

N° d'ordre

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3° CYCLE

PAR

André COLLOMB

SUJET :

STRUCTURE DES NOUVEAUX OXYDES MIXTES $SrLnFeO_4$, $SrLnCrO_4$.
PROPRIETES ET STRUCTURES MAGNETIQUES.

Soutenu le 20 Novembre 1970, devant la commission d'Examen

JURY

MM. R. PAUTHENET

Président

E. F. BERTAUT

J. C. JOUBERT

} *Examineurs*

Doyen honoraire : Monsieur M. MORET
Doyen : Monsieur E. BONNIER

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	NEEL Louis	Physique Expérimentale
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique Rationnelle
	CHABAUTY Claude	Calcul différentiel et intégral
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	CHENE Marcel	Chimie Papetière
	FELICI Noël	Electrostatique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	BARBIER Reynold	Géologie Appliquée
	SANTON Lucien	Mécanique des Fluides
	OZENDA Paul	Botanique
	FALLOT Maurice	Physique Industrielle
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques
	GALVANI Octave	Mathématiques
	MOUSSA André	Chimie Nucléaire
	TRAYNARD Philippe	Chimie Générale
	SOUTIF Michel	Physique Générale
	CRAYA Antoine	Hydrodynamique
	REULOS René	Théorie des Champs
	BESSON Jean	Chimie Minérale
	AYANT Yves	Physique Approfondie
	GALLISSOT François	Mathématiques
Melle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques
	BOUCHEZ Robert	Physique Nucléaire
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie Animale
	PILLET Emile	Physique Industrielle-Electrotechnique
	YOCCOZ Jean	Physique Nucléaire Théorique
	DEBELMAS Jacques	Géologie Générale
	GERBER Robert	Mathématiques
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	VAUQUOIS Bernard	Calcul Electronique
	BARJON Robert	Physique Nucléaire
	BARBIER Jean-Claude	Physique
	SILBER Robert	Mécanique des Fluides
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique

	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	KLEIN Joseph	Mathématiques
	VAILLANT François	Zoologie et Hydrobiologie
	ARNAUD Paul	Chimie
	SENGEL Philippe	Zoologie
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BRISSONNEAU Pierre	Physique
	GAGNAIRE Didier	Chimie Physique
Mme	KOFLER Lucie	Botanique
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	PEBAY-PEROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie Systématique
	DUCROS Pierre	Cristallographie Physique
	DODU Jacques	Mécanique Appliquée I.U.T.
	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des Fluides
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	PERRET René	Servo-mécanisme
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	RENARD Michel	Thermodynamique
PROFESSEURS SANS CHAIRE		

MM.	GIDON Paul	Géologie
Mme	BARBIER M. Jeanne	Electrochimie
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	DEPASSEL R.	Mecanique des Fluides
	GLENAT René	Chimie
	BARRA Jean	Mathématiques Appliquées
	COUMES André	Electronique
	PERRIAUX Jacques	Géologie et Minéralogie
	ROBERT André	Chimie Papetière
	BIARREZ Jean	Mécanique Physique
	BONNET Georges	Electronique
	CAUQUIS Georges	Chimie Générale
	BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
	DEPOMMIER Pierre	Physique nucléaire-Génie Atomique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
Mme	KAHANE Josette	Physique
Mme	BONNIER Jane	Chimie
	VALENTIN Jacques	Physique
	REBECQ Jacques	Biologie
	DEPORTES Charles	Chimie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	BERTRANDIAS J. Paul	Mathématiques Appliquées
	AUBERT Guy	Physique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RODRIGUES Alexandre
MORITA Susumu
RADHAKRISHNA

Mathématiques Pures
Physique Nucléaire
Thermodynamique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. LANCIA Roland
Mme BOUCHE Liane
MM. KAHANE André
DOLIQUE Jean Michel
BRIERE Georges
DESRE Georges
LAJZEROWICZ Joseph
LAURENT Pierre
Mme BERTRANDIAS Françoise
LONGEQUEUE J. Pierre
SOHM Jean-Claude
ZADWORNY François
DURAND Francis
CARLIER Georges
PFISTER Jean-Claude
CHIBON Pierre
IDELMAN Simon
BLOCH Daniel
MARTIN-BOUYER Michel
SIBILLE Robert
BRUGEL Lucien
BOUVARD Maurice
RICHARD Lucien
PELMONT Jean
BOUSSARD Jean-Claude
MOREAU René
ARMAND Yves
BOLLIET Louis
KUHN Gérard
PEFFEN René
GERMAIN Jean-Pierre
JOLY Jean René
Melle PIERY Yvette
BERNARD Alain
MOHSEN Tahain
CONTE René
LE JUNTER Noël
LE ROY Philippe

Physique Atomique
Mathématiques
Physique Générale
Electronique
Physique
Chimie
Physique
Mathématiques Appliquées
Mathématiques Pures
Physique
Electrochimie
Electronique
Chimie Physique
Biologie végétale
Physique
Biologie animale
Physiologie animale
Electrotechnique I.P.
Chimie (C.S.U. Chambéry)
Construction mécanique (I.U.T.)
Energétique I.U.T.
Hydrologie
Botanique
Physiologie animale
Mathématiques Appliquées (I.P.G.)
Hydraulique I.P.G.
Chimie I.U.T.
Informatique I.U.T.
Energétique I.U.T.
Chimie I.U.T.
Mécanique
Mathématiques Pures
Biologie animale
Mathématiques Pures
Biologie (C.S.U. Chambéry)
Mesures Physiques I.U.T.
Génie Electrique Electronique I.U.T.
Génie Mécanique I.U.T.

	ROMIER Guy	Techniques Statistiques quantitatives I.U.T.
	VLALON Pierre	Géologie
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	MAYNARD Roger	Physique
	DUSSAUD René	Mathématiques (C.S.U. Chambéry)
	BELORIZKY Elie	Physique (C.S.U. Chambéry)
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique (C.S.U. Chambéry)
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie
	BLIMAN Samuel	E. I. E.
	BEGUIN Claude	Chimie Organique
	NEGRE Robert	I. U. T.

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	YAMADA Osamu	Physique du Solide
	NAGAO Makoto	Mathématiques Appliquées
	MAREZIO Massimo	Physique du Solide
	CHEEKE John	Thermodynamique
	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	ROZMARIN Georges	Chimie Papetière

- : - : - : - : - : - : - : - : - : -

Ce travail a été effectué au Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S., Grenoble.

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

Je suis sensible à l'honneur que me fait le professeur PAUTHENET en acceptant de présider le Jury d'examen.

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

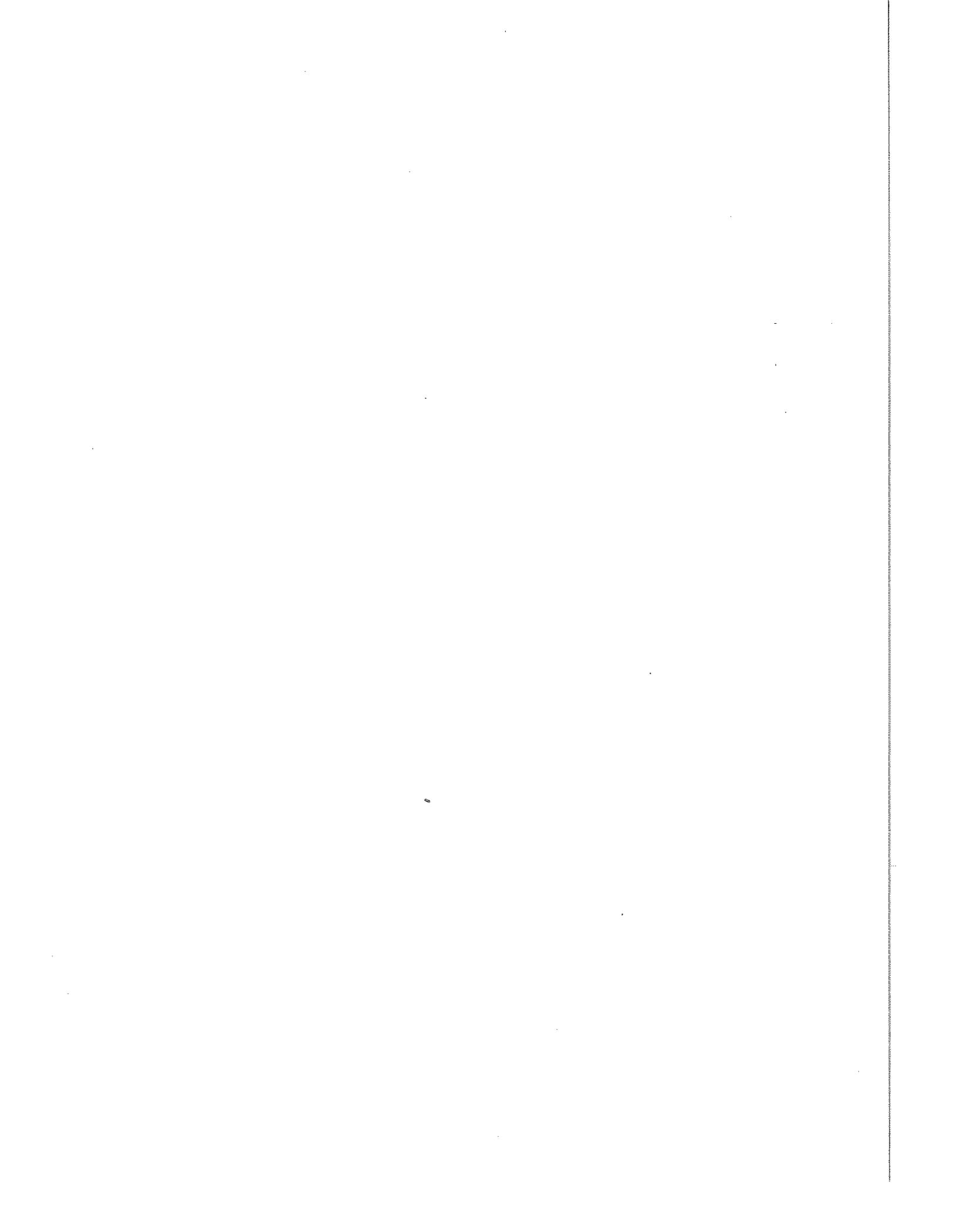
J'associe dans une même pensée amicale tous les chercheurs et techniciens qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Enfin, je remercie Madame BENAYOUN d'avoir dactylographié cette thèse.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE I : PREPARATIONS ET PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES</u>	3
<u>I - PREPARATIONS</u>	4
<u>II - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES</u>	5
1) Paramètres cristallins	5
2) Affinement de la structure cristalline	9
A - Rappel de la structure K_2NiF_4 et analogie avec $SrNdFeO_4$	9
B - Affinement de la structure $SrNdFeO_4$	9
C - Résultats pour les autres composés	11
<u>CHAPITRE II : ETUDES MAGNETIQUES DE QUELQUES COMPOSES</u>	15
<u>I - METHODES EXPERIMENTALES ET GENERALITES</u>	16
<u>II - RESULTATS DES MESURES</u>	17
1) $CaNdAlO_4$	17
2) $SrLaFeO_4$	20
3) $SrNdFeO_4$	21
4) $SrNdCrO_4$	22
<u>III - CONCLUSION</u>	23

<u>CHAPITRE III : ETUDE DE $SrLaCrO_4$ PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE</u>	24
<u>I - METHODES EXPERIMENTALES</u>	25
<u>II - PRINCIPE DE LA METHODE MACROSCOPIQUE</u>	26
<u>III - PREMIER MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE PROPOSE</u>	27
1) Application de la méthode macroscopique à $I 4/m.m.m (D_{4h}^{17})$	27
A- Recherche des représentations irréductibles	28
B- Recherche des vecteurs de base	30
2) Structure magnétique de $SrLaCrO_4$ (modèle I)	33
3) Discussion de cette structure	36
<u>IV - DEUXIEME MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE PROPOSE</u>	36
1) Recherche des représentations irréductibles	36
2) Recherche des vecteurs de base	39
3) Structure magnétique de $SrLaCrO_4$ (modèle II)	45
<u>CHAPITRE IV : ETUDE DES COMPOSES $SrLaFeO_4$ ET $SrNdCrO_4$ PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE</u>	46
<u>I - ETUDE DE $SrLaFeO_4$</u>	47
1) Généralités	47
2) Structure magnétique de $SrLaFeO_4$ à $T = 4.2K$	47
3) Interactions dans ce composé	50
<u>II - ETUDE DE $SrNdCrO_4$</u>	52
1) Généralités	52
2) Structure magnétique de $SrNdCrO_4$ (hautes températures)	53
<u>CONCLUSION</u>	55
<u>APPENDICE</u>	56



INTRODUCTION

Le présent travail a pour but la recherche de composés magnétiques nouveaux contenant à la fois des ions de terres rares et des ions de la première série de transition.

