétique.

D'après tous ces résultats, une étude de ces composés par diffraction neutronique dans la phase paramagnétique s'avère extrêmement intéressante. Elle nous permettra de déterminer les détails de la distorsion subie par la structure, et en conséquence de comprendre l'évolution suivie par la configuration locale du site 4e, mise en évidence par spectroscopie Mössbauer.

De plus, cette étude nous permettra de déterminer la distribution cationique, ce qui est une démarche préalable à tous les essais d'interprétation des propriétés physiques de ces composés.

Nous pensons ainsi que le travail que nous avons présenté peut être élargi avec une étude de ces composés à l'aide de la résonance magnétique nucléaire (RMN) de ^{55}Mn . Cette expérience permettrait de confirmer le désordre de valence que nous avons proposé pour les cations Mn, et de donner l'occupation dans chaque sous-réseau des différents cations. L'existence de ce désordre de valence pourrait se confirmer également à l'aide de mesures de conductivité électrique.

Nous avons effectué des mesures d'aimantation dans la gamme de températures $4.2 \text{ K} \ll T \ll 300 \text{ K}$, sous un champ magnétique maximum de 150 KOe, pour quelques composés de la série.

L'analyse de ces mesures nous a montré l'existence d'une susceptibilité différentielle constante à fort champ qui augmente avec la teneur en Mn. De plus, elle nous a permis de déduire l'aimantation à saturation en fonction de la température.

L'aimantation à saturation à 0 K que nous avons déduite pour ces composés montre que la structure magnétique est forcément non colinéaire. L'existence d'une susceptibilité superposée est aussi une indication de l'existence d'une composante antiferromagnétique superposée.

A partir des valeurs de l'interaction quadrupolaire du site 4e dans la phase magnétique de $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_8 \text{O}_{19}$, mesurée dans les spectres Mössbauer, nous avons montré que les spins de ce site forment un angle de 23° avec l'axe c à $T = 6 \text{ K}$, et qu'ils subissent une réorientation vers l'axe c entre 6 K et 90 K.

Il a été montré dans ce chapitre que l'étude de l'approche à la saturation sur des échantillons polycristallins peut donner des renseignements sur l'anisotropie magnétique.

En particulier, nous avons montré que l'anisotropie magnéto-cristalline de ces oxydes a été diminuée légèrement par rapport à $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. La compréhension de ce comportement doit se trouver dans l'incorporation sélective des ions Mn aux cinq sous-réseaux de la structure, et à la contribution moins importante des ions Mn à l'anisotropie magnétique macroscopique.

Une étude par diffraction de neutrons dans la phase magnétique doit suivre notre travail, elle nous permettra de déterminer la structure magnétique moyenne des cations Fe et Mn.

Dans le but de lever toutes les ambiguïtés que peuvent laisser les diffractogrammes de neutrons, il est aussi intéressant d'étudier ces composés à l'aide de la spectroscopie Mössbauer sous champ intense, technique qui doit nous permettre de déterminer la configuration magnétique des cations Fe indépendamment des ions Mn.

BIBLIOGRAPHIE

(1) - E.F. Bertaut, A. Deschamps, R. Pauthenet, S. Pickart
J. Phys. Radium 20, 404 (1959)

(2) - G. Albanese, G. Asti, P. Batti
Nuovo cim. 58B, 480 (1968)

G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu
Nuovo Cim. 15B, 147 (1973)

D.J. De Bitetto
J. Appl. Phys. 35, 3482 (1964)

V. Florescu, M. Popescu, C. Ghizdean
Int. J. Magnt. 5, 257 (1974)

G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)

(3) - G. Albanese, G. Asti, P. Batti
Nuovo Cim. 58B, 467 (1968)

R.K. Gubaidullin, N.G. Ivoilov, E.S. Romanov
Sov. Phys. Solid State 22, 158 (1980)

(4) - Y.A. Mamalui, A.A. Muraklovskii, A.A. Taran
Sov. Phys. Solid state 14, 1703 (1973)

M.I. Namtalishvili, O.P. Aleshko-Ozhevskii, I.I. Yamzin
Sov. Phys. Solid State 13, 2137 (1972)

(5) - G. Albanese, A. Deriu, E. Lucchini, G. Slokar
Appl. Phys. A26, 45 (1981)

- (6) - T.M. Perekalina, V.P. Cheparin
Sov. Phys. Solid State 9, 2524 (1968)
- O.P. Aleshko-Ozhevskii, R.A. Sizov, I.I. Yamzin, V.A. Lubimtsev
Sov. Phys. JETP 28, 425 (1969)
- O.P. Aleshko-Ozhevskii, I.I. Yamzin
Sov. Phys. JETP 29, 655 (1969)
- (7) - H.B.G. Casimir, J. Smit, U. Enz, J.F. Fast, H.P.J. Wijn, E.W. Gorter,
A.J.W. Duyvesteyn, J.D. Fest, J.J. de Jong
J. Phys. Radium 20, 360 (1959)
- T.A. Khimich, U.F. Belov, M.N. Shipko, E.V. Korneev
Sov. Phys. JETP 30, 217 (1970)
- E. Kreber, U. Gonser
Appl. Phys. 10, 175 (1976)
- R.A. Sadykov, O.P. Alesko-Ozhevskii, N.A. Artemev
Sov. Phys. Solid State 23, 1090 (1981)
- (8) - P.M. Rao, A. Gerard, F. Grandjean
Phys. Stat. Sol. (a) 54, 529 (1979)
- (9) - F.K. Lotgering
J. Phys. Chem. Solids 35, 1633 (1974)
- (10) - J.Z. Lin, M. Lu, T. Jing, Z. Wang, H. Zhai
Proc. Int. Conf. Ferrites, 350 (1980)
- H.R. Zhai, J.Z. Lin, M. Lu
J. Appl. Phys. 52, 2323 (1981)

- (11) - E.W. Gorter
Proc. I.E.E.E. 104 B, 255 (1957)
- (12) - H.A. Jahn, E. Teller
Proc. Roy. Soc. A 161, 220 (1937)
- (13) - J.D. Dunitz, L.E. Orgel
J. Phys. Chem. Solids 3, 20 (1957)
- J.B. Goodenough
J. Phys. Radium 20, 155 (1959)
- (14) - D. Reinen
J. Solid State Chem. 27, 71 (1979)
- (15) - B. Bochu, J.L. Buevoz, J. Chenavas, A. Collomb, J.C. Joubert,
M. Marezio
Solid State Comm. 36, 133 (1980)
- (16) - J.D. Dunitz, L.E. Orgel
J. Phys. Chem. Solids 3, 318 (1957)
- (17) - E.F. Bertaut, M. Mercier, R. Pauthenet
J. Physique 25, 550 (1964)
- (18) - E. Kreber, U. Gonser, A. Trautwein, F.E. Harris
J. Phys. Chem. Solids 36, 263 (1975)
- (19) - F. Krishnan
"International School of Physics Enrico Fermi", course LXX,
"Physics of Magnetic Garnets", A. Paoletti ed., p. 504,
North-Holland (1978)
- R.L. Streever, T.R. Aucoin, P.J. Caplan
J. Phys. Chem. Solids 32, 519 (1971)

- (20) - V.A.M. Brabers, J. Terhell
Phys. Stat. Sol. (a)69, 325 (1982)
- (21) - A. Krishnamurthy, B.K. Srivastava, S. Lokanathan
Solid State Comm. 39, 983 (1981)
- (22) - A. Herpin
"Théorie du magnétisme", P.U.F. (1968)
- (23) - R. Grössinger
Phys. Stat. Sol.(a)66, 665 (1981)
J. Mag. Mag. Mat. 28, 137 (1982)
- (24) - J.P. Rebouillat
Thèse Université de Grenoble, CNRS - AO 6989 (1972)
- (25) - R. Pauthenet
Ann. Phys. 5, 51 (1970)
- M. Guillot, H. Le Gall
J. Physique 38, 871 (1977)
- A.E. Clark, E. Callen
J. Appl. Phys. 39, 5972 (1968)
- (26) - B. Boucher, R. Buhl, M. Perrin
J. Phys. Chem. Solids 31, 363 (1970)
- (27) - E. Prince
Acta Cryst. 10, 554 (1957)
- J.S. Jacobs
J. Phys. Chem. Solids 11, 1 (1959) ; 15, 54 (1960)

- (28) - A. Collomb
Thèse Université de Grenoble, CNRS - AO 12.577 (1976)
- (29) - I.S. Jacobs, R.A. Beyerlein, S. Foner, J.P. Remeika
Int. J. Magn. 1, 193 (1971)
- (30) - K. Kronmüller, H. Grimm
J. Mag. Mag. Mat. 6, 57 (1977)
- (31) - E.F. Bertaut, G. Buisson, J. Quezel-Ambunaz, G. Quezel
Solid State Comm. 5, 25 (1967)
- (32) - J.S. van Wieringen, J.G. Rensen
Z. Angew. Phys. 21, 69 (1969)
- G. Albanese, G. Asti, P. Batti
Il Nuovo Cim. 58 B, 467 (1968) ; 58 B, 480 (1968)
- G. Albanese
J. Physique 38, C1-385 (1977)
- (33) - G. Albanese, M. Carbucicchio, A. Deriu
Phys. Stat. Sol. (a) 23, 351 (1974)
- (34) - J. Chappert, J. Teillet, F. Varret
J. Mag. Mag. Mat. 11, 200 (1979)
- (35) - H. Zijlstra
"Experimental methods in Magnetism", E.P. Wohlfarth ed.,
North. Holland (1967)
- R.F. Pearson
"Experimental Magnetism", G.M. Kalvius, R.S. Treble eds., Vol. 1,
John Wiley (1979)

- (36) - G. Asti, S. Rinaldi
J. Appl. Phys. 45, 3600 (1974) ; Phys. Rev. Lett. 28, 1584 (1972)
- (37) - J.R. Chamberlain
Proc. Phys. Soc. 78, 819 (1961)
- G.F. Dionne
J. Appl. Phys. 40, 1839 (1969)
- (38) - V.S. Giron, R. Pauthenet
C.R.A.S. 248, 368 (1959)
- (39) - J. Smit, H.P.J. Wijn
"Ferrites", Philips Techn. Library, Eindhoven (1959)
- (40) - M. Acquarone, S. Rinaldi
J. Phys. Chem. Solids 39, 333 (1978)
- M. Acquarone
J. Phys. C 12, 1373 (1979)
- (41) - H.B. Callen, E. Callen
J. Phys. Chem. Solids 27, 1271 (1966)
- (42) - G. Asti, S. Rinaldi
A.I.P. Conf. Procc. 34, 214 (1976)

CHAPITRE 5

SYNTHESE ET CARACTERISATION
CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE
DE LA $Zn Fe_{11} O_{19}$ (PHASE M)

CHAPITRE 5

SYNTHESE ET CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE DE LA $Zn Fe_{11} O_{19}$ (PHASE M)

I - INTRODUCTION

Telle que nous l'avons décrit dans le Chapitre 1 de ce mémoire, la structure magnéto-plumbite est formée par les blocs R et S.