Nous nous sommes orientés vers les composés ternaires et plus spécialement vers le système $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{T}_2\text{O}_3$ (T représentant une terre rare) et AO (où $\text{A}^{2+} = \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$).

Sur le diagramme ci-contre, nous signalons rapidement les composés binaires déjà existants ; ils répondent aux formules :

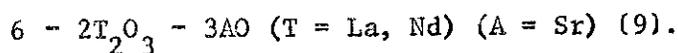
1 - $5\text{Fe}_2\text{O}_3 - 3\text{T}_2\text{O}_3$ ou grenats (1), qui sont ferrimagnétiques (2) (3) ;

2 - $6\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{AO}$ (A = Sr, Ba) ferrites hexagonaux à structure magnéto-plombite (4) ;

3 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{AO}$ (A = Sr, Ca) (5) (6) ;

4 - $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{T}_2\text{O}_3$ ou orthoferrites, présentant une configuration antiferromagnétique avec une faible composante ferromagnétique et qui sont caractérisés par un point d'ordre élevé du fer ;

5 - $\text{T}_2\text{O}_3 - \text{AO}$ (7) de structure type ferrite de calcium pour A = Ca et de structure type tridymite (8) pour A = Ba.



Nos investigations ont été essentiellement limitées à la diagonale binaire $AO - FeTO_3$, qui présentait l'avantage de fournir des composés de formule chimique simple, et pouvait comporter des analogies avec les structures en couches du type K_2NiF_4 (10).

Nous avons préparé dans un premier temps la série suivante (n°7 sur le diagramme) : $SrTFeO_4$ avec $T = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$ ainsi que $CaNdFeO_4$ et $CaNdAlO_4$.

La position des ions Fe^{3+} dans les sites octaédriques nous a incités à faire l'essai de substitution de ces ions par des ions Cr^{3+} ($r_{Fe^{3+}} = 0,64 \text{ \AA}$, $r_{Cr^{3+}} = 0,63 \text{ \AA}$) ; nous avons ainsi mis en évidence la série $SrTCrO_4$ avec $T = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$.

Dans un deuxième temps, nous avons préparé quelques composés du type $SrT_2Fe_2O_7$ (n° 8 - sur le diagramme) ; ces nouveaux composés sont actuellement en cours d'étude au laboratoire de R.X.

CHAPITRE I

PREPARATIONS ET PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES.

I - PREPARATIONS

II - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

1) Paramètres cristallins

2) Affinement de la structure cristalline

- A) Rappel de la structure K_2NiF_4 et analogie avec $SrNdFeO_4$.
- B) Affinement de la structure $SrNdFeO_4$.
- C) Résultats pour les autres composés.

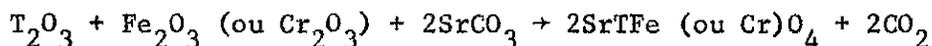
I - PREPARATIONS

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

Les composants, T_2O_3 , Fe_2O_3 (ou Cr_2O_3) et $SrCO_3$, ont été mélangés stoechiométriquement dans le rapport molaire 1/1/2, avec cependant un léger excès de $SrCO_3$ (environ 3% à 4%) destiné à compenser la légère volatilité de SrO à haute température, puis portés à 1350°C sous faible courant d'oxygène (ou d'argon), pendant environ 60 heures et entrecoupées de plusieurs broyages (11).

La présence de l'oxygène tend à stabiliser la valence 3+ du fer ; quant à celle de l'argon, elle empêche la formation de $SrCrO_3$; (en présence d'alcalino-terreux et d'oxygène, le Cr^{3+} tend à passer dans un état de valence supérieure).

Le schéma réactif se fait comme suit :



Avec Fe, nous avons obtenu les composés recherchés pour les terres rares comprises entre La et Tb ; avec Cr, ceux dont les terres rares sont comprises entre La et Dy. Cependant, seuls $SrLaFeO_4$, $SrPrFeO_4$, $SrNdFeO_4$, $SrLaCrO_4$, $SrPrCrO_4$, $SrNdCrO_4$ présentent un degré de pureté satisfaisant. Les autres échantillons comportent des traces de T_2O_3 ou $TFeO_3$ ou $TCrO_3$. Quant aux essais effectués avec de plus petites terres rares, ils se sont avérés négatifs.

Pour supprimer les impuretés et descendre plus avant dans la série des lanthanides, nous avons essayé une autre méthode de préparation qui consiste à évaporer une solution de nitrates de fer, de terres rares et de strontium, puis à décomposer ces nitrates à 1300°C. Cette méthode, qui a l'avantage de donner des

oxydes naissants et par conséquent plus réactifs, n'a cependant pas fourni de meilleurs résultats que la précédente.

II - PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les paramètres cristallins, de même que les affinements de structure ont été étudiés soit par la technique des R.X., soit par celle des neutrons.

1) Paramètres cristallins

Exprimés en Å, ils ont été déterminés (12) (*tableau I - 1*) à partir de clichés faits sur chambre à focalisation de GUINIER ($2\pi R = 360$ mm) associée à un monochromateur à cristal courbe, fonctionnant soit à la longueur d'onde du cobalt ($\lambda K\alpha_1 = 1.78892$ Å), soit à celle du fer ($\lambda K\alpha_1 = 1.93597$ Å).

Toutes les raies visibles sur les diagrammes (autres que celles dues aux impuretés) ont été indexées dans une maille quadratique. A titre d'exemple, nous avons reporté dans les *tableaux I.2 et I.3*, respectivement les indexations de $SrPrFeO_4$ et $SrLaCrO_4$.

La propriété de contraction des lanthanides est mise en relief par la *figure I.1*, qui représente le volume de la maille cristalline en fonction du rayon ionique (*) de la terre rare.

* Rayons ioniques d'après AHRENS

Tableau I.1

Paramètres cristallins des composés obtenus

Composés	a (Å) ± 0,002	c (Å) ± 0,003	d _x	V(Å ³)
SrLaFeO ₄	3,862	12,707	6,07	189,5
SrPrFeO ₄	3,851	12,635	6,23	187,4
SrNdFeO ₄	3,846	12,594	6,27	186,3
SrSmFeO ₄	3,843	12,478	6,45	184,3
SrEuFeO ₄	3,841	12,471	6,49	184
SrGdFeO ₄	3,853	12,554	6,5	186,4
SrTbFeO ₄	3,825	12,507	6,65	183
SrLaCrO ₄	3,847	12,501	6,16	185
SrPrCrO ₄	3,837	12,383	6,28	182,3
SrNdCrO ₄	3,833	12,360	6,36	181,6
SrSmCrO ₄	3,825	12,29	6,54	179,8
SrEuCrO ₄	3,823	12,295	6,57	179,7
SrGdCrO ₄	3,823	12,263	6,68	179,2
SrTbCrO ₄	3,815	12,217	6,76	177,8
SrDyCrO ₄	3,814	12,204	6,84	177,5

Tableau I.2

Indexation de SrPrFeO₄ dans la maille quadratique

h k l		d _{obs.}		d _{cal.}		I _{obs.}
0 0 2	÷	6,310	÷	6,317	÷	f
1 0 1	÷	3,686	÷	3,684	÷	M
0 0 4	÷	3,158	÷	3,159	÷	M
1 0 3	÷	2,841	÷	2,842	÷	T.F.
1 1 0	÷	2,723	÷	2,723	÷	T.F.
1 1 2	÷	2,498	÷	2,500	÷	f
1 0 5	÷	2,112	÷	2,113	÷	M
0 0 6	÷	2,107	÷	2,106	÷	M
1 1 4	÷	2,062	÷	2,062	÷	F
2 0 0	÷	1,926	÷	1,926	÷	F
2 0 2	÷	1,842	÷	1,842	÷	t.f
2 1 1	÷	1,706	÷	1,706	÷	f
1 1 6	÷	1,665	÷	1,666	÷	M
2 0 4	÷	1,644	÷	1,644	÷	M
1 0 7	÷	1,634	÷	1,634	÷	M
2 1 3	÷	1,594	÷	1,594	÷	F
0 0 8	÷	1,579	÷	1,579	÷	M
2 1 5	÷	1,423	÷	1,423	÷	M
2 0 6	÷	1,421	÷	1,421	÷	F

t.f = très faible ; f = faible ; M = Moyenne ; F = forte ; T.F = très forte

Tableau I.3

Indexation de SrLaCrO₄ dans la maille quadratique

h k l	$d_{\text{obs.}}$	$d_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$
0 0 2	-	6,250	t.f
1 0 1	3,680	3,677	M
0 0 4	3,214	3,125	M
1 0 3	2,827	2,827	T.F
1 1 0	2,720	2,720	T.F
1 1 2	2,495	2,494	f
1 0 5	2,096	2,096	M
0 0 6	2,084	2,084	M
1 1 4	2,052	2,052	F
2 0 0	1,923	1,923	F
2 0 2	-	1,838	t.f
2 1 1	1,705	1,704	M
1 1 6	1,654	1,654	F
2 0 4	1,638	1,638	M
1 0 7	1,620	1,620	M
2 1 3	1,590	1,590	F
0 0 8	1,563	1,563	t.f
2 1 5	1,417	1,417	f
2 0 6	1,413	1,413	M

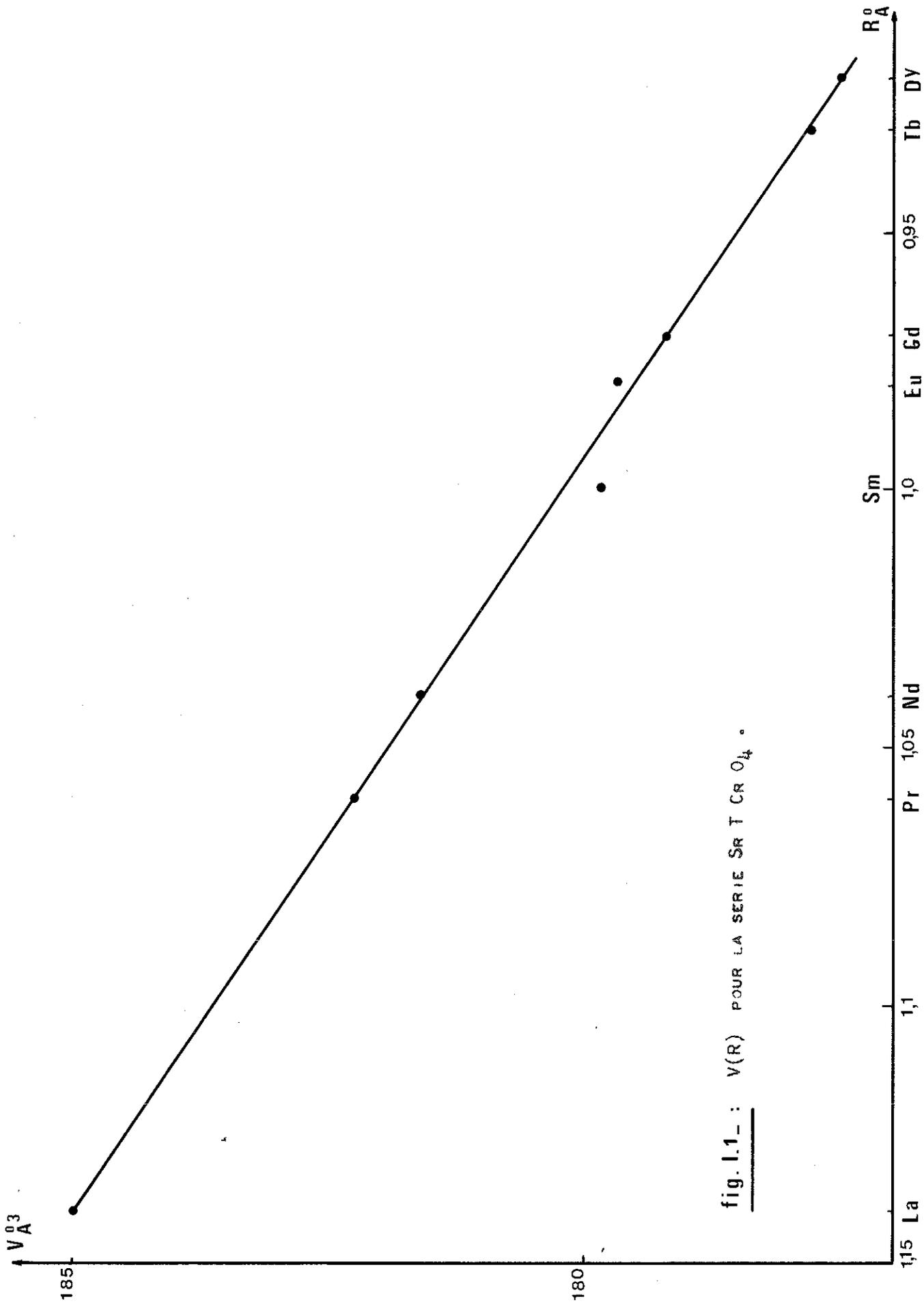


fig. I.1. - $V(R)$ POUR LA SERIE SR T CR O_4 .