Le bloc R est formé par un empilement compact de trois couches d'anions oxygène, où, dans la couche centrale, un anion oxygène a été substitué par un cation de taille similaire. Les cations les plus caractéristiques pour ce site à coordinence douze sont Ba^{2+} , Pb^{2+} et Sr^{2+} .

Bertaut (1) a été le premier à montrer que le gros cation bivalent (Ba, Pb, Sr) du bloc R pouvait être totalement remplacé par le cation trivalent La^{3+} , tandis que les cations Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} et Eu^{3+} pouvaient remplacer seulement partiellement le cation Ba^{2+} . La compensation de la charge électrique était obtenue avec la réduction d'un cation Fe^{3+} à Fe^{2+} par unité de formule.

Postérieurement, Aharoni (2) et Lotgering (3) ont étudié les propriétés magnétiques de $La Fe_{12} O_{19}$. En particulier, Lotgering a montré, à partir d'échantillons impurs, polycristallins, orientés magnétiquement, que ce composé présente une anisotropie magnétique à 0 K de l'ordre du double de celle de $Ba Fe_{12} O_{19}$.

Cette augmentation si importante de l'anisotropie magnétique a été interprétée par Lotgering comme issue de la contribution du cation Fe^{2+} placé dans le site octaédrique 2a.

La localisation de ce cation dans le site 2a a été confirmée plus tard, à l'aide d'une étude par spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique intense (4).

Nous soulignons cependant que, dans toutes ces études, le problème de la pureté des échantillons était présent.

Effectivement, Moruzzi et Shafer (5) ont montré que le composé $\text{La Fe}_{12} \text{O}_{19}$ n'est stable à l'air que dans le domaine de températures $1\ 380\ ^\circ\text{C} < T < 1\ 420\ ^\circ\text{C}$. Au dessus de $1\ 420\ ^\circ\text{C}$, des impuretés de La Fe O_3 et $\text{Fe}_3 \text{O}_4$ apparaissent, tandis que en dessous de $1\ 380\ ^\circ\text{C}$, les impuretés sont La Fe O_3 et $\text{Fe}_2 \text{O}_3$. La préparation de cet oxyde apparaît donc comme extrêmement délicate.

D'autres essais d'introduction partielle du cation La^{3+} dans la structure magnéto-plumbite ont été réalisés par Summergrad (6) dans le système $(\text{La}, \text{Na}) \text{Fe}_{12} \text{O}_{19}$ et par Ichinoise (7) dans le système $(\text{La}, \text{Ca}) \text{Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

Finalement, Mulay (8) a rapporté une étude de la préparation de quelques composés de formule chimique $\text{La Me Fe}_{11} \text{O}_{19}$ ($\text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$). La caractérisation physique de ces composés qu'il présente reste cependant peu claire.

Nous signalons également que les aluminates isotypes de $\text{La Me Fe}_{11} \text{O}_{19}$ existent avec les cations terre rare de rayon ionique compris entre celui de La^{3+} et celui de Gd^{3+} (9). Par contre, les gallates semblent exister seulement avec le cation La^{3+} (10).

Tous ces exemples nous montrent que les ferrites hexagonaux de terre rare (particulièrement de La) pourraient constituer une nouvelle série de composés avec des propriétés magnétiques encore inconnues.

C'est pour cette raison que nous avons décidé de déterminer les conditions de synthèse, et d'étudier les propriétés magnétiques d'un composé caractéristique de la série $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$.

Des études par spectroscopie Mössbauer et diffraction neutronique devront suivre notre travail.

II - SYNTHESE ET CARACTERISATION CRISTALLOGRAPHIQUE

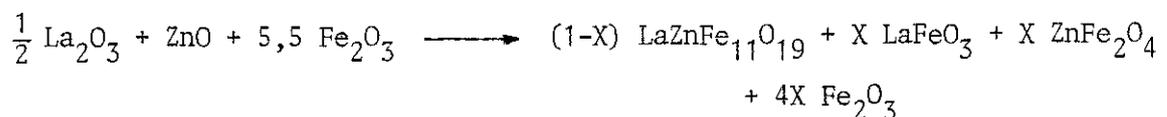
La synthèse de l'oxyde $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ a été faite à partir d'une réaction à l'état solide des oxydes $\text{La}_2 \text{O}_3$, Zn O et $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ mélangés en proportions stoechiométriques.

L'oxyde $\text{La}_2 \text{O}_3$ a été déshydraté à $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, avant de le mélanger avec les autres oxydes.

La bonne homogénéisation des oxydes réactants nous est apparue comme très critique pour obtenir une bonne cinétique de la réaction. Nous avons réalisé cette homogénéisation avec un mélangeur-broyeur en agathe sous alcool pendant quelques heures. Le mélange obtenu a été bien désseché à l'étuve à $T \approx 100\ ^\circ\text{C}$ avant de le placer dans un creuset en platine pour calcination.

Nous avons essayé plusieurs températures de frittage entre $1\ 000\ ^\circ\text{C}$ et $1\ 400\ ^\circ\text{C}$, et nous avons conclu que la température où la cinétique est la plus favorable est $T = 1\ 300\ ^\circ\text{C}$.

La réaction chimique se fait en partie directement, et en partie avec la formation intermediaire d'autres oxydes binaires selon la réaction :



De plus, quand la température est proche de $1\ 350\ ^\circ\text{C} - 1\ 400\ ^\circ\text{C}$, le cation Fe^{3+} commence à se réduire et conduit à une solution solide $(\text{Fe}^{2+}, \text{Zn}^{2+})\text{Fe}_2\text{O}_4$.

La formation du ferrite $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ à partir des oxydes $\text{La Fe O}_3 + \text{Zn Fe}_2 \text{O}_4$ et $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ s'avère assez difficile à cause de la grande stabilité des structures pérovskite et spinelle.

Nous avons aussi essayé d'améliorer la cinétique de la réaction avec l'utilisation de la technique de la co-précipitation des hydroxydes. La technique consiste à former une solution aqueuse de $(\text{N O}_3)_3 \text{Fe} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, $(\text{N O}_3)_2 \text{Zn} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ et $\text{La Cl}_3 \cdot p \text{H}_2\text{O}$ en proportions stoechiométriques, que l'on fait précipiter avec Na(OH) ou $\text{N H}_4(\text{OH})$.

La poudre ainsi obtenue était lavée soigneusement à l'eau et déséchée à l'étuve avant d'être placée dans le four.

Dans cette méthode, les meilleurs résultats ont été obtenus pour les frittages réalisés à des températures plus basses, de l'ordre de 1 100 °C ; cependant, la cinétique de la réaction n'a pas changé considérablement, et le problème des impuretés demeure.

Finalement donc, nous avons utilisé les échantillons synthétisés à partir des oxydes.

Même après la réalisation de plusieurs broyages et recuits à 1 300 °C, quelques impuretés de La Fe O_3 , $\text{Zn Fe}_2 \text{O}_4$ et $\text{Fe}_2 \text{O}_3$ ont persisté.

Heureusement, les trois impuretés sont paramagnétiques ou anti-ferromagnétiques à la température ambiante, ce qui nous a permis d'effectuer un tri magnétique de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ qui lui, est ferrimagnétique.

Le tri a été effectué plusieurs fois, entrecoupé par des longs broyages (5-6 heures) de la poudre à l'aide d'un mortier mécanique en agathe.

Nous avons contrôlé l'efficacité du tri en effectuant plusieurs diffractogrammes de poudre avec une chambre de Guinier travaillant à la longueur d'onde $\text{K } \alpha_1 \text{ Fe}$.

Finalement, nous avons réussi à obtenir un échantillon où les impuretés ne sont pas visibles dans un cliché de rayons X de longue exposition. Par suite, nous évaluons le taux d'impuretés comme inférieur à 5 %.

Nous avons entrepris également quelques essais d'obtention de monocristaux de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ par la méthode du flux, qui n'ont pas abouti à des résultats positifs.

Les flux utilisés, ainsi que les conditions de réalisation des expériences se trouvent répertoriés dans le tableau V-1

Produits de départ	Traitement thermique	Cristaux obtenus
1 La_2O_3 : 2 ZnO : 11 Fe_2O_3 : 4 Na_2CO_3	36 h à 1 300 °C + 3°/h jusqu'à 1 050 °C	spinelle $(\text{Zn,Na,Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ pérovskite La Fe O_3
1 La_2O_3 : 2 ZnO : 11 Fe_2O_3 : 20 Bi_2O_3	36 h à 1 300 °C + 3°/h jusqu'à 1 050 °C	----
1 La_2O_3 : 2 ZnO : 11 Fe_2O_3 : 20 KBO_2	36 h à 1 300 °C + 3°/h jusqu'à 1 050 °C	----

Tableau V-1 : Essais de préparation de monocristaux de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ par la méthode du flux.

En dépit de ces résultats négatifs, nous pensons que la poursuite des expériences visant à l'obtention de monocristaux de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ présente un intérêt certain.

Le dépouillement du diffractogramme de poudres de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ se trouve répertorié dans le tableau V-2. Nous observons dans ce tableau que les intensités des réflexions n'ont pas changé appréciablement par rapport à celles de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

Les paramètres de maille ont été obtenus à partir d'un diffractogramme avec du Si comme étalon interne, et ils ont été affinés avec le programme des moindres carrés AFFMA. Les résultats obtenus sont :

$$a = 5.885 (3) \text{ \AA}$$

$$c = 23.02 (1) \text{ \AA}$$

Nous constatons que, conformément à la taille plus faible des cations La^{3+} , par rapport à Ba^{2+} , les paramètres de maille sont plus petits que ceux mesurés pour $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

Nous remarquons cependant que la diminution relative est plus importante pour le paramètre c que pour le paramètre a.

Il serait intéressant de caractériser d'une façon détaillée la structure cristallographique de ce composé, ce qui nous permettrait de déterminer l'effet du remplacement du cation Ba^{2+} par La^{3+} sur les polyèdres cationiques environnants.

Nous pensons réaliser prochainement cette étude à partir d'un diffractogramme neutronique enregistré dans la phase paramagnétique, ce qui nous permettra en plus de déterminer la répartition du cation Zn parmi les cinq sites cationiques de la structure.

III - PROPRIETES MAGNETIQUES

A - Mesures magnétostatiques

Notre expérience avec d'autres ferrites hexagonaux nous a conseillé de réaliser les mesures d'aimantation avec l'appareillage du Service National des Champs Intenses, qui nous permet d'utiliser des champs magnétiques jusqu'à 150 KOe.

h	k	l	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}	h	k	l	d _{obs}	d _{cal}	I _{obs}
0	0	4	-	5.755	-	2	0	10	1.708	1.708	mf
1	0	0	-	5.097	-	3	0	0	1.701	1.699	mf
1	0	1	5.028	4.976	f	3	0	1	1.695	1.694	mf
1	0	2	4.699	4.660	f	3	0	2	-	1.681	-
1	0	3	4.279	4.245	mf	1	0	13	-	1.673	-
0	0	6	3.857	3.837	f	2	1	7	1.662	1.662	F
1	0	4	3.831	3.816	mf	3	0	3	-	1.659	-
1	0	5	-	3.416	-	0	0	14	1.646	1.644	mf
1	0	6	-	3.065	-	3	0	4	1.629	1.629	f
1	1	0	2.943	2.943	F	2	0	11	1.619	1.617	F
0	0	8	2.879	2.878	M	1	1	12	-	1.607	-
1	1	2	2.852	2.851	mf	2	1	8	-	1.601	-
1	0	7	2.761	2.763	MF	3	0	5	-	1.594	-
1	1	4	2.618	2.620	MF	1	0	14	-	1.565	-
2	0	0	2.548	2.548	mf	3	0	6	-	1.553	-
2	0	1	2.534	2.533	mf	2	1	9	-	1.539	-
1	0	8	2.505	2.506	mf	2	0	12	1.534	1.533	mf
2	0	2	2.489	2.488	mf	3	0	7	-	1.509	-
2	0	3	2.418	2.418	F	2	1	10	-	1.477	-
1	1	6	2.334	2.335	f	2	2	0	1.470	1.471	MF
2	0	4	-	2.330	-						
0	0	10	-	2.302	-						
1	0	9	2.283	2.286	mf						
2	0	5	2.228	2.230	F						
2	0	6	2.123	2.123	F						
1	0	10	-	2.098	-						
1	1	8	-	2.057	-						
2	0	7	2.013	2.014	mf						
1	0	11	1.934	1.936	f						
2	1	0	-	1.926	-						
2	1	1	-	1.920	-						
0	0	12	-	1.918	-						
2	0	8	-	1.908	-						
2	1	2	-	1.900	-						
2	1	3	-	1.868	-						
2	1	4	-	1.827	-						
1	1	10	-	1.813	-						
2	0	9	1.804	1.805	mf						
1	0	12	-	1.795	-						
2	1	5	-	1.777	-						
2	1	6	-	1.722	-						

MF = très forte
 F = forte
 M = moyenne
 f = faible
 mf = très faible

Tableau V-2 : Diffractogramme de poudre de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ aux rayons X

Nous avons donc mesuré les courbes d'aimantation d'un échantillon pur de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ à quelques températures comprises entre 4.2 K et 300 K.

La technique utilisée est celle de l'extraction axiale et le champ magnétique était fourni par une bobine du type Bitter.

Nous représentons dans la figure V-1 les courbes mesurées.

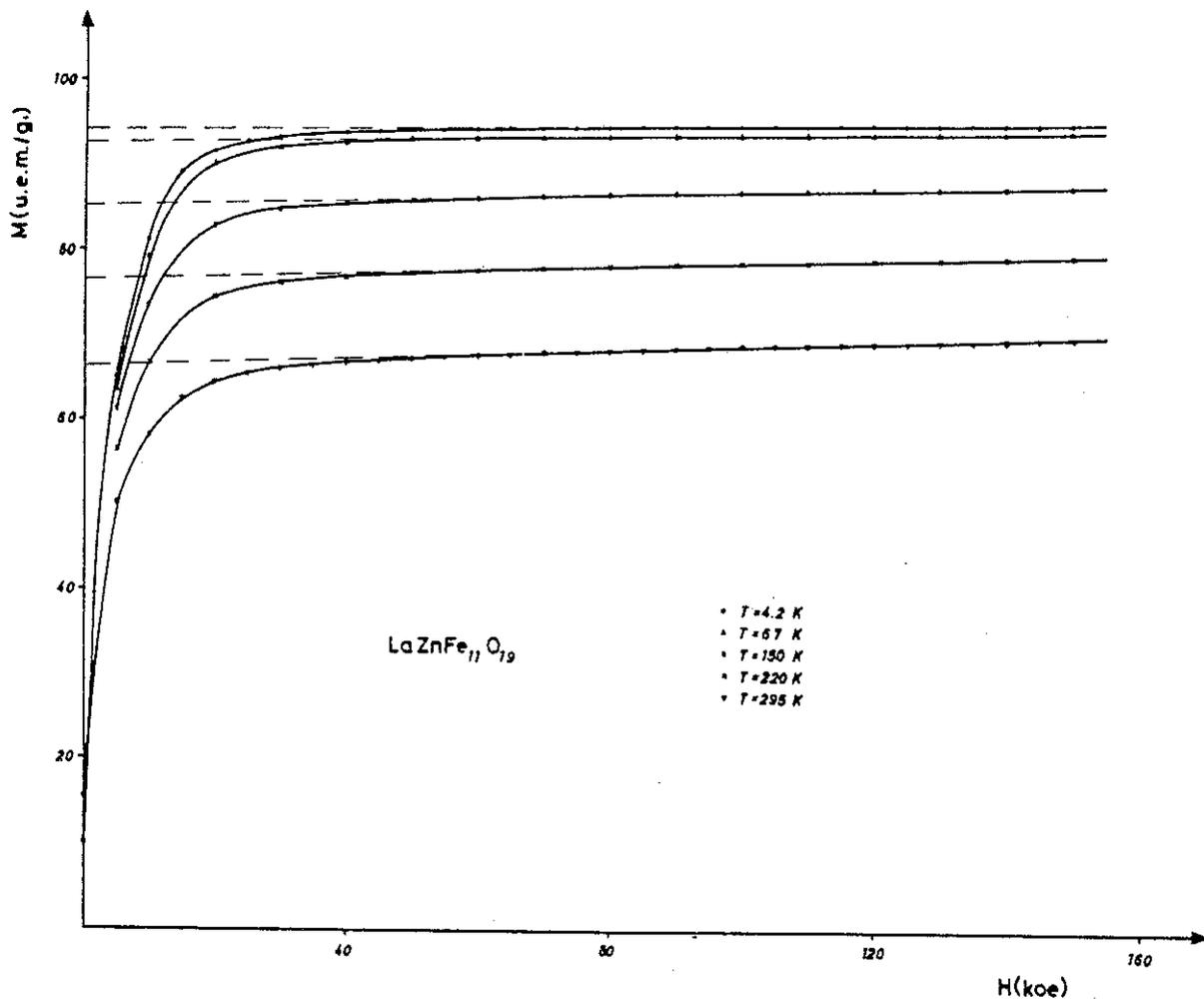


Figure V-1 : Courbes d'aimantation de l'oxyde $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ obtenues à diverses températures.

L'analyse de ces courbes a été faite par la méthode décrite dans le paragraphe 4-IV-A, où nous avons montré que la loi d'approche à la saturation peut être représentée, pour un composé uniaxial hexagonal, comme suit :

$$M = M_0 \left[1 - \frac{B}{H^2} - \frac{C}{H^3} \right] + \chi H$$

où M_0 = aimantation de saturation
 χ = susceptibilité magnétique

et

$$\frac{B}{H^2} = \frac{1}{15} \left(\frac{H_a}{H} \right)^2 \left[1 + \frac{16}{7} \left(\frac{K_2}{K_1} \right) + \frac{32}{21} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^2 \right]$$

$$\frac{C}{H^3} = \frac{2}{105} \left(\frac{H_a}{H} \right)^3 \left[1 + \frac{16}{3} \left(\frac{K_2}{K_1} \right) + \frac{64}{11} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^2 + \frac{1024}{429} \left(\frac{K_2}{K_1} \right)^3 \right]$$

où $H_a = \frac{2K_1}{M_0}$ = champ d'anisotropie,

et où K_1 et K_2 correspondent aux constantes d'anisotropie, d'après l'expression de l'énergie magnétocristalline :

$$E_K = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta$$

Nous avons vérifié que le composé $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ est uniaxial en effectuant un diffractogramme de rayons X d'une poudre préalablement orientée par un champ magnétique homogène. L'orientation des cristallites, avec l'axe c selon le champ magnétique appliqué, était vérifiée par l'augmentation considérable des intensités des réflexions (0 0 1).