2) Affinement de la structure cristalline

A - Rappels sur la structure K_2NiF_4 et analogie avec $SrNdFeO_4$

Cette structure est formée par une suite d'empilements, selon la direction Oz, de couches bidimensionnelles formées de blocs pérovskites $KNiF_3$, séparées par des couches de blocs KF (10) (13). La maille est quadratique centrée, et contient deux unités de formule. Le groupe d'espace est $I 4/m.m.m (D_{4h}^{17})$ avec comme positions atomiques occupées :

Ni^{2+}	en (2a)	0 0 0 ; 1/2 1/2 1/2
F_1^-	en (4c)	0 1/2 0 ; 1/2 0 0 ; 1/2 0 1/2 ; 0 1/2 1/2
K^+	en (4e)	$\pm (0 0 u ; 1/2 1/2 1/2+u)$ avec $u = 0,352$
F_2^-	en (4e)	$\pm (0 0 u' ; 1/2 1/2 1/2+u')$ avec $u' = 0,151$

Par analogie avec la structure précédente, $SrNdFeO_4$ peut également être décrit comme étant une succession de blocs pérovskites $NdFeO_3$ séparés par des blocs SrO. La substitution se fait comme suit :

Ni^{2+}	\rightarrow	Fe^{3+}
F_1^-	\rightarrow	O_1^{2-}
K^+	\rightarrow	Sr^{2+} et Nd^{3+}
F_2^-	\rightarrow	O_2^{2-}

B - Affinement de la structure $SrNdFeO_4$

Les réflexions observées ($h + k + l = 2n$) appartenant toutes à un groupe I, une répartition ordonnée des cations Sr^{2+} et Nd^{3+} équivalente à celle observée dans les composés $NaTiO_4$ (14) est exclue. Les extinctions nous conduisent à attribuer à la structure l'un des deux groupes d'espace : $I 4/m.m.m.(D_{4h}^{17})$ ou $I 4.m.m (C_{4v}^9)$ avec trois répartitions possibles des cations :

1 - 2Sr^{2+} et 2Nd^{3+} sont distribués statistiquement dans les mêmes sites cristallographiques (position 4e de I 4/m.m.m) et il existe un centre de symétrie.

2 - $(2-2x) \text{Sr}^{2+}$ et $2x \text{Nd}^{3+}$ sont distribués statistiquement dans les sites 2a (0 0 z) de I 4/m.m.m. $(2-2x) \text{Nd}^{3+}$ et $2x \text{Sr}^{2+}$ étant distribués également dans les sites 2a (0 0 z').

3 - Sr^{2+} et Nd^{3+} sont ordonnés, l'ordre conservant à la fois la maille et la symétrie corps centré : ceci est réalisé si on fait $x = 0$ dans l'hypothèse précédente.

Le cliché d'intensités a été fait à la longueur d'onde du cobalt et l'intensité d'une raie a été considérée comme étant proportionnelle à la surface de cette raie.

Pour le calcul des intensités, nous avons introduit la correction de dispersion anormale dans le facteur de diffusion :

$$f = f_0 + \Delta f' + i\Delta f''$$

f_0 = facteur de diffusion atomique fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$,
 $\Delta f'$ et $\Delta f''$ = parties réelle et imaginaire de la dispersion anormale ne dépendant que très peu de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$.

Les affinements ont été faits sur le calculateur du laboratoire. Seul le premier modèle conduit à un accord satisfaisant :

$$(R = \frac{\sum |p|F|_{\text{obs.}}^2 - p|F|_{\text{cal.}}^2}{\sum p|F|_{\text{obs.}}^2} = 7\%)$$

Les positions sont donc :

2 Fe^{3+}	en	(2a)	$0 \ 0 \ 0 ; 1/2 \ 1/2 \ 1/2$
4 O_1^{2-}	en	(4c)	$0 \ 1/2 \ 0 ; 1/2 \ 0 \ 0 ; 1/2 \ 0 \ 1/2 ; 0 \ 1/2 \ 1/2$
$4 (\text{Sr}^{2+}, \text{Nd}^{3+})$	en	(4e)	$\pm (0 \ 0 \ u ; 1/2 \ 1/2 \ 1/2+u)$ avec $u = 0,360 \pm 0,003$
4 O_2^{2-}	en	(4e)	$\pm (0 \ 0 \ u' ; 1/2 \ 1/2 \ 1/2+u')$ avec $u' = 0,172 \pm 0,003$

La *figure I.2* décrit la structure de SrNdFeO_4 , et dans le *tableau I.4* sont comparées les intensités observées et calculées.

C - Résultats pour les autres composés

Les composés avec d'autres terres rares, ou avec le Cr ont la même structure que celle décrite ci-dessus (*fig. I.2*). A titre d'exemple, nous rapportons dans le *tableau I.6*, les intensités observées et calculées pour le diagramme de diffraction neutronique de SrNdCrO_4 .

Lors de nos affinements aux neutrons, les longueurs de FERMI choisies sont :

$$\begin{aligned} \text{O} &: 0,577 \cdot 10^{-12} \text{ cm} ; \text{Sr} : 0,65 \cdot 10^{-12} \text{ cm} ; \text{Fe} : 0,96 \cdot 10^{-12} \text{ cm} ; \\ \text{Nd} &: 0,72 \cdot 10^{-12} \text{ cm} ; \text{Cr} : 0,352 \cdot 10^{-12} \text{ cm}. \end{aligned}$$

Le *tableau I.5* donne les positions cristallographiques obtenues aux R.X. et aux neutrons dans le groupe I $4/m.m.m.$, ainsi que les facteurs de véracité correspondants.

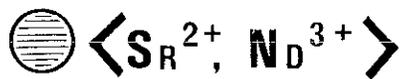
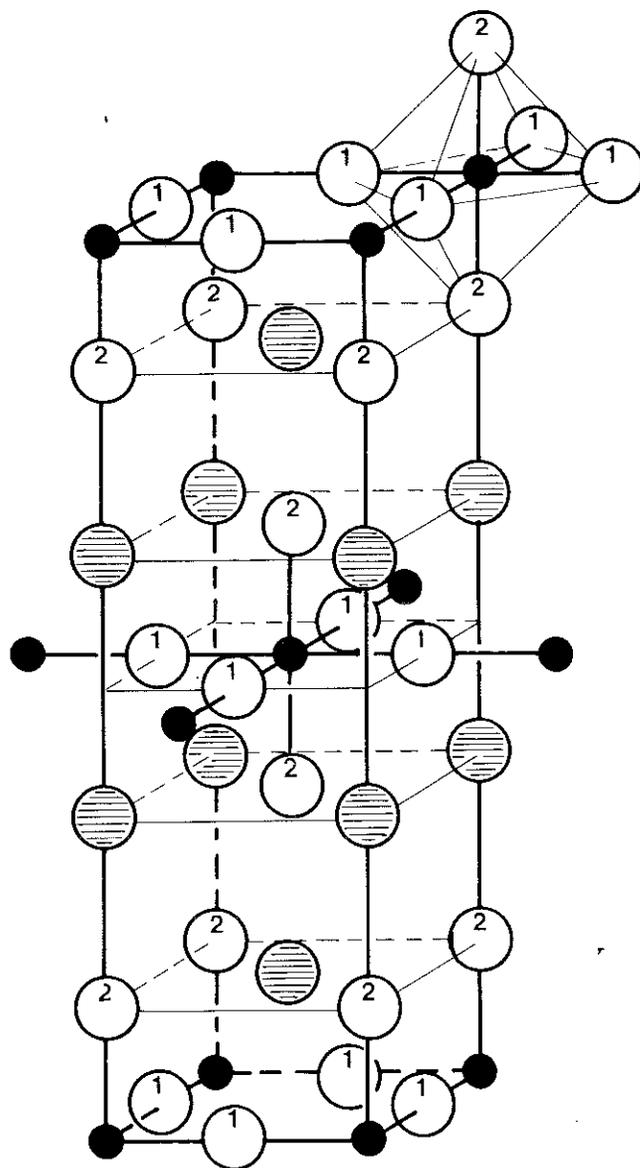


fig:1.2_: Structure cristallographique de Sr Nd Fe O_4 •

Tableau I.4

Comparaison des intensités observées et calculées de SrNdFeO_4
 (Sr^{2+} et Nd^{3+} en 4e de I $\frac{4}{m.m.m}$)

$$\lambda K\alpha_1 \text{Co} = 1,78892 \text{ \AA}$$

h k l	$p F ^2_{\text{obs.}}$	$p F ^2_{\text{cal.}}$	h k l	$p F ^2_{\text{obs.}}$	$p F ^2_{\text{cal.}}$
0 0 2	~ 0	~ 0	2 1 5	79	75
1 0 1	9	11	2 0 6		
0 0 4	9	8	1 1 8	74	67
1 0 3	74	76	2 2 0		
1 1 0	53	63	2 2 2	0	0
1 1 2	5	3	1 0 9	3	1
1 0 5	50	46	3 1 0	8	6
0 0 6			0 0 10	5	3
1 1 4	52	55	2 2 4	62	63
2 0 0	61	72	2 1 7		
2 0 2	0	0	3 0 3	34	32
2 1 1	14	20	2 0 8	80	86
1 1 6	35	32	3 1 0		
2 0 4	56	53	3 1 2	0	2
1 0 7			1 1 10		
2 1 3	96	100	3 0 5	67	58
0 0 8	13	12	2 2 6		
			2 1 4	53	51
			1 0 11	54	47

Tableau I.5

Valeurs des positions cristallographiques pour quelques composés

SrLaCrO_4 $(\text{Sr}^{2+}, \text{La}^{3+})$ O_2^{2-}	$4e$ $z_{\text{R.X}} = 0,358 \pm 0,003$ $z_{\text{Neut.}} = 0,354 \pm 0,003$ $z'_{\text{R.X}} = 0,161 \pm 0,006$ $z'_{\text{Neut}} = 0,167 \pm 0,005$	$R_{\text{R.X}} = 10\%$ $R_{\text{Neut}} = 4,5\%$
SrLaFeO_4 $\text{Sr}^{2+}, \text{La}^{3+}$ O_2^{2-}	$4e$ $z_{\text{Neut}} = 0,357 \pm 0,003$ $4e$ $z'_{\text{Neut}} = 0,169 \pm 0,003$	$R_{\text{Neut}} = 5\%$
SrNdCrO_4 $(\text{Sr}^{2+}, \text{Nd}^{3+})$ O_2^{2-}	$4e$ $z_{\text{R.X}} = 0,360 \pm 0,003$ $z_{\text{Neut}} = 0,354 \pm 0,004$ $4e$ $z'_{\text{R.X}} = 0,169 \pm 0,006$ $z'_{\text{Neut}} = 0,153 \pm 0,006$	$R_{\text{R.X}} = 5\%$ $R_{\text{Neut}} = 4\%$
SrNdFeO_4 $(\text{Sr}^{2+}, \text{Nd}^{3+})$ O_2^{2-}	$4e$ $z_{\text{R.X}} = 0,360 \pm 0,003$ $z_{\text{Neut}} = 0,359 \pm 0,003$ $4e$ $z'_{\text{R.X}} = 0,172 \pm 0,003$ $z'_{\text{Neut}} = 0,168 \pm 0,002$	$R_{\text{R.X}} = 7\%$ $R_{\text{Neut}} = 4,5\%$

Tableau I.6

Comparaison des intensités observées et calculées de SrNdCrO_4
 (Sr^{2+} et Nd^{3+} en 4e de I 4/m.m.m.) $\lambda_{\text{Neut}} = 1,11 \text{ \AA}$

h k l	$p F _{\text{obs.}}^2$	$p F _{\text{cal.}}^2$	h k l	$p F _{\text{obs.}}^2$	$p F _{\text{cal.}}^2$
0 0 2	0,5	0,5	2 1 1	0,5	0,5
1 0 1	0	~ 0	1 1 6		6
0 0 4	~ 0	0,5	2 0 4		1,5
1 0 3	1,5	1,5	1 0 7	16	~ 0
1 1 0	7,5	7	2 1 3		2,5
1 1 2	12	11	0 0 8		8
1 0 5		1	2 1 5		2
0 0 6	54	14	2 0 6		56,5
1 1 4		40	2 2 0	98,5	38,5
2 0 0	40	38,5	1 1 8		~ 0
2 0 2	5	3	2 2 2		3

CHAPITRE II

ETUDES MAGNETIQUES DE QUELQUES COMPOSES

I - METHODES EXPERIMENTALES ET GENERALITES

II - RESULTATS DES MESURES

- 1) CaNdAlO_4
- 2) SrLaFeO_4
- 3) SrNdFeO_4
- 4) SrNdCrO_4

III - CONCLUSION

I - METHODES EXPERIMENTALES ET GENERALITES

Nous avons utilisé deux méthodes de mesures magnétiques : l'une dynamique (méthode d'extraction axiale de P. WEISS), l'autre statique (balances de translation hautes et basses températures).