Pour des champs supérieurs à $H = 100 \text{ KOe}$, le composé est saturé et la courbe d'aimantation se réduit à une droite d'équation :

$$M = M_0 + \chi H$$

ce qui nous a permis de déterminer M_0 et χ en fonction de la température.

Les résultats obtenus se trouvent représentés dans les figures V-2 et V-3.

L'extrapolation de la courbe qui représente M_0 en fonction de T , à $T = 0 \text{ K}$ nous a rapporté :

$$M_0 (0 \text{ K}) = 94.4 (2) \text{ uem/g}$$

ce qui, exprimé en μ_B/mole , nous donne :

$$M_0 (0 \text{ K}) = 19.0 (1) \mu_B/\text{mole}$$

Ce résultat nous apparaît à priori comme assez surprenant.

Effectivement, compte tenu de la préférence bien connue des cations Zn pour les sites tétraédriques, et de la configuration des spins proposée par Gorter (11) (tableau V-3), nous devrions attendre une aimantation à saturation à 0 K de $25 \mu_B/\text{mole}$, si le cation Zn occupe les sites tétraédriques $4 f_{IV}$.

Position	Coordinnence	Bloc	Nombre d'ions par formule	Spin
12 K	Octaédrique	R - S	6	haut
4 f_{IV}	Tetraédrique	S	2	bas
4 f_{VI}	Octaédrique	R	2	bas
2 a	Octaédrique	S	1	haut
4 e	Pseudotétraédrique	R	1	bas

Tableau V-3 : Positions cristallographiques et arrangement des spins dans la structure M, d'après le modèle de Gorter (11).

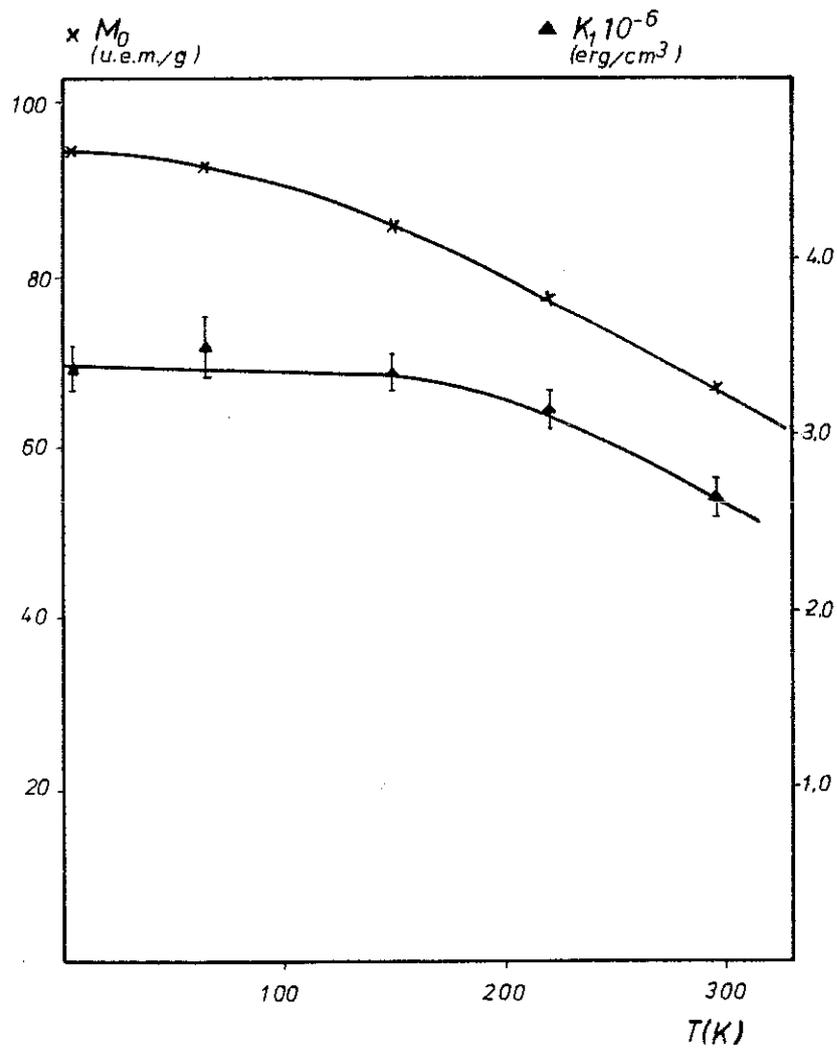


Figure V-2 : Aimantation à saturation et constante d'anisotropie
 de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ en fonction de la température

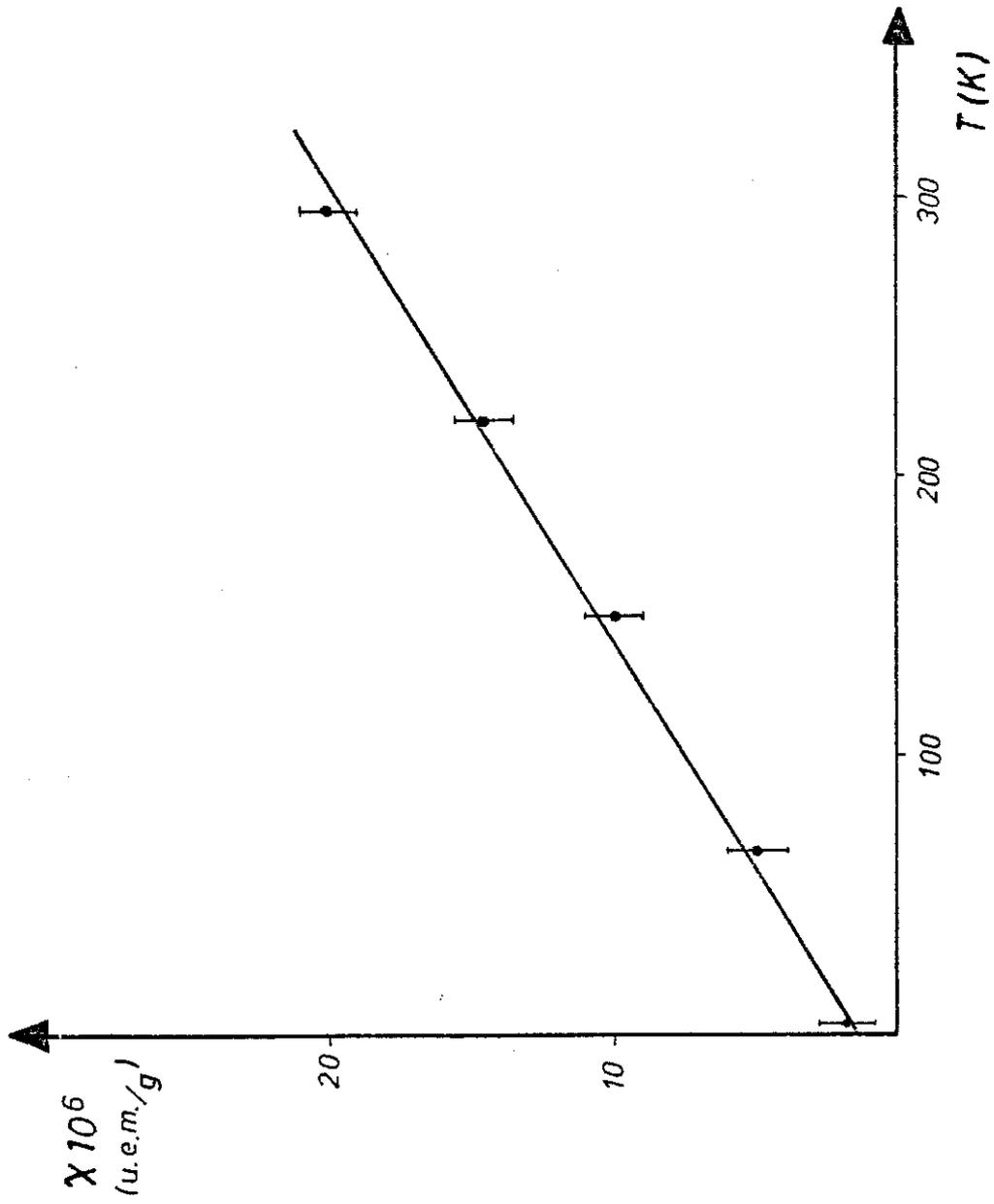


Figure V-3 : Susceptibilité magnétique superposée dans $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ en fonction de la température

Le même phénomène a déjà été observé dans les ferrites Zn_2-W (12) et Zn_2-Y (13).

Dans le premier cas, le modèle de Gorter prévoyait une aimantation à saturation à 0 K de $40 \mu_B$ /mole, mais la valeur mesurée était de $35 \mu_B$ /mole. Dans le second cas, l'aimantation théorique était de $20 \mu_B$ /mole, tandis que celle observée était de $17 \mu_B$ /mole.

Dans les deux cas, cette réduction a été interprétée en faisant appel à la théorie du renversement local ou du "canting" local des spins. Cette théorie a été développée par plusieurs auteurs comme une modification de la théorie de Néel du ferrimagnétisme (14), pour expliquer les propriétés magnétiques observées dans les grenats et les spinelles substituées avec des cations diamagnétiques.

La première modification du modèle de Néel a été faite par de Gennes (15), qui a proposé pour ces composés une structure magnétique triangulaire du type Yafet-Kittel. Cette théorie a le défaut de supposer un ordre magnétique à longue portée complet dans des composés qui présentent un désordre chimique local.

L'introduction d'un ordre magnétique local différent de celui à longue portée dans les ferrites substituées a été faite la première fois par Gilleo (16), qui a proposé que les cations magnétiques avec moins de deux liaisons magnétiques inter sous réseau agissent comme des cations paramagnétiques. Le défaut de cette théorie est qu'elle néglige l'interaction magnétique intra sous réseau.

Nowik (17) a proposé plus tard un modèle où on tient compte à la fois du désordre chimique local et des interactions intra sous réseau. Son modèle introduit l'hypothèse d'un renversement local des spins, mais il ne considère pas la possibilité d'un "canting" des spins, qui a cependant été observé par diffraction neutronique (18).

Par contre, Geller (19) a proposé un modèle qui a été plus développé par Rosencwaig (20), où l'on propose un "random canting" des spins.

Ce modèle tient compte du désordre chimique local et des interactions intra sous réseau limitées aux premiers voisins.

Un développement plus poussé de ce modèle a été réalisé récemment par Morrish (21), où il introduit le concept de renversement multiple des spins quand on considère les interactions d'échange jusqu'aux deuxièmes voisins.

Une révision du développement de ces théories peut être consultée dans (22).

L'application de ces modèles aux hexaferrites qui a été faite dans (12, 13) doit être soumise cependant à quelques critiques.

D'abord, pour le composé Zn_2-W , il n'existe aucune vérification expérimentale du fait que les cations Zn occupent seulement les sites tétraédriques du bloc S. En effet, tel que nous l'avons montré dans les chapitres 2 et 3, le site à coordinence cinq du bloc R peut être considéré comme pseudotétraédrique, et par conséquent les cations Zn^{2+} sont susceptibles d'occuper ce site.

Etant donné que dans le modèle de Gorter, ce sous-réseau possède les spins dans la direction de l'aimantation, l'occupation de ce site par les cations Zn^{2+} contribuerait à diminuer le moment magnétique à 0 K.

Quant au composé Zn_2-Y , il a été proposé, d'après une étude par diffraction des rayons X, que les cations Zn^{2+} pourraient occuper en plus des sites tétraédriques quelques sites octaédriques (23).

En plus, le modèle utilisé pour tenir compte du phénomène de "canting" localisé s'avère, à notre avis, trop simple.

Ce modèle est basé sur une modification du modèle de Nowik (17) introduite par König (24) dans les spinelles substituées, et il est basé sur la supposition que les cations Fe^{3+} dans les sites octaédriques subissent

un renversement des spins quand le nombre de voisins paramagnétiques dans les tétraèdres est inférieur à deux. Le modèle ne considère donc pas l'existence d'un "canting" proprement dit, et il ne peut pas expliquer l'existence d'une susceptibilité superposée.

Nous pouvons montrer l'inadaptation du modèle aux hexaferrites en faisant le calcul, selon ce modèle, de l'aimantation à saturation à 0 K de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$.

Nous supposons dans le calcul, que les cations Zn occupent seulement les sites tétraédriques $4 f_{\text{IV}}$, et que seulement les spins du sous-réseau 2 a subissent un renversement.

Le calcul du nombre moyen d'ions Zn voisins d'un site 2 a, parmi ses six voisins, se fait à l'aide de la loi du binôme :

$$P_n^6 = \frac{6!}{n! (6-n)!} X^n (1-X)^{6-n}$$

où $X =$ concentration d'ions Zn dans les sites $4 f_{\text{IV}} = 0.5$
 $n =$ nombre d'ions Fe^{3+} dans le site $4 f_{\text{IV}}$ voisin du site 2 a

$$\sum_{n=0}^2 P_n^6 = \text{fraction d'ions dans le sous-réseau 2 a avec le spin renversé.}$$

Nous déduisons :

$$\sum_{n=0}^2 P_n^6 = 0.34$$

ce qui nous donne : $M_o(0 \text{ K}) = 21.6 \mu_B / \text{mole}$

tandis que la valeur expérimentale est : $M_o(0 \text{ K}) = 19.0 \mu_B / \text{mole}$,

valeur qui nécessiterait que 60 % des spins du sous-réseau 2 a soient renversés.

Ce calcul montre donc que le modèle utilisé dans (12,13) n'est pas bien adapté au composé $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$.

L'inadaptation du modèle est aussi mise en évidence par l'existence d'une susceptibilité superposée, ce qui impose une structure magnétique "canted" et non pas un renversement des spins. Nous soulignons que les valeurs mesurées pour χ sont trop grandes pour qu'elles puissent être attribuées à des éventuelles impuretés, qui, rappelons-le, sont inférieurs à 5 %.

Comme conclusion, nous pouvons affirmer que la structure magnétique de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ ne peut pas être associée à un ferrimagnétisme colinéaire, et nous suggérons plutôt un ferrimagnétisme "canted" de quelques sous-réseaux, probablement les sites 2 a et 12 k.

Un calcul selon ce modèle pourra être entrepris seulement quand nous connaîtrons la distribution des cations Zn, qui, à notre avis, peuvent occuper en plus des sites tétraédriques 4 f_{IV}, les sites pseudotétraédriques 4 e.

Une étude par spectrographe Mössbauer et par diffraction neutronique que nous pensons réaliser prochainement doit nous permettre d'éclaircir ces questions.

B - Anisotropie magnétique

Nous avons déterminé aussi, à partir de l'analyse de l'approche à la saturation, l'anisotropie magnétique de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$.

Comme nous l'avons montré dans le paragraphe 4-IV-D, si nous étudions le domaine des champs magnétiques où $H > 2 H_a$, et si l'approximation $K_2 \ll K_1$ reste valable, l'approche à la saturation peut être décrite comme :

$$Y = M - \chi H = M_0 \left[1 - \frac{1}{15} \left(\frac{H_a}{H} \right)^2 \right] \quad \text{où } H_a = \frac{2K_1}{M_0} = \text{Champ d'anisotropie}$$

Par exemple, nous présentons dans la figure V-4 cette représentation pour $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ à $T = 4,2 \text{ K}$. Nous observons qu'effectivement la loi est suivie avec une très bonne approximation.

Les valeurs de K_1 et H_a que nous déduisons de cette représentation sont :

$$\begin{array}{l} T = 4,2 \text{ K} \quad : \quad K_1 = 3,4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3 \quad ; \quad H_a = 13,4 \text{ KOe} \\ T = 300 \text{ K} \quad : \quad K_1 = 2,7 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3 \quad ; \quad H_a = 14,6 \text{ KOe} \end{array}$$

$$(M_o = 66,6 \text{ uem/g})$$

La dépendance avec la température de la constante d'anisotropie se trouve représentée dans la figure V-2.

Les valeurs obtenues pour la constante d'anisotropie montrent une réduction de l'anisotropie magnétique de 25 % par rapport à celle de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

L'interprétation de cette réduction de l'anisotropie magnétique s'avère assez délicate.

D'un côté, nous savons que l'anisotropie magnétique de $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ doit son origine pour 50 % à l'anisotropie à un ion des cations dans le sous-réseau 12 k, et pour 50 % aux cations dans le sous-réseau 4 e (25).

Mais d'un autre côté, nous savons, d'après la comparaison entre $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$ et $\text{Sr Fe}_{12} \text{O}_{19}$, que le gros cation du bloc R a un effet non négligeable sur les propriétés magnétiques de ces composés, probablement à travers des cations dans le sous-réseau 4 e. Il faut dire cependant que ces différences ne conduisent pas généralement à des changements supérieurs à 5-10 %.

Nous pensons par conséquent que la diminution de l'anisotropie magnétique de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ pourrait avoir comme origine le remplacement partiel des cations Fe^{3+} dans le sous-réseau 4 e par des cations Zn^{2+} .