La première permet de tracer la courbe d'aimantation d'une substance en fonction du champ, pour une température donnée, la seconde permet de mesurer la force d'attraction exercée par le gradient de champ sur l'échantillon, force qui est proportionnelle à χ .

Les constantes de Curie molaires théoriques sont données par :

$$C_M = \frac{N\mu_B^2}{3k_B} \cdot g_J^2 J(J+1) \neq \frac{g_J^2}{8} J(J+1)$$

$$\mu_B = \frac{eh}{2mc} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ C.G.S magnéton de BOHR}$$

$$N = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ constante d'AVOGADRO}$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ constante de BOLTZMANN}$$

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \text{ facteur de LANDE}$$

et les moments théoriques sont donnés par $\mu = g_J \cdot J \cdot \mu_B$.

Sur certaines de ces courbes, nous avons fait la correction de diamagnétisme ; les corrections que nous avons appliquées sont, rapportées à un ion gramme :

$$\text{Sr}^{2+} = -21,04 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

$$\text{Ca}^{2+} = -11,17 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

$$\text{O}^{2-} = -12,87 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

$$\text{Cr}^{3+} = -16,02 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

$$\text{Fe}^{3+} = -15,49 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

$$\text{Al}^{3+} = -2,45 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

$$\text{Nd}^{3+} = -27,91 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m.}$$

II - RESULTATS DES MESURES

1) Ca Nd Al O₄

Dans ce composé, seul le Nd^{3+} apporte une contribution magnétique. L'analyse des figures II.1 et II.2, nous montre que l'on peut distinguer trois régions :

- de 4.2K à 100K, où χ_M décroît très rapidement en fonction de la température croissante ;

- de 100K à 500K, où l'on observe une loi de Curie-Weiss caractérisée par une constante de Curie molaire $C_M = 1,8 \text{ u.e.m./mole}$ et une température paramagnétique $\theta_P = -78\text{K}$;

- au-dessus de 500K, on observe un écart à la loi de Curie tel que la constante de Curie croît avec la température.

Pour justifier l'allure de la courbe comprise entre 4.2K et 100K, nous avons retenu une hypothèse, qualitative et très superficielle : le niveau

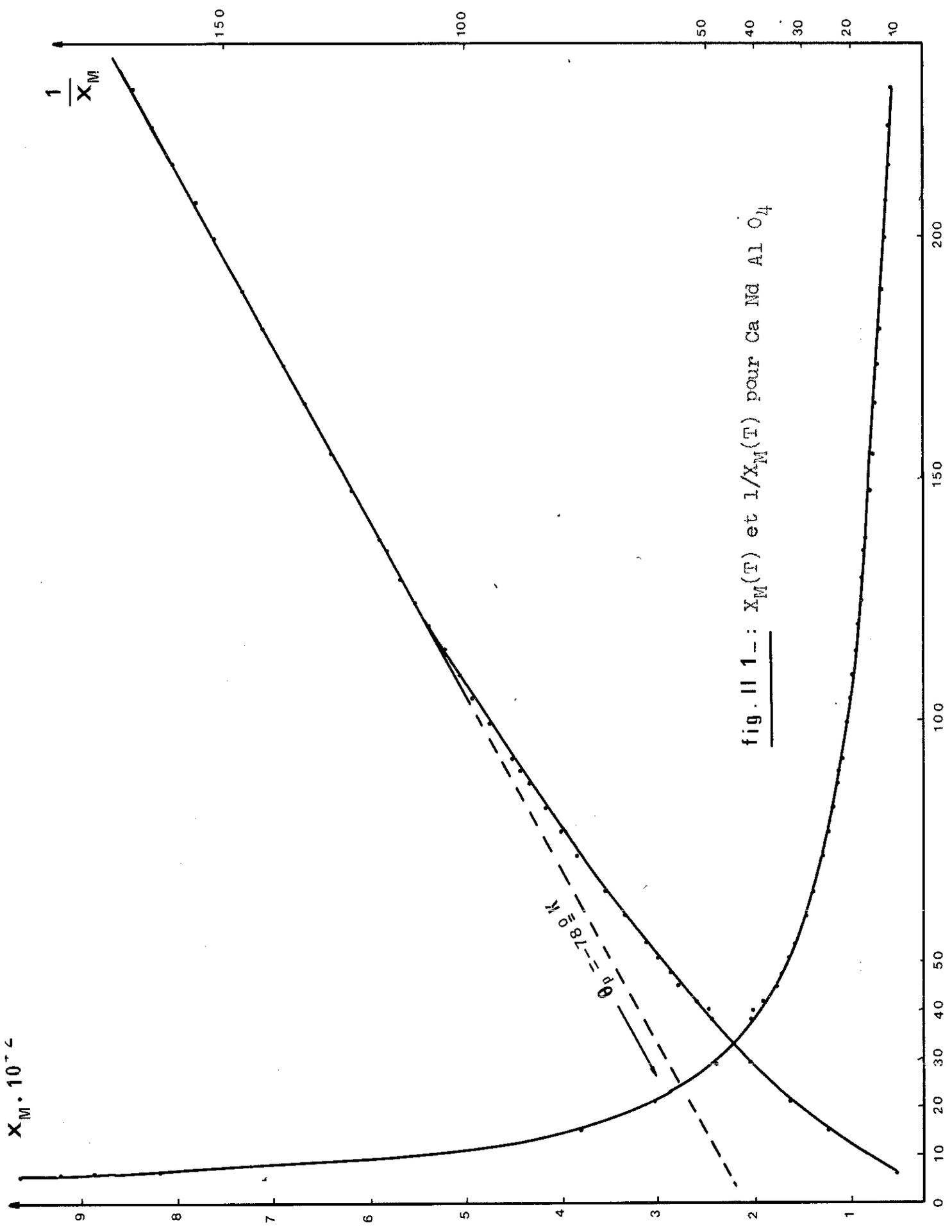
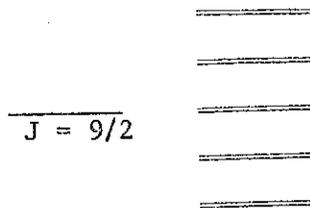


fig. II 1-: $X_M(T)$ et $1/X_M(T)$ pour Ca Nd Al O₄

fondamental ${}^4I_{9/2}$ est dégénéré cinq fois sous l'effet du champ cristallin ; ces niveaux se dépeuplent progressivement à basse température .

La figure II.3 nous montre l'aimantation à $T = 4.2K$, de CaNdAlO_4 , en fonction du champ appliqué :



L'écart à la loi de Curie, au dessus de 500K, est dû au paramagnétisme de Van-Vleck, c'est-à-dire à la contribution magnétique des niveaux supérieurs qui se peuplent progressivement. Nous avons toujours $\sigma = \chi \cdot H$ avec cependant χ donné par :

$$\chi = \frac{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} \left[\frac{g_J^2 N \mu_B^2}{3kT} J(J+1) + \alpha_J \right] (2J+1) \exp\left(-\frac{w_j}{kT}\right)}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) \exp\left(-\frac{w_j}{kT}\right)}$$

avec
$$\alpha_j = \frac{N \mu_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F(J+1)}{w_{j+1} - w_j} - \frac{F(J)}{w_j - w_{j-1}} \right]$$

où
$$F(J) = \frac{1}{J} \left[(S+L+1)^2 - J^2 \right] \left[J^2 - (S-L)^2 \right]$$