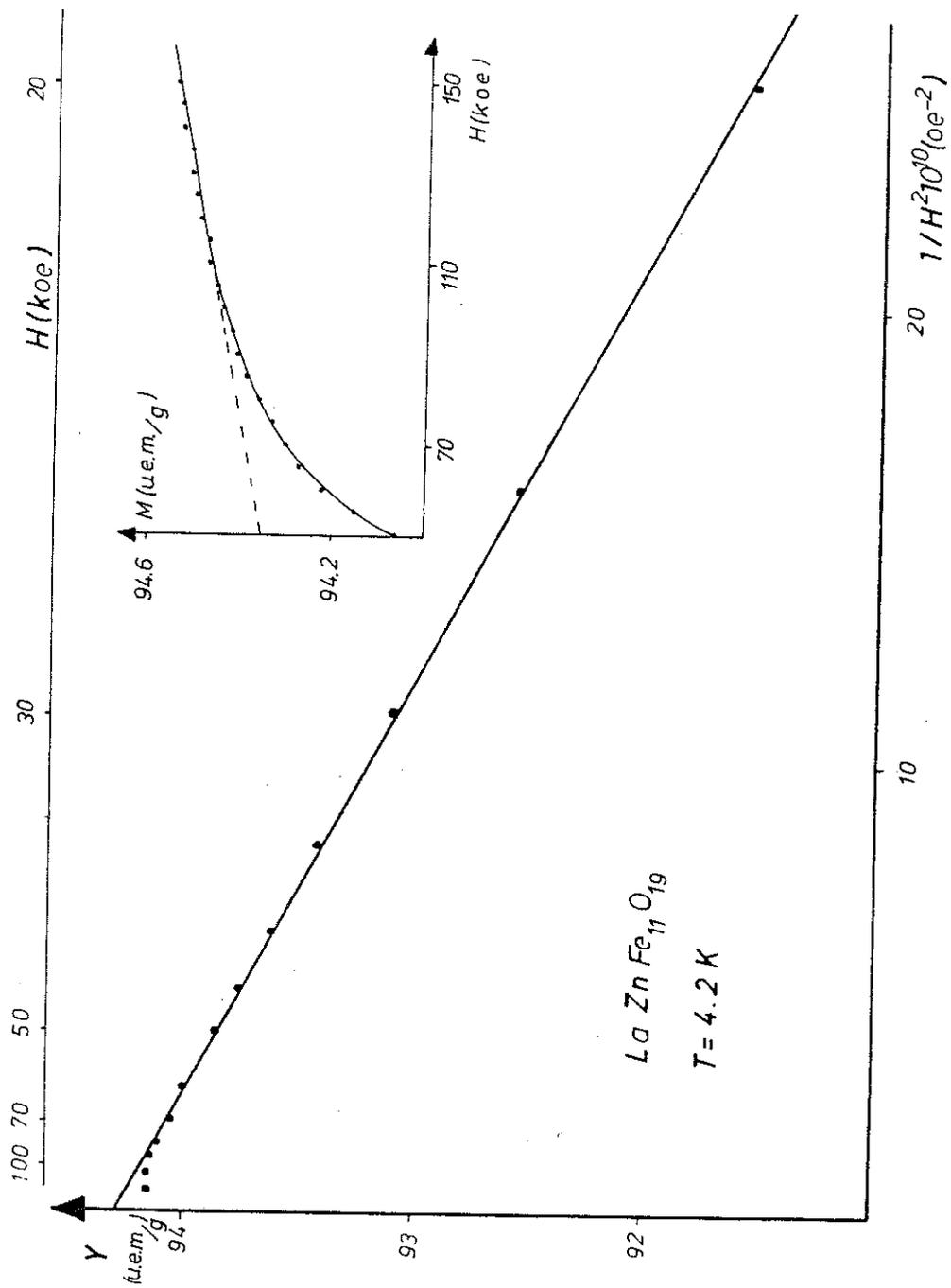


Figure V-4 : Approche à la saturation de $LaZnFe_{11}O_{19}$ à $T = 4.2 K$

Par exemple, si l'on attribue 50 % de l'anisotropie magnétique au sous-réseau 4 e, il faudrait que 0,5 cations Zn occupent ce site pour qu'on obtienne la diminution observée de K_1 par rapport à $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$.

Il faut cependant être prudents sur ce point, car le remplacement du cation Ba^{2+} par le cation La^{3+} pourrait avoir une incidence non négligeable.

Seulement une étude détaillée de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ par spectroscopie Mössbauer et par diffraction neutronique pourra nous confirmer ou infirmer si le mécanisme que nous proposons est réaliste.

IV - CONCLUSION

Nous avons réussi à obtenir sans impuretés un nouveau ferrite hexagonal avec structure cristallographique du type M, de composition $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$.

Etant donné que plusieurs composés isotypes à celui-ci peuvent exister, avec des propriétés magnétiques encore inconnues, il serait souhaitable d'entreprendre des recherches visant à améliorer la technique de préparation, ce qui permettrait d'éliminer les impuretés qui restent lors de la synthèse et supprimerait le long processus du tri magnétique.

Quelques essais d'obtention de monocristaux par la méthode du flux n'ont pas donné des résultats positifs. Il serait cependant souhaitable de poursuivre ces recherches afin de déterminer si la croissance de cristaux de ces composés est possible.

Nous avons effectué des mesures d'aimantation d'un échantillon de $\text{La Zn Fe}_{11} \text{O}_{19}$ sous des champs magnétiques allant jusqu'à 150 KOe, dans la gamme de températures entre 4,2 K et 300 K.

La valeur de l'aimantation à saturation à 0 K que nous avons déterminée ($19 \mu_B$ /mole) est bien inférieure à la valeur calculée selon

le modèle de Gorter, avec les cations Zn dans les sites tétraédriques du bloc spinelle ($4 f_{IV}$)-(25 μ_B /mole).

Nous avons aussi mis en évidence l'existence d'une susceptibilité superposée qui croît avec la température.

Ces résultats peuvent être interprétés en supposant l'existence d'un "canting" local des moments magnétiques des ions Fe voisins des cations Zn dans le sous-réseau $4 f_{IV}$.

Nous suggérons cependant que les cations Zn pourraient occuper à la fois les sites à coordinence cinq $4 e$, ce qui modifierait quantitativement les interprétations résultant du modèle de "canting" localisé.

A partir de l'analyse de l'approche à la saturation de l'aimantation, nous avons déterminé l'anisotropie magnétique de ce composé et sa dépendance avec la température.

Nos résultats indiquent que la constante d'anisotropie K_1 a été diminuée de 25 % par rapport à $Ba Fe_{12} O_{19}$.

Ces résultats semblent appuyer l'hypothèse que les cations Zn^{2+} rentrent aussi dans les sites à coordinence cinq $4 e$, lesquels contribuent pour 50 % à l'anisotropie magnétique de $Ba Fe_{12} O_{19}$.

Une étude par spectroscopie Mössbauer et par diffraction neutronique doit être entreprise prochainement, afin de déterminer la distribution cationique et de définir la structure cristallographique et magnétique de ce composé.

La détermination de la température de Curie de $La Zn Fe_{11} O_{19}$ doit être déduite à partir d'une étude de la susceptibilité magnétique à haute température, étude que nous pensons réaliser prochainement.

BIBLIOGRAPHIE

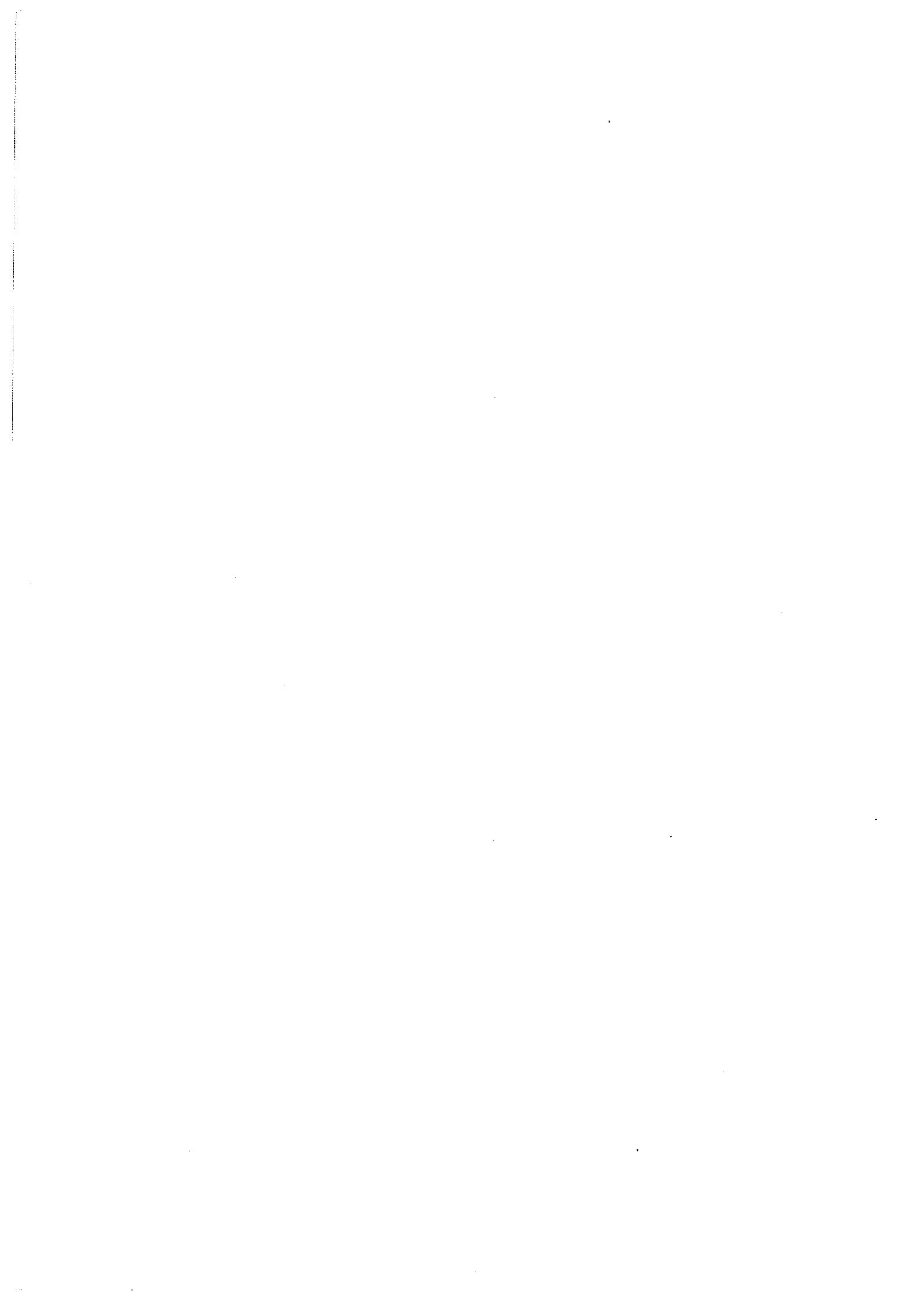
- (1) - A. Deschamps, E.F. Bertaut
C.R.A.S. 244, 3069 (1957)
- (2) - A. Aharoni, M. Schieber
Phys. Rev. 123, 807 (1961)
- (3) - A.M. van Diepen, F.K. Lotgering
J. Phys. Chem. Solids 35, 1641 (1974)

F.K. Lotgering
J. Phys. Chem. Solids 35, 1633 (1974)
- (4) - Ch. Sauer, U. Kobler, W. Zinn, H. Stablein
J. Phys. Chem. Solids 39, 1197 (1978)
- (5) - V.L. Maruzzi, M.W. Shafer
J. Am. Ceram. Soc. 43, 367 (1960)
- (6) - R.N. Summergrad, E. Books
J. Phys. Chem. Solids 2, 312 (1957)
- (7) - N. Ichinoise, K. Kurihara
J. Phys. Soc. Japan 18, 1700 (1963)
- (8) - U.N. Mulay, P.B. Sinha
Indian J. Pure Appl. Phys. 8, 412 (1970)
- (9) - A. Kahn, A.M. Lejus, M. Madsac, H. Théry, D. Vivier, J.C. Bernier
Communication privée

A.L.N. Strevels
J. Electrochem. Soc. 125, 588 (1978)

- (10) - J.M.P.S. Verstegen
J. Solid State Chem. 7, 468 (1973)
- (11) - E.W. Gorter
Proc. I.E.E.E. 104 B, 255 (1957)
- (12) - G. Albanese, M. Carbuciachio, G. Asti
Appl. Phys. 11, 81 (1976)
- F. Licci, L. Pareti, S. Rinaldi
J. Appl. Phys. 52, 2526 (1981)
- (13) - R. Slowak, C. Voigt, K.A. Hempel, A. Kyprianidis
Appl. Phys. 14, 325 (1977)
- A. Desin, F. Licci, S. Rinaldi, T. Besagui
J. Mag. Mag. Mat. 22, 257 (1981)
- (14) - L. Néel
Ann. Phys. 3, 137 (1948)
- (15) - P.G. de Gennes
Phys. Rev. Lett. 3, 209 (1959)
- (16) - M.A. Gilleo
J. Phys. Chem. Solids 13, 33 (1960)
- (17) - I. Nowik
Phys. Rev. 171, 550 (1968)
- (18) - N.S. Satya Murthy, M.G. Natera, S.I. Youssef, F.J. Begum,
C.M. Scivastava
Phys. Rev. 181, 969 (1969)
- (19) - S. Geller
J. Appl. Phys. 37, 1408 (1966)

- (20) - A. Rosencwaig
Can. J. of Physics 48, 2857 (1970)
- (21) - P.A. Dickoz, P.J. Schurer, A.H. Morrish
Phys. Rev. B 22, 115 (1980)
- (22) - S. Geller
"International School of Physics Enrico Fermi", course LXX
"Physics of magnetic garnets", A. Paoletti ed., p. 1,
North-Holland (1978)
- M.A. Gilleo
"Ferromagnetic Materials", vol. 2, E.P. Wohlfarth ed., p. 1,
North-Holland (1980)
- (23) - W.D. Townes, J.H. Fang
Z. fur Krist. 131, 196 (1970)
- (24) - U. Konig
Int. J. Magnetism 3, 63 (1972)
- (25) - G. Asti, S. Rinaldi
A.I.P. Conf. Procc., 214 (1976)



RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, consacré à la synthèse et à l'étude des caractéristiques structurales et magnétiques de quelques oxydes de la famille des ferrites hexagonaux, nous avons utilisé des techniques expérimentales diverses et complémentaires, telles que : cristallo-génèse, synthèse réactive à l'air et sous très haute pression, diffraction des rayons X et des neutrons, mesures d'aimantation sous champ très intense (150 KOe) et spectroscopie Mössbauer.

Un bref récapitulatif des caractéristiques structurales des ferrites hexagonaux a montré que les structures cristallographiques de ces composés peuvent être décrites à partir de quelques blocs structuraux simples, constitués par des empilements compacts d'anions oxygène et de cations de taille semblable (Ba, Sr, Pb, ...). Dans ces charpentes structurales, les cations métalliques occupent les interstices octaédriques et tétraédriques selon des lois empiriques bien précises.

Nous pouvons résumer les caractéristiques magnétiques de ces oxydes en disant qu'ils présentent une forte anisotropie magnétique ($K \approx 10^6$ erg/cm³) et une aimantation à saturation importante ($M_0 \approx 100$ uem/g). Nous remarquons cependant qu'il manque encore dans la littérature des études précises qui confirmeraient les modèles qualitatifs, quant à la structure magnétique, les interactions magnétiques et l'anisotropie magnétique des ferrites hexagonaux.

Nous avons réalisé une étude précise de la structure cristallo-graphique de l'oxyde $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (groupe d'espace $P 6_3/mmc$), isotype du minéral magnétoplombite, à l'aide d'un diffractomètre 4 cercles de rayons X.

Outre la caractérisation structurale de cet oxyde, nous montrons que le cation Fe dans le sous-réseau bipyramidal à coordinence cinq présente (à la température ambiante) un phénomène de diffusion rapide entre les deux positions tétraédriques de la bipyramide.

Pour arriver à cette conclusion, nous avons analysé nos résultats expérimentaux, en considérant trois configurations possibles pour ce cation :

i/ le cation se trouve au centre de la bipyramide avec une forte vibration thermique suivant l'axe de la bipyramide (modèle 1) ;

ii/ le cation subit un déplacement statique et désordonné, en dessus et en dessous du plan de la base de la bipyramide (modèle 2, désordre statique) ;

iii/ le cation présente une diffusion rapide entre les deux positions tétraédriques configurant la bipyramide (modèle 2, désordre dynamique).

Notre conclusion a des répercussions importantes dans l'étude théorique de l'anisotropie magnétique des cations Fe^{3+} dans ce sous-réseau, et précise également les caractéristiques cristallochimiques de cette structure.

L'existence d'un désordre dynamique pour ce cation, à la température ambiante, nous fait prévoir l'existence d'une transition de phase, à basse température, vers un désordre, ou ordre, statique. Afin d'étudier cette transition de phase, nous pensons réaliser prochainement des expériences de dilatométrie, chaleur spécifique, constante diélectrique et diffusion inélastique des neutrons.

Les caractéristiques structurales du ferrite $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, structure de type R ($P 6_3/mmc$), ont été étudiées à l'aide de la diffraction des neutrons et la spectroscopie Mössbauer. De ces études, il se dégage les éléments suivants :

- Les cations Ti^{4+} occupent seulement les deux sous-réseaux octaédriques (4e et 6g) de la structure, avec une légère préférence pour les octaèdres 4e (avec une face en commun). Cette préférence se trouve en contradiction avec la quatrième règle de Pauling.

- Le sous-réseau 4f, occupé seulement par des cations Fe, doit être considéré comme pseudotétraédrique, étant donné que le cinquième oxygène se trouve très éloigné ($d = 2.67 \text{ \AA}$). Cette conclusion explique pourquoi le cation Ti^{4+} n'occupe pas ce site.

- Le fait que le cation Fe dans le site pseudotétraédrique 4f présente un facteur de température élevé, est interprété comme une indication de l'existence d'un désordre dynamique pour ce cation.

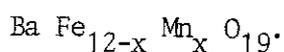
- L'augmentation de la répulsion électrostatique intercationique induit des distorsions importantes des différents polyèdres. En particulier, le spectre Mössbauer montre que l'environnement local du cation Fe dans le site pseudotétraédrique est légèrement différent de son équivalent dans $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Les recherches que nous avons effectuées sur cet oxyde peuvent être étendues à d'autres travaux comme :

- Etude de ses caractéristiques magnétiques ;
- Etude de l'existence probable d'un effet Goldanskii-Karyagin pour le cation Fe dans le site pseudotétraédrique. Cette étude permettrait de préciser les caractéristiques dynamiques de ce cation.

Toujours dans la même structure de type R, nous avons réussi à préparer, par synthèse réactive sous très haute pression, un nouvel oxyde ferrimagnétique : $\text{Ba Fe}_4 \text{Mn}_2 \text{O}_{11}$. Nous suggérons, d'après des raisonnements de nature cristallographique, que cet oxyde est stable seulement sous haute pression. L'étude des propriétés magnétiques de cet oxyde doit être faite très prochainement.

Nous avons synthétisé et étudié les caractéristiques structurales et magnétiques d'une nouvelle solution solide de structure type M :



La synthèse de ces oxydes doit toujours s'effectuer à des températures inférieures à 1050 °C, dans le cas contraire, le cation Mn^{3+} se réduit avant de réagir, et il apparaît des impuretés de la forme spinelle $\text{Mn Fe}_2 \text{O}_4$.

De l'analyse cristallographique à l'aide des rayons X et de la spectroscopie Mössbauer, nous déduisons les résultats suivants :

- Les composés avec $x < 8$ cristallisent dans le système hexagonal, tandis que le composé extrême de la série, $\text{Ba Fe}_3 \text{Mn}_9 \text{O}_{19}$, cristallise dans le système triclinique. Dans les composés avec symétrie hexagonale, le paramètre de maille c diminue, et le paramètre a augmente, en même temps que le volume de la maille augmente. L'oxyde avec symétrie triclinique présente une diminution du volume de la maille de 2,5 %. Nous interprétons toutes ces données expérimentales à partir de l'existence d'un effet Jahn-Teller produit par les cations Mn^{3+} dans les sites octaédriques.

- Les cations Mn n'occupent presque pas le sous réseau pseudo-tétraédrique 4e. Ce fait confirme notre conclusion dans le sens de considérer cet environnement comme tétraédrique, plutôt que comme une bipyramide trigonale.

- Les cations Mn dans ces oxydes présentent un désordre de valence (Mn^{2+} , Mn^{3+} et Mn^{4+}), et chacun de ces cations présente une préférence différente pour les sous-réseaux de la structure M.