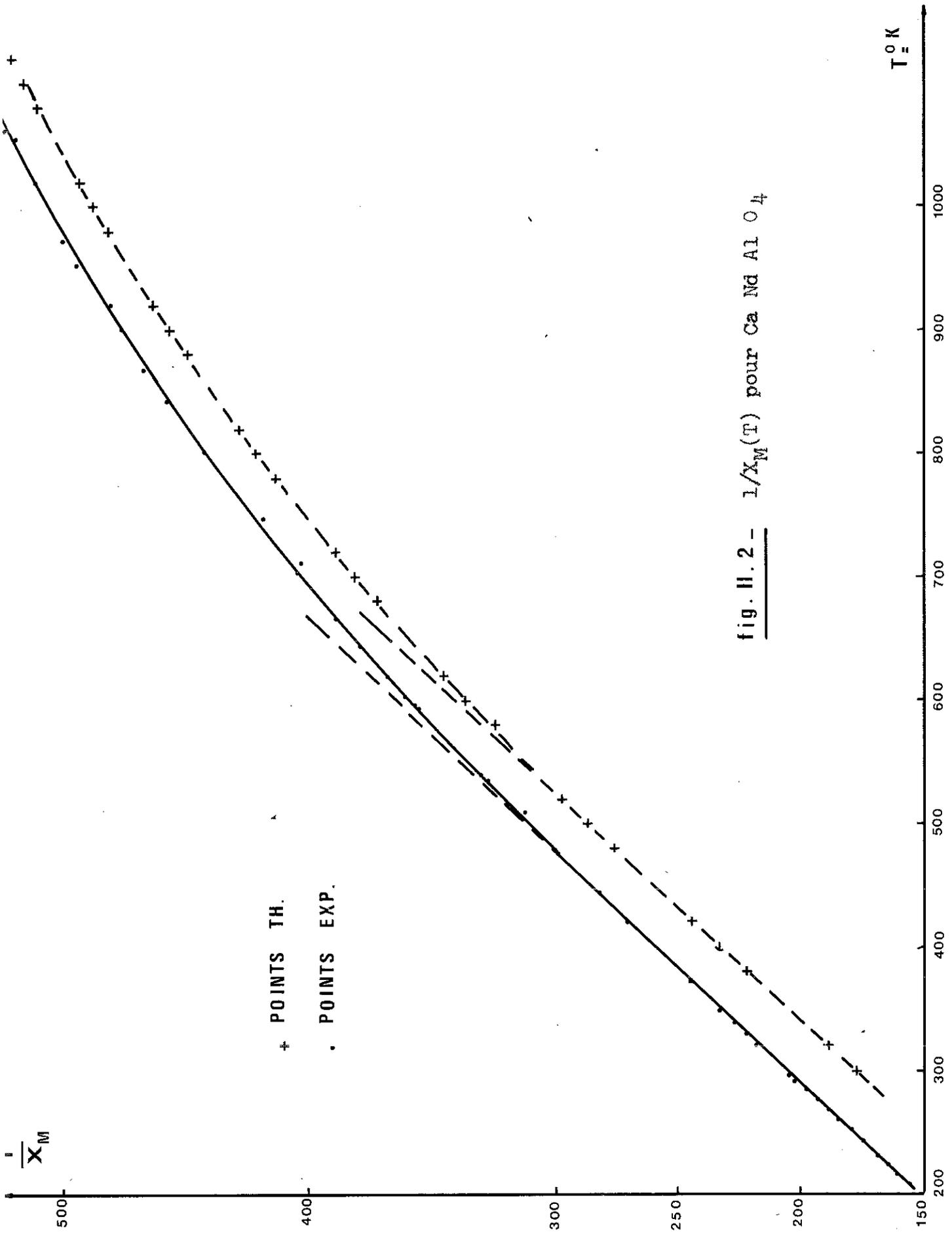


fig. II.2 - $1/X_M(T)$ pour Ca Nd Al O_4

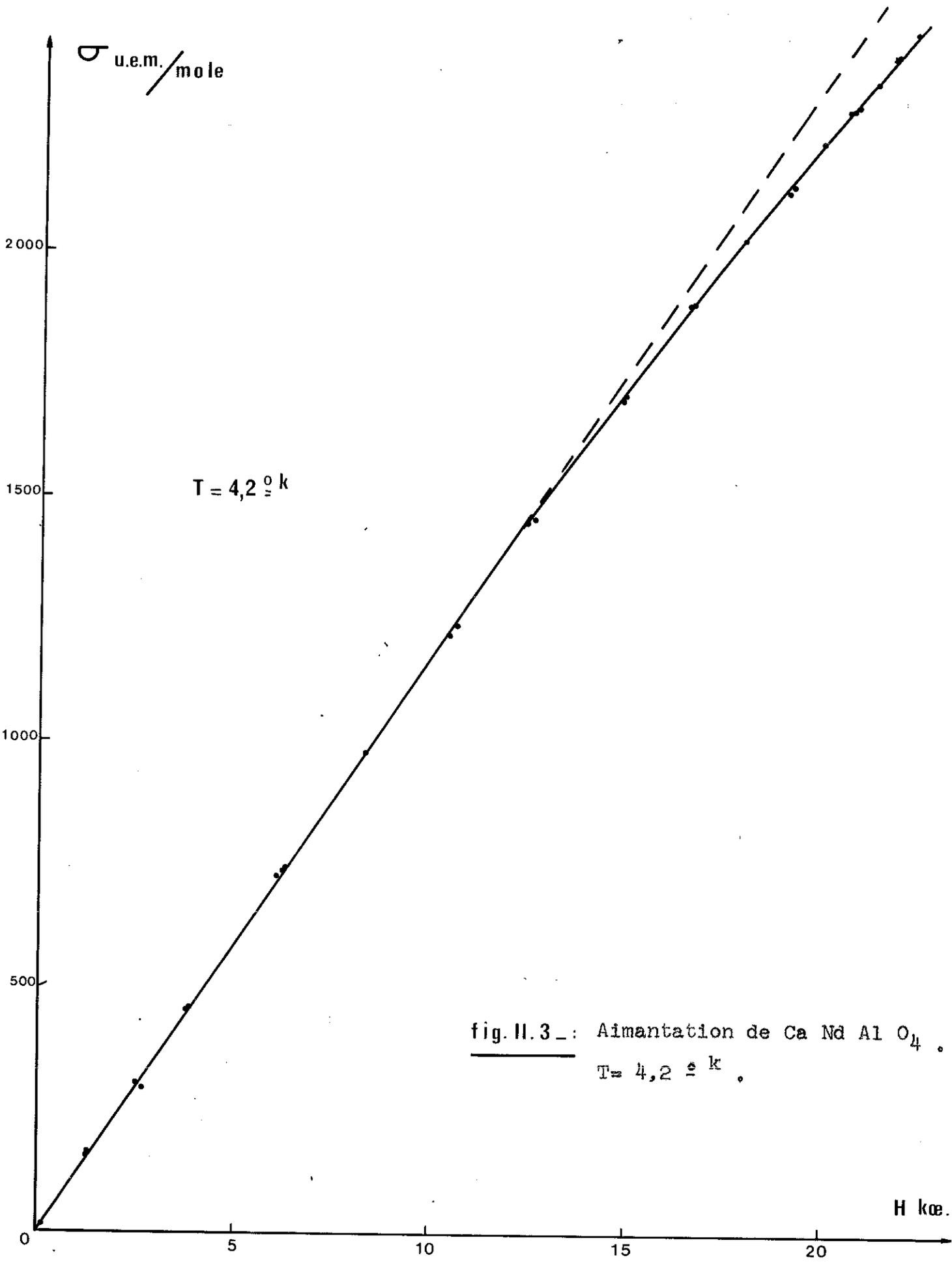
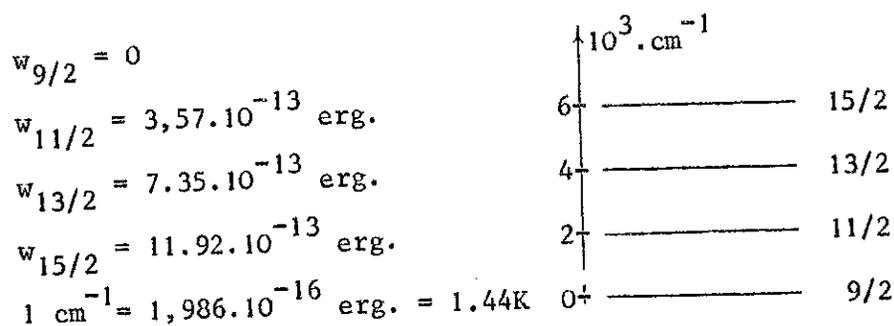


fig. II.3 : Aimantation de Ca Nd Al O_4 .
 $T = 4,2 \text{ } ^\circ \text{K}$.

Nous avons calculé, à l'aide d'un programme ALGOL quelques valeurs de χ pour quelques températures. Nous avons cependant fait certaines approximations : nous nous sommes limités au niveau fondamental ($J = 9/2$) et aux deux premiers niveaux excités ($J = 11/2$ et $13/2$) et dans l'approximation de l'ion libre ; les écarts entre les niveaux ont été pris conformément à la figure ci-contre, c'est-à-dire :



Ces points théoriques ont été reportés, ainsi que les points expérimentaux sur la *figure II.2*. L'écart constant que l'on constate entre les deux courbes, peut être interprété par le fait que l'on a négligé les interactions entre ions Nd^{3+} .

En effet, si l'on introduit les interactions sous la forme d'un champ moléculaire : $H_{\text{mol.}} = -\lambda\sigma$ avec $\lambda > 0$ et si H_0 est le champ extérieur appliqué, on a :

$$\chi_{\text{obs.}} = \frac{\sigma}{H_0} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\chi_{\text{obs.}}} = \frac{H_0}{\sigma}$$

$$\chi_{\text{th.}} = \frac{\sigma}{H_0 - \lambda\sigma} \quad \rightarrow \quad \frac{1}{\chi_{\text{th.}}} = \frac{1}{\chi_{\text{obs.}}} - \lambda$$

Si l'on fait cette hypothèse, λ est expérimentalement égal à 26 u.e.m./mole, valeur faible, qui, en accord avec l'expérience, ne peut être susceptible d'ordonner le Nd^{3+} qu'aux très basses températures.

2) SrLaFeO₄

Dans ce composé, seul l'ion Fe³⁺ est magnétique, et de l'analyse de la figure II.4, il ressort que l'on peut diviser la courbe $1/\chi_M(T)$ en quatre parties :

- la région hautes températures (au dessus de 450K) ou région paramagnétique, dans laquelle $1/\chi_M$ est linéaire en fonction de T ; on peut par conséquent déterminer la constante de Curie molaire $C_M = 4,32$ u.e.m./mole ($C_{M_{th}} = 4,37$) et la température paramagnétique $\Theta_p = -860K$;

- la région dont la courbe est incurvée vers le bas, de 450K à une température que nous noterons $T^? = 170K$; la constante de Curie en chaque point, décroît avec la température ;

- une deuxième région où $\frac{1}{\chi_M}(T)$ est également linéaire à la précision de nos mesures, de 170K à $\Theta_N = 58K$; de cette région linéaire, on peut déterminer une "constante de Curie" molaire $C'_M = 3,20$ u.e.m./mole et une température paramagnétique $\Theta'_p = -500K$;

- Au dessous de la température de Néel, $\Theta_N = 58K$, la région antiferromagnétique des ions Fe³⁺.

On peut donc considérer que $\Theta_N = 58K$ est le point d'ordre du fer ; nous constatons cependant que les intensités des raies magnétiques (voir chapitre IV), sont les mêmes, à la précision des mesures, à $T = 4.2K$ et $T = 77K$.

La région comprise entre 170K et 500K, peut être interprétée comme étant, soit de l'ordre bidimensionnel (15), soit de l'ordre à courte distance (16) ; l'analyse aux neutrons montre qu'il subsiste, à $T = 300K$, des bosses dues aux contributions magnétiques (voir figure IV.2) et qu'il faut aller jusqu'à environ 600K pour les faire disparaître complètement (voir figure IV.3) (17).

Rayons

Ahren

De forma
de lesto

Contorne

Faible

Pompi
avari shi
celme

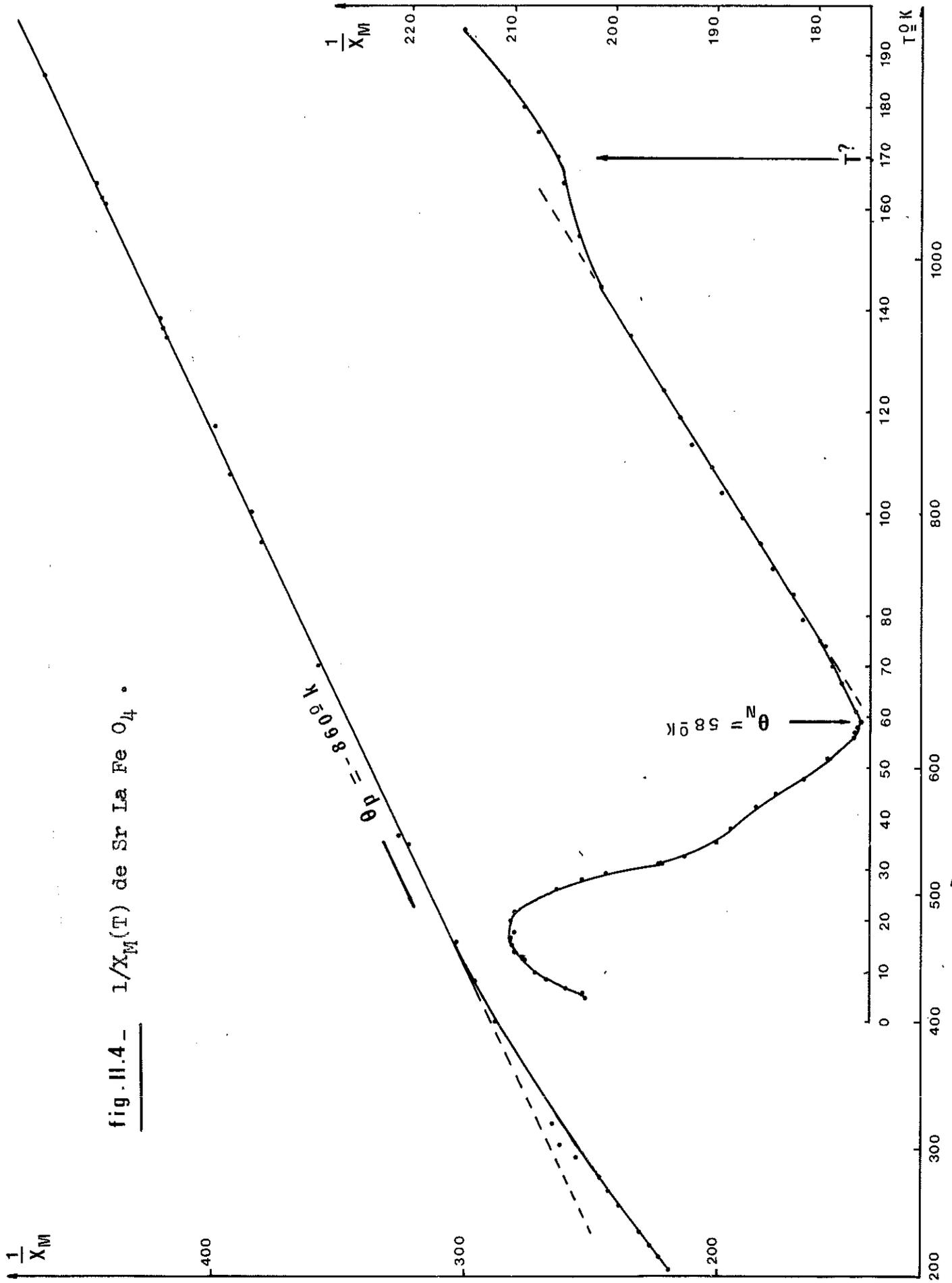
St. Nd.

e 32

Nd us

te 3.1

fig. II.4 - $1/X_M(T)$ de Sr La Fe O₄ .



3) Sr Nd Fe O₄

Dans ce cas, le Nd³⁺ et le Fe³⁺ sont les deux ions magnétiques. Là aussi, nous décomposerons la figure II.5, en trois parties :

- de 4.2K à $\theta_{N_2} = 13K$, région où le Nd³⁺ et le Fe³⁺ sont ordonnés ;

- de 13K à $\theta_{N_1} = 59K$, région où seul le Fe³⁺ est ordonné ; de cette partie linéaire en T, on détermine une constante de Curie molaire $C_M \neq 1,8$ u.e.m./mole (qui est approximativement la constante de Curie du Nd³⁺), et une température paramagnétique $\theta_p = -34K$;

- Au dessus de 60K où l'on observe une courbe répondant à la composition de deux lois de Curie ; cette région paramagnétique n'est plus une droite : en effet, lorsque l'on a à faire à deux ions magnétiques différents, on a :

$$\sigma_1 = \frac{C_1}{T - \theta_{P1}} H \quad \sigma_2 = \frac{C_2}{T - \theta_{P2}} H$$

$$\sigma_{tot} = \sigma_1 + \sigma_2 = \left(\frac{C_1}{T - \theta_{P1}} + \frac{C_2}{T - \theta_{P2}} \right) H, \text{ si on ne tient pas compte des interactions}$$

entre les atomes 1 et 2.

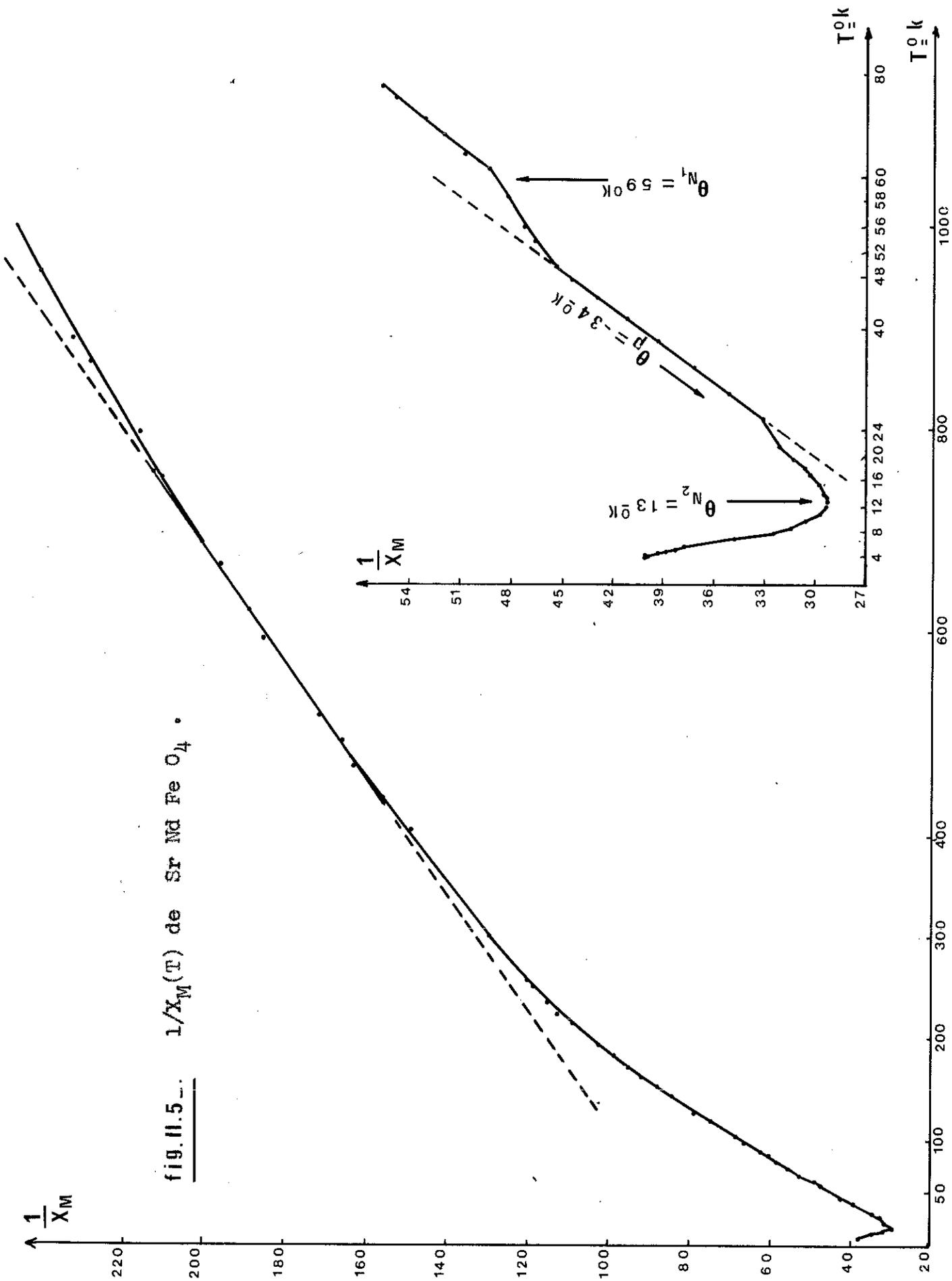
$$\chi_{tot} = \frac{\sigma_{tot}}{H} = \frac{C_1}{T - \theta_{P1}} + \frac{C_2}{T - \theta_{P2}}$$

$$1/\chi_{tot} = \frac{T^2 - T(\theta_{P1} + \theta_{P2}) + \theta_{P1}\theta_{P2}}{T(C_1 + C_2) - (C_1\theta_{P2} + C_2\theta_{P1})} \text{ qui peut se mettre sous la}$$

forme :

$$1/\chi_{tot} = \frac{T}{C + C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{a}{T - \theta} \text{ où } \chi_0, a, \theta \text{ sont des coefficients que}$$

fig. II.5... $1/X_M(T)$ de Sr Nd Fe O₄.



l'on peut déterminer. On obtient une droite lorsque T est grand, c'est-à-dire lorsque $a/T-\Theta \rightarrow 0$, avec alors une constante de Curie $C = C_1 + C_2$.

Dans le cas de SrNdFeO_4 , aux hautes températures, on observe le phénomène obtenu sur CaNdAlO_4 (voir § 1), à savoir la contribution des niveaux supérieurs du Nd^{3+} , et par conséquent, l'écart à la loi de Curie prévu par Van-Vleck.

Nous avons cependant pu déterminer, dans la région comprise entre 400K et 700K, une partie linéaire qui nous fournit des Θ_p appartenant à l'intervalle (-420K ; -520K) et des constantes de Curie C_{tot} appartenant à l'intervalle (5,5 ; 6 u.e.m./mole) ($C_{\text{M.th. Fe}^{3+}} + C_{\text{M.th. Nd}^{3+}} = 6$ u.e.m./mole).

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus par diffraction neutronique (17), on retrouve le point d'ordre du Nd^{3+} à 13K ; au-dessus de 13K, et au dessous de 59K, les raies magnétiques correspondent aux ions Fe^{3+} ordonnés comme dans le cas de SrLaFeO_4 (voir chapitre IV).

Il faut cependant noter qu'il subsiste, dans l'analyse aux neutrons, une contribution magnétique du Fe^{3+} à 77K, qui disparaît totalement à $T = 165\text{K}$; cette température de 165K, que l'on observe sur la figure II.4, n'est pas observable ^{sur} la figure II.5. Ce phénomène a déjà été observé sur K_2NiF_4 (18) et sur Rb_2MnCl_4 (19).

4) SrNdCrO_4

Nd^{3+} et Cr^{3+} sont les seuls ions magnétiques de ce composé. La figure II.6 représentant $1/\chi_M(T)$ nous fait apparaître, au dessus de 60K, la loi de composition des deux lois de Curie du Nd^{3+} et du Cr^{3+} ; au dessous de 60K et jusqu'à 160K, on obtient une région linéaire d'où l'on peut déterminer une constante de Curie molaire $C_M \neq 1,3$ u.e.m./mole, proche de la valeur théorique

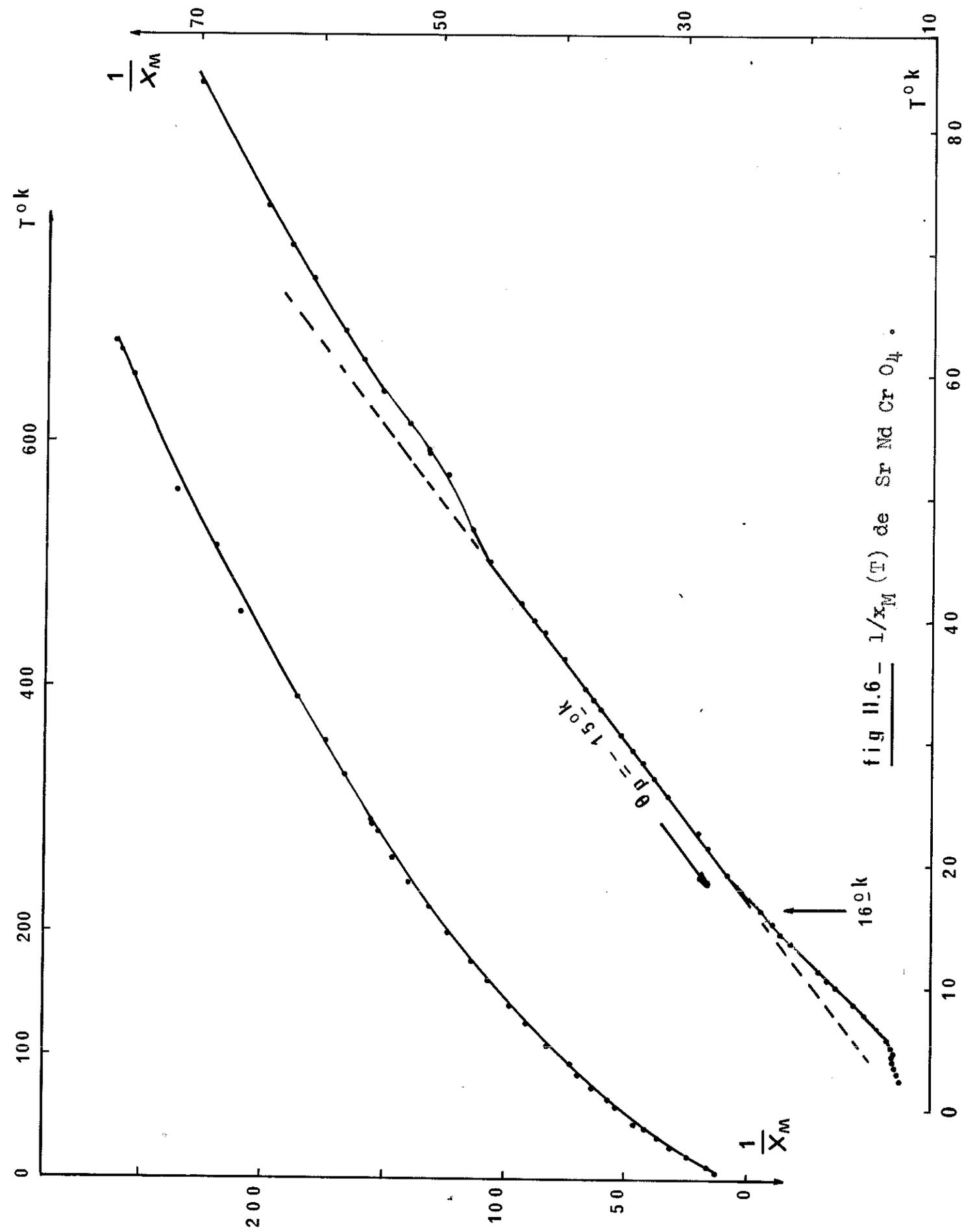


fig II.6 - $1/X_M(T)$ de Sr Nd Cr O_4 .

1,64 u.e.m./mole de l'ion Nd^{3+} . Quant au décrochement faible que l'on distingue à $T = 52\text{K}$, il peut être interprété comme étant le point d'ordre du Cr^{3+} .

Les mesures de diffraction neutronique nous montrent, qu'en dessous de 16K , Nd^{3+} et Cr^{3+} sont ordonnés (*voir chapitre IV*) ; qu'au dessus de 16K (température d'ordre du Nd^{3+}), seul le Cr^{3+} est ordonné, selon le mode observé dans SrLaCrO_4 . Pour des raisons techniques, nous n'avons pu poursuivre l'expérience sur cryostat à température variable, afin de confirmer le désordre de Cr^{3+} aux alentours de 50K .

III - CONCLUSION

Nous avons effectué des mesures magnétiques sur des échantillons polycristallins de quelques composés ; nous avons pu mettre en évidence certaines transitions qui ne correspondent pas exactement à celles observées par diffraction neutronique ; ces anomalies ont déjà été rencontrées sur presque tous les fluorures ou chlorures de structure type K_2NiF_4 (sous forme de poudres) (18, 19, 20, 21, 22).

Seules des études sur monocristaux, sont susceptibles de donner des résultats précis.

CHAPITRE III

ETUDE DE SrLaCrO_4 PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE.

I - METHODES EXPERIMENTALES

II - PRINCIPE DE LA METHODE MACROSCOPIQUE

III - PREMIER MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE PROPOSE

1) Application de la méthode macroscopique à $14/\text{m.m.m.}$ (D_{4h}^{17})

- A) Recherche des représentations irréductibles
- B) Recherche des vecteurs de base

2) Structure magnétique de SrLaCrO_4 (modèle I).

3) Discussion de cette structure

IV - DEUXIEME MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE PROPOSE

1) Recherche des représentations irréductibles

2) Recherche des vecteurs de base

3) Structure magnétique de SrLaCrO_4 (modèle II)

I - METHODE EXPERIMENTALE

L'étude a été faite à la pile SILOE du C.E.N.-G., sur un échantillon polycristallin ; la longueur d'onde du faisceau de neutrons utilisé est de 1,154 Å.

Dans la diffraction cohérente des neutrons, il existe deux processus élémentaires : une diffraction nucléaire due à l'interaction noyau-neutron, et une diffraction magnétique due à l'interaction du moment de spin du neutron et du moment magnétique électronique de l'atome. Dans l'état ordonné, une diffraction purement magnétique se superpose donc à la diffraction nucléaire. L'intensité globale observée, pour un plan (h,k,l), au-dessous de la température d'ordre, compte non tenu des différentes corrections (DEBYE, LORENTZ, absorption), s'écrit :

$$I = I_N + I_M$$

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

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

$$\text{où } \vec{F}_M = u \sum_j \vec{S}_j f_j \exp. (2 i \pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$$

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

\vec{H} est le vecteur de diffusion d'un plan (h k l), qui s'écrit sous la forme $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$; (\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^* sont les vecteurs du réseau réciproque).

$d(hkl)$ est la distance réticulaire des plans (hkl) : $d(hkl) = \frac{1}{|\vec{H}|}$

p est la multiplicité des plans réflecteurs (hkl) .