- L'environnement des cations dans le site pseudotétraédrique 4e évolue, quand on introduit les cations Mn dans la structure, de telle sorte que le gradient de champ électrique au niveau du noyau ^{57}Fe diminue.

Nous avons effectué des mesures d'aimantation sous des champs très intenses (150 KOe), et nous avons montré que l'analyse de l'approche à la saturation, dans des composés polycristallins, peut nous fournir des renseignements à propos de l'anisotropie magnétique.

Ces mesures, ainsi que l'étude Mössbauer dans la phase magnétique, nous permettent de déduire les éléments suivants :

- La structure magnétique de ces composés est non colinéaire. Effectivement, l'aimantation à saturation à 0 K que nous avons déduite n'est pas compatible avec une structure magnétique colinéaire, quelle que soit la distribution cationique. L'existence d'une susceptibilité magnétique superposée à fort champ prouve l'existence d'une composante antiferromagnétique superposée.

- Il existe une réorientation des spins dans $BaFe_4Mn_8O_{19}$ à une température intermédiaire entre 6 K et 90 K. Les spins du sous-réseau 4e font un angle de 23° avec l'axe c à $T = 6$ K, tandis qu'à 90 K, ils sont colinéaires à cet axe. L'existence d'une anomalie, dans la dépendance avec la température, de la susceptibilité superposée est aussi une confirmation de l'existence de cette réorientation.

- L'anisotropie magnétique uniaxiale de ces composés diminue quand on introduit les cations Mn dans la structure. Le taux de diminution est d'abord lent ($x \leq 4$), et à la fin, plus rapide ($x \geq 6$). Le champ d'anisotropie, cependant, augmente avec le contenu en Mn, du fait que l'aimantation à saturation diminue plus rapidement que la constante d'anisotropie.

L'étude que nous avons menée des oxydes $\text{Ba Fe}_{12-x} \text{Mn}_x \text{O}_{19}$ peut être élargie à la réalisation des recherches suivantes :

- Etude de la phase paramagnétique à l'aide de la diffraction des neutrons. Cette étude nous permettrait de déterminer la distribution cationique, et mettrait en évidence les distorsions de la structure produites par les cations Jahn-Teller Mn^{3+} .

- Etude de la phase magnétique à l'aide de la diffraction des neutrons. Cette étude nous permettrait de déterminer la structure magnétique moyenne des cations Fe et Mn, distribués au hasard dans chaque sous-réseau.

- Etude de la phase magnétique à l'aide de la spectroscopie Mössbauer sous champ magnétique externe. Avec l'utilisation de cette technique, nous pourrions déterminer la direction des spins des cations Fe, indépendamment des cations Mn, ce qui nous donnerait des renseignements complémentaires de ceux obtenus par la diffraction des neutrons.

- Afin de confirmer l'existence d'un désordre de valence pour les cations Mn, il pourrait être intéressant d'effectuer des expériences de RMN sur ^{55}Mn , et de conductivité électrique à haute température.

Finalement, nous avons réussi à synthétiser un membre de la série des ferrites hexagonaux avec La : $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$.

La synthèse de ce composé s'avère très délicate, à cause de l'apparition d'impuretés très stables. La structure de cet oxyde est du type M (magnétoplombite).

Nous avons réalisé des mesures d'aimantation sous champ très intense (150 KOe) à plusieurs températures ; il ressort de ces expériences que :

- Le moment magnétique résultant vaut $19 \mu_B/\text{mole}$, très inférieur à celui que l'on prévoit selon le modèle colinéaire de Gorter, avec les cations Zn dans le site tétraédrique $4f_{IV}$ ($25 \mu_B/\text{mole}$). Ce résultat peut trouver son origine dans deux effets différents :

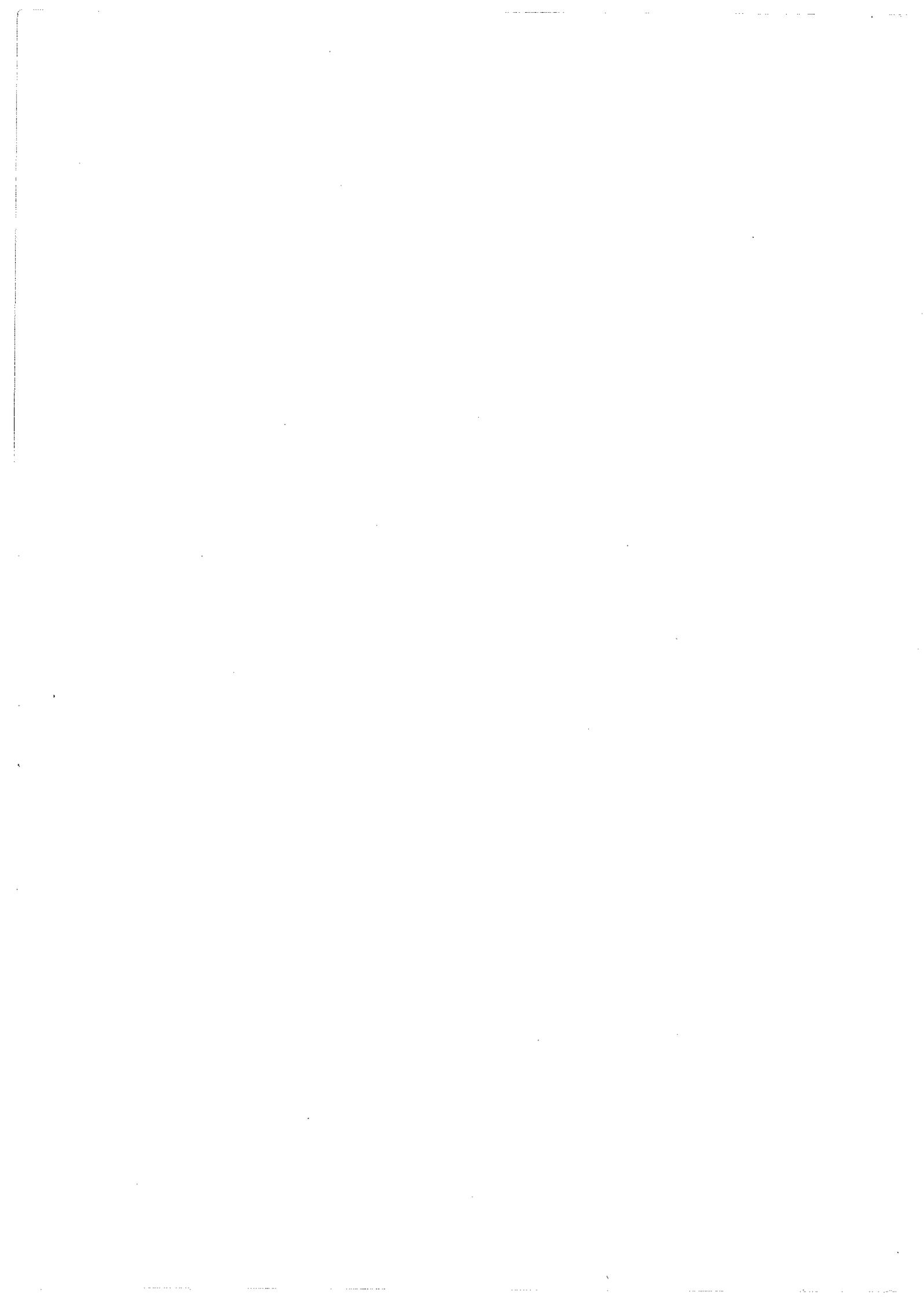
- i/ le cation Zn occupe les positions tétraédriques $4f$ et les positions pseudotétraédriques $4e$;
- ii/ il existe un "canting" localisé des spins voisins des cations Zn.

- L'anisotropie magnétique uniaxiale de cet oxyde est de 25 % inférieure à celle de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Etant donné que le sous-réseau pseudotétraédrique $4e$ contribue d'une façon importante à l'anisotropie magnétique, cette diminution pourrait être due au fait que le cation Zn occupe partiellement ce sous-réseau.

Afin de comprendre les propriétés magnétiques de cet oxyde, nous nous proposons d'entreprendre les études suivantes :

- Etude de la distribution cationique et de la structure magnétique à l'aide de la diffraction des neutrons.

- Etude des paramètres hyperfins, aussi bien dans la phase paramagnétique que dans la phase magnétique, à l'aide de la spectroscopie Mössbauer.



RESUME

MOTS CLEFS : Ferrites hexagonaux, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$, $\text{BaFe}_4\text{Mn}_2\text{O}_{11}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$, $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$, diffraction des rayons X, diffraction des neutrons, spectroscopie Mössbauer, mesures magnétostatiques, anisotropie magnétique, effet Jahn-Teller, synthèse à haute pression.

La structure cristallographique et les caractéristiques dynamiques de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ont été étudiées à l'aide de la diffraction des rayons X sur monocristal.

La distribution cationique et la structure cristallographique du ferrite de type R $\text{BaFe}_4\text{Ti}_2\text{O}_{11}$ ont été déterminées à l'aide de la diffraction des neutrons et la spectrométrie Mössbauer. Un nouveau ferrite de type R a été synthétisé sous très haute pression : $\text{BaFe}_4\text{Mn}_2\text{O}_{11}$.

Nous avons synthétisé les ferrites $\text{BaFe}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{19}$ avec structure type M. Leur structure présente une distorsion type Jahn-Teller. La distribution cationique et les propriétés magnétiques ont été étudiées à l'aide de la spectroscopie Mössbauer et les mesures magnétostatiques sous champ intense. L'anisotropie magnétique a été déterminée à partir de l'analyse de l'approche à la saturation.

Le nouveau ferrite type M $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ a été synthétisé et ses propriétés magnétiques étudiées à l'aide de mesures magnétostatiques sous fort champ.