Les sommations \sum_i s'étendent à tout le cristal, mais on les réduit en fait à la plus petite période dans les trois dimensions, c'est-à-dire à la maille chimique pour F_N et à la maille magnétique ou chimique pour F_M .

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

Quant au calcul I_M , il nécessite la connaissance de l'orientation des spins.

III - PRINCIPE DE LA METHODE MACROSCOPIQUE

Développée à l'origine par BERTAUT (23), elle utilise, dans le cas où les mailles magnétique et chimique sont identiques, la propriété d'invariance de l'hamiltonien H , sous les opérations de symétrie du groupe d'espace G .

Cet hamiltonien, représentant l'énergie magnétique du cristal, peut se mettre sous la forme :

$$H = -2 \sum_{R, R', \alpha \beta} A_{\alpha\beta}(R, R') \cdot S_{\alpha}(R) \cdot S_{\beta}(R') \quad (\alpha, \beta = x, y, z)$$

où $S_{\alpha}(R)$ est la composante α d'un spin localisé en R ,

$A_{\alpha\beta}(R, R')$ un terme rendant compte des interactions isotropes et anisotropes.

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

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

Dans le cas où les mailles magnétique et chimique ne sont plus identiques (le vecteur de propagation \vec{k} de la structure n'est plus nul, mais à l'intérieur ou à la surface de la première zone de BRILLOUIN), une généralisation de cette méthode (24) montre que le groupe à considérer n'est plus G , mais le groupe $G_{\vec{k}}$ associé au vecteur de propagation \vec{k} . Ce dernier est obtenu en partant du groupe ponctuel G_{ok} . G_{ok} est formé par l'ensemble des éléments de symétrie ponctuelle du groupe d'espace G , qui conservent le vecteur \vec{k} à un vecteur entier près du réseau réciproque.

III - PREMIER MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE PROPOSE

1) Application de la méthode macroscopique à $I 4/m.m.m (D_{4h}^{17})$

Dans le composé $SrLaCrO_4$, les raies magnétiques s'indexent dans une maille telle que $a' = b' = 2a = 2b$, $c' = c$ (a , b , c , étant les paramètres de la maille chimique) ; (voir figures III.1 et III.2). Le vecteur de propagation de la structure est donc : $k = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$.

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

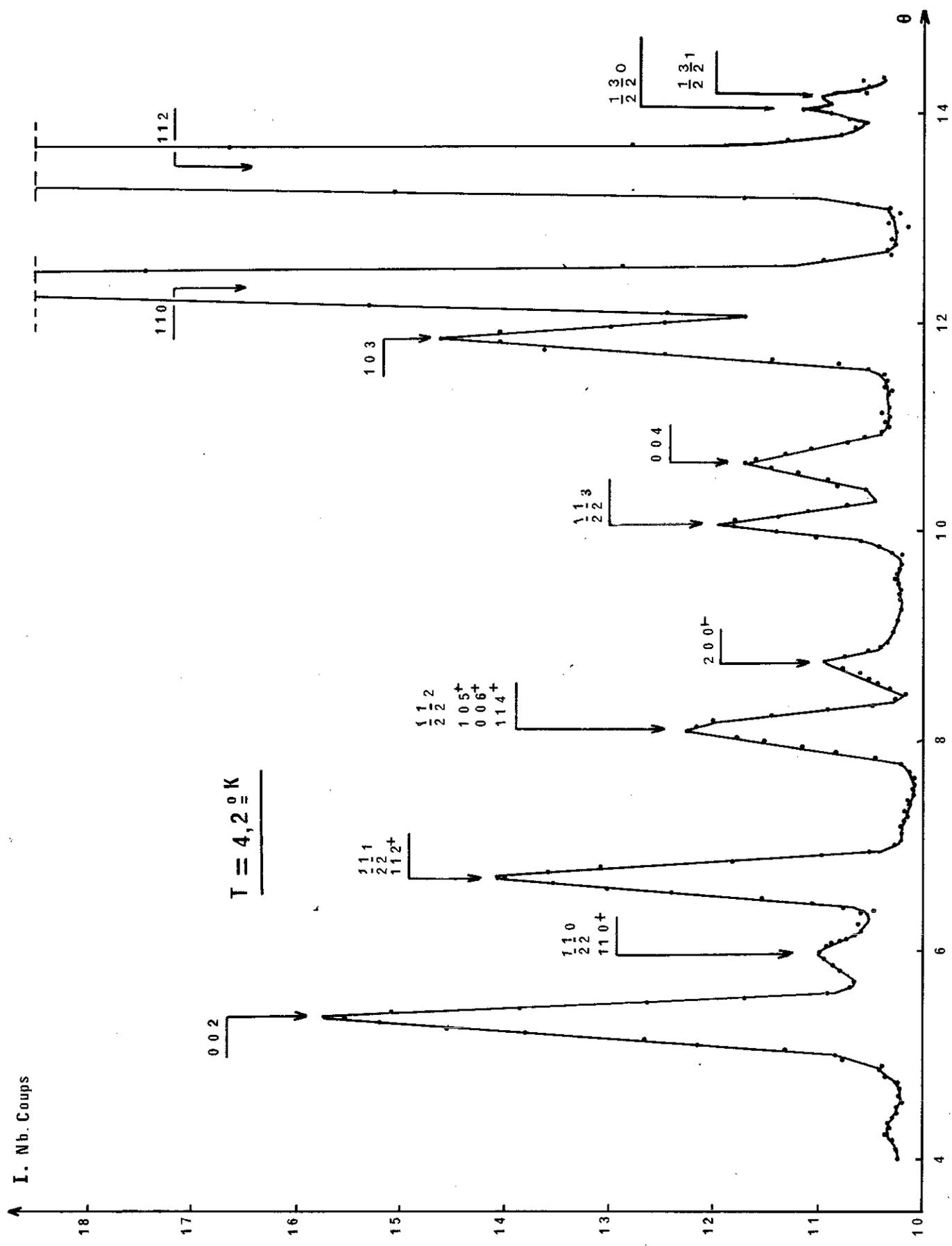


fig: III. 2 -- Diagramme de diffraction neutronique de Sr La Cr O₄.
 T = 4,2° K.

- Détermination des représentations irréductibles du groupe du vecteur $\vec{k} : G_k$;

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

A - Recherche des représentations irréductibles

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

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

Les seuls éléments appartenant à G_0 et conservant le vecteur de propagation \vec{k} sont :

$$G_{ok} = \left\{ \epsilon, 2_z, 2_{xy}, 2_{xy}^-, \bar{1}, 2z.\bar{1} = m_{001}, 2_{xy}.\bar{1} = m_{110}, 2_{xy}^-.\bar{1} = m_{1\bar{1}0} \right\}$$

ce qui conduit au groupe d'espace $G_k = I_{m_{001}, m_{110}, m_{1\bar{1}0}}$. Ce groupe G_k , nous pouvons le générer par les éléments suivants :

2_z	$(2_z/000)$	A_1
2_{xy}	$(2_{xy}/000)$	A_2
$\bar{1}$	$(\bar{1}/000)$	A_3
ϵ	$(\epsilon/\frac{111}{222})$	A_4

A_i ($i = 1 \dots 4$) sont les matrices représentatives des éléments générateurs.

Tableau III.1

Représentations irréductibles de $G_k = I_{m.m.m}$

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

	ϵ	2_z	2_{xy}	$\bar{1}$	ζ
Γ_1^g	+1	+1	+1	+1	-1
Γ_2^g	+1	+1	-1	+1	-1
Γ_3^g	+1	-1	+1	+1	-1
Γ_4^g	+1	-1	-1	+1	-1
Γ_1^u	+1	+1	+1	-1	-1
Γ_2^u	+1	+1	-1	-1	-1
Γ_3^u	+1	-1	+1	-1	-1
Γ_4^u	+1	-1	-1	-1	-1

B - Recherche des vecteurs de base

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

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

$$f_{kl}^j = \sum_R \Gamma_{kl}^j(R)^* \cdot R \cdot f$$

dans laquelle $\Gamma_{kl}^j(R)$ est l'élément d'indices k et l de la matrice représentative de l'opérateur R dans la représentation irréductible Γ_j . Les fonctions f_{kl}^j d'une même colonne (k variable, l fixe) constituent un ensemble de fonctions de base pour la représentation Γ_j . On choisit successivement pour f les fonctions S_{1x}, S_{1y}, S_{1z} .

Le *Tableau III.2* regroupe les propriétés de transformations de S_{1x}, S_{1y}, S_{1z} sous les opérations de R de G_k .

Si on définit \vec{F} et \vec{A} comme étant :

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

et caractérisant les modes ferromagnétiques et antiferromagnétiques des spins \vec{S}_1 et \vec{S}_2 , nous pouvons alors construire le *Tableau III.3*, indiquant les vecteurs de base de chaque représentation.

Tableau III.3

Vecteurs de base

Γ_2^g	A_z
Γ_3^g	$A_x + A_y$
Γ_4^g	$A_x - A_y$

Tableau III.2

Transformation des composantes de S_1
 dans $\vec{G}_k = I \text{ m.m.m. } \vec{k} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$

ϵ	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}
2_z	$-S_{1x}$	$-S_{1y}$	S_{1z}
2_{xy}	S_{1y}	$-S_{1x}$	$-S_{1z}$
2_{xy}^-	$-S_{1y}$	$-S_{1x}$	$-S_{1z}$
$\bar{1}$	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}
m_{001}	$-S_{1x}$	$-S_{1y}$	S_{1z}
m_{110}	S_{1y}	S_{1x}	$-S_{1z}$
$m_{1\bar{1}0}$	$-S_{1y}$	$-S_{1x}$	$-S_{1z}$
ζ	S_{2x}	S_{2y}	S_{2z}
$2_z \cdot \zeta$	$-S_{2x}$	$-S_{2y}$	S_{2z}
$2_{xy} \cdot \zeta$	S_{2y}	S_{2x}	$-S_{2z}$
$2_{xy}^- \cdot \zeta$	$-S_{2y}$	$-S_{2x}$	$-S_{2z}$
$\bar{1} \cdot \zeta$	S_{2x}	S_{2y}	S_{2z}
$m_{001} \cdot \zeta$	$-S_{2x}$	$-S_{2y}$	S_{2z}
$m_{110} \cdot \zeta$	S_{2y}	S_{2x}	$-S_{2z}$
$m_{1\bar{1}0} \cdot \zeta$	$-S_{2y}$	$-S_{2x}$	$-S_{2z}$

Site 2a de I $4/mmm$: 1 en (000) 2 en $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

Les représentations Γ_i^u ($i = 1, 2, 3, 4$) ne sont pas susceptibles de représenter une configuration des spins appartenant au site 2a de $I 4/mmm$; en effet, ces sites 2a sont des centres de symétrie et l'opération $\bar{1}$ ne change pas le sens du vecteur spin.

2) Structure magnétique de $SrLaCrO_4$ (Modèle I)

Le calcul des facteurs de structure se fait comme suit :

$$\vec{F}(h+k+l = 2n) = \pm(S_{1x} + S_{2x}) \vec{i} \pm(S_{1y} + S_{2y}) \vec{j} \pm(S_{1z} + S_{2z}) \vec{k}$$

$$\vec{F}(h+k+l = 2n+1) = \pm(S_{1x} - S_{2x}) \vec{i} \pm(S_{1y} - S_{2y}) \vec{j} (S_{1z} - S_{2z}) \vec{k}$$

et $I(hkl) \sim (\vec{F} \vec{F}^* - d_{hkl}^2 (\vec{F} \cdot \vec{H}) (\vec{F}^* \cdot \vec{H}))$

Mode A_z

$$S_{2z} = -S_{1z}$$

$$\vec{F}(h+k+l = 2n) = 0$$

$$\vec{F}(h+k+l = 2n+1) = \pm 2S_{1z} \vec{k}$$

$$I(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) = 0$$

$I(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0) \sim 4S_{1z}^2$; il n'est donc pas possible d'annuler à l'aide de ce mode, la raie $(\pm \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ que l'on observe nulle.

Mode $A_x + A_y$

$$S_{2x} = -\alpha S_{1x} \quad ; \quad S_{2y} = -\beta S_{1y} \quad \text{avec } \alpha, \beta \text{ dans } (0, 1)$$

$$\vec{F}(h+k+l = 2n) = \pm S_{1x} (1-\alpha) \vec{i} \pm S_{1y} (1-\beta) \vec{j}$$

$$\vec{F}(h+k+1 = 2n+1) = \pm S_{1x}(1+\alpha) \vec{i} \pm S_{1y}(1+\beta) \vec{j}$$

$$I(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \sim S_{1x}^2 (1-\alpha)^2 + S_{1y}^2 (1-\beta)^2 - 2a^2 \left(\mp \frac{S_{1x}(1-\alpha)}{2a} \pm \frac{S_{1y}(1-\beta)}{2a} \right)^2$$

$$I(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \sim S_{1x}^2 (1+\alpha)^2 + S_{1y}^2 (1+\beta)^2 - 2a^2 \left(\pm \frac{S_{1x}(1+\alpha)}{2a} \pm \frac{S_{1y}(1+\beta)}{2a} \right)^2$$

$$I(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \sim \left(S_{1x}(1-\alpha) + S_{1y}(1-\beta) \right)^2$$

$$I(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \sim \left(S_{1x}(1+\alpha) - S_{1y}(1+\beta) \right)^2$$

S_{1x} , S_{1y} sont des nombres positifs (ce sont les valeurs absolues des projections des moments) ;

$1-\alpha$ et $1-\beta$ sont des quantités positives ou nulles.

Pour annuler $I(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, il faut choisir $\alpha = \beta = 1$;

alors $I(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ s'écrit : $I(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \sim (2S_{1x} - 2S_{1y})^2$ qui est nulle si $S_{1x} = S_{1y}$

Mode $A_x - A_y$

$$S_{2x} = -\alpha S_{1x} \quad ; \quad S_{2y} = -\beta S_{1y}$$

$$\vec{F}(h+k+1 = 2n) = \pm S_{1x}(1-\alpha) \vec{i} \mp S_{1y}(1-\beta) \vec{j}$$

$$\vec{F}(h+k+1 = 2n+1) = \pm S_{1x}(1+\alpha) \vec{i} \mp S_{1y}(1+\beta) \vec{j}$$

$$I(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \sim (S_{1x}(1-\alpha) - S_{1y}(1-\beta))^2$$

$$I(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \sim (S_{1x}(1+\alpha) + S_{1y}(1+\beta))^2$$

S'il est possible d'annuler $I(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ en faisant $\alpha = \beta = 1$, en revanche, il est impossible d'annuler $I(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$.

La nullité de la raie $(\pm \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ élimine donc les modes A_z et $A_x - A_y$. La seule configuration possible de spins est représentée par le mode $A_x + A_y$ appartenant à la Γ_3^g .

La *figure III.3* représente la structure magnétique (modèle I) de SrLaCrO_4 à $T = 4.2\text{K}$, et la *tableau III.4* rend compte des intensités observées et calculées pour le mode $A_x + A_y$.

Le moment magnétique de l'ion Cr^{3+} déterminé expérimentalement est :

$$\mu_{\text{exp}} = 2 \mu_B$$

Tableau III.4

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

h	k	l	$\text{Sin}^2_{\theta_{\text{obs.}}}$	$\text{Sin}^2_{\theta_{\text{cal.}}}$	$p F _{\text{obs.}}^2$	$p F _{\text{cal.}}^2$
1/2	1/2	0	-	0,0113	0,0	0,0
-1/2	1/2	1	0,0135	0,0135	3,03	3,05
1/2	1/2	2	0,0199	0,0198	1,09	1,13
-1/2	1/2	3	0,0307	0,0305	2,12	2,12
1/2	1/2	4	-	0,0455	*	1,21
-1/2	3/2	0	0,0561	0,0566	*	0,53
1/2	3/2	1	0,0585	0,0587	0,60*	0,30

* non observable ou très mal définie

○ Cr³⁺

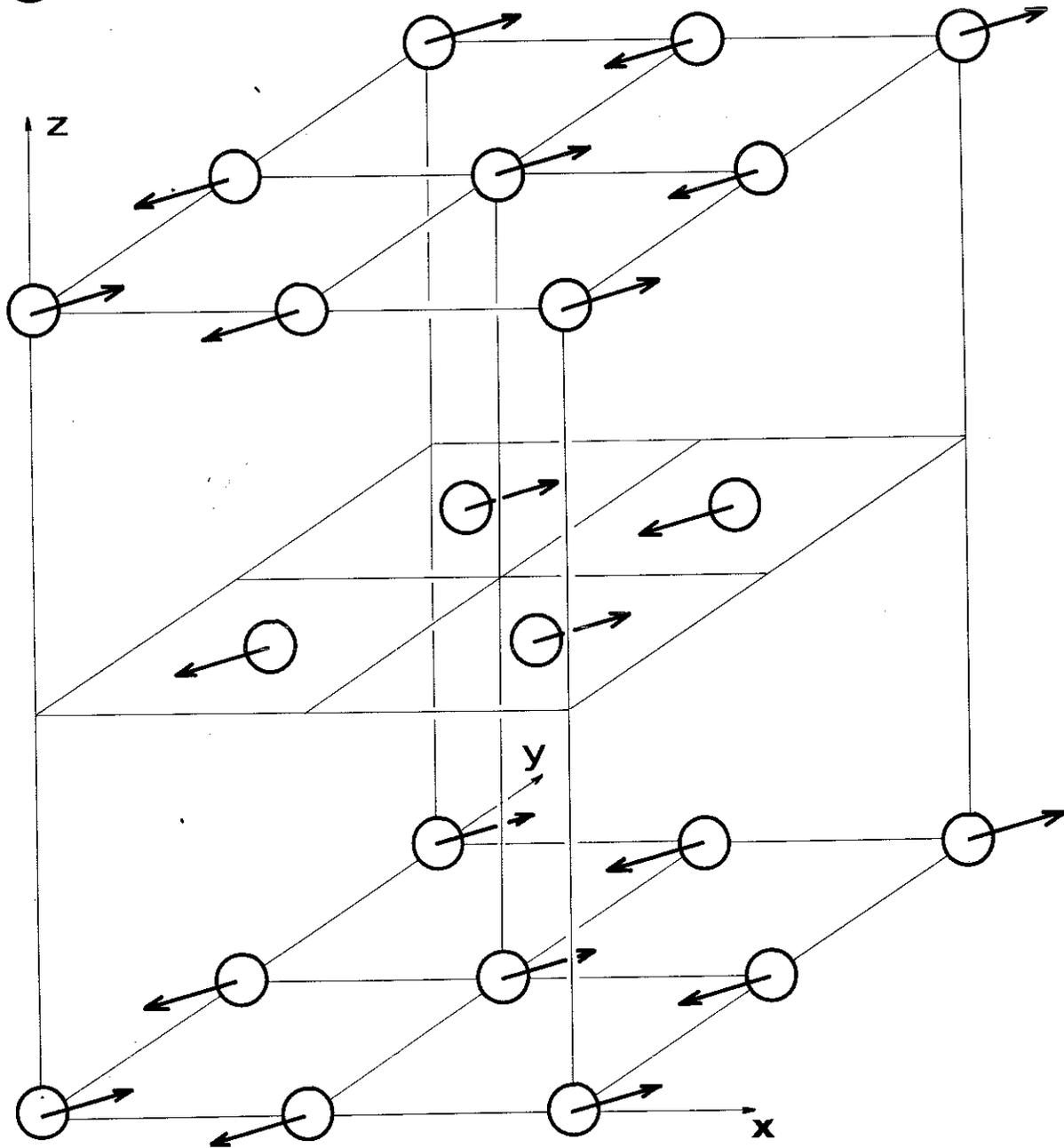


fig. III.3 - Structure magnetique de Sr La Cr O₄ ;
T = 4,2° K ; Mode : A_x + A_y .

3°) Discussion de cette structure

L'examen de la structure proposée dans le paragraphe III - 2, montre que l'intégrale d'échange J_{12} entre les atomes du type 1 et ceux du type 2 est autant de fois positive que négative, et, de ce fait, ne joue aucun rôle.

Si l'on essaie de propager la structure grâce aux seules intégrales d'échange J_a , J_b , négatives et J_d positive, on est conduit à deux sous-réseaux non corrélés : l'un comprend les atomes du type 1 et l'autre les atomes du type 2.

Il serait alors possible de proposer un autre modèle de structure (également en accord avec les intensités observées sur un diagramme de poudre) où les spins 1 seraient selon O_x et les spins 2 selon O_y . Nous montrons dans le paragraphe suivant que ce modèle est compatible avec les représentations irréductibles de $G = I 4/m.m.m$ attachées au vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ (26, 27)

IV - DEUXIEME MODELE DE STRUCTURE MAGNETIQUE PROPOSE

Le vecteur \vec{k} n'étant plus conservé dans le groupe G (en particulier par $4z$), la méthode d'OLBRYCHSKI (25) n'est plus applicable, et nous utilisons une généralisation due à BERTAUT (28) pour obtenir les représentations du groupe G lui-même.

1°) Recherche des représentations irréductibles

L' "étoile de \vec{k} " se compose de deux vecteurs :

$\vec{k} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ et $\vec{k}' = (-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$, et la dimension des représentations est au moins d'ordre deux.

Toute translation $\vec{\tau}$ peut se mettre sous la forme :

$$M(\tau) = \begin{vmatrix} e^{2i\pi\vec{k} \cdot \vec{\tau}} & . \\ . & e^{2i\pi\vec{k}' \cdot \vec{\tau}} \end{vmatrix}$$

Le choix des éléments générateurs du groupe $G = I 4/m m m$ est le suivant :

$$\begin{array}{ll} 2x \rightarrow (2x/000) & A_1 \\ 2z \rightarrow (2z/000) & A_2 \\ 2xy \rightarrow (2xy/000) & A_3 \\ \bar{1} \rightarrow (\bar{1}/000) & A_4 \\ \tau \rightarrow (\epsilon/1/2 \ 1/2 \ 1/2) & A_5 \end{array}$$

Les relations entre éléments générateurs s'écrivent :

$$\begin{aligned} (2x)^2 &= (\epsilon/000) ; (2z)^2 = (\epsilon/000) ; (2xy)^2 = (\epsilon/000) ; (\bar{1})^2 = (\epsilon/000) ; \\ (\tau)^2 &= (\epsilon/111) ; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2x \cdot 2z &= 2z \cdot 2x ; 2x \cdot 2xy = (2x \cdot 2xy)^3 ; 2x \cdot \bar{1} = \bar{1} \cdot 2x ; 2x \cdot \tau = (\epsilon/0\bar{1}\bar{1}) \tau \cdot 2x ; \\ 2z \cdot 2xy &= 2xy \cdot 2z ; 2z \cdot \bar{1} = \bar{1} \cdot 2z ; 2z \cdot \tau = (\epsilon/\bar{1}\bar{1}0) \cdot \tau \cdot 2z ; \\ 2xy \cdot \bar{1} &= \bar{1} \cdot 2xy ; 2xy \cdot \tau = (\epsilon/001) \tau \cdot 2xy \\ \bar{1} \cdot \tau &= (\epsilon/\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \tau \cdot \bar{1} \end{aligned}$$

La matrice A_5 , représentative de τ s'écrit : $A_5 = \begin{vmatrix} -1 & . \\ . & 1 \end{vmatrix}$

Les représentations matricielles des 32 éléments de symétrie sont consignées dans le TABLEAU III.5.

Les différentes combinaisons possibles de ϵ , ϵ' , η , ρ sont au nombre de 16, par conséquent, nous avons 16 représentations irréductibles d'ordre deux. Seulement, nous montrons que pour $\mu = \pm 1$, il y a équivalence de huit représentations par rapport à huit autres.

Nous avons donc bien huit représentations unitaires irréductibles et inéquivalentes : comme $g = 32 = 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2 + 2^2$, ce sont les seules représentations de $G = I 4/m.m.m.$

2°) Recherche des vecteurs de base

Les vecteurs de base s'obtiennent par la méthode de l'opérateur de projection. Le TABLEAU III.6 regroupe les propriétés de transformations de S_{1x} , S_{1y} , S_{1z} sous les opérateurs R du groupe $G = I 4/m.m.m$ pour le vecteur de propagation $\vec{k} = (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$.

Le TABLEAU III.7 rend compte des vecteurs de base obtenus.

Tableau III.7
Vecteurs de base

Γ_1	$\begin{vmatrix} Az \\ -Fz \end{vmatrix}$
Γ_2	$\begin{vmatrix} Ax+Ay \\ Fx-Fy \end{vmatrix}$
Γ_3	$\begin{vmatrix} Ax-Ay \\ Fx+Fy \end{vmatrix}$

Les solutions peuvent également être des combinaisons linéaires des composantes des vecteurs de base : par exemple, dans Γ_2 , on peut avoir $\alpha(Ax+Ay) \pm \beta(Fx-Fy)$.

Tableau III.5

Matrices représentatives des éléments de I 4/m.m.m.

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

Eléments	Matrices représentatives
ϵ	$E = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$2x$	$A_1 = \eta \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$2y = 2x \cdot 2z$	$A_1 A_2 = \eta \epsilon \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$2z$	$A_2 = \epsilon \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$\bar{1}$	$A_4 = \epsilon' \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$m_{100} = 2x \cdot \bar{1}$	$A_1 A_4 = \eta \epsilon' \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$m_{010} = 2y \cdot \bar{1} = 2x \cdot 2z \cdot \bar{1}$	$A_1 A_2 A_4 = \eta \epsilon \epsilon' \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$m_{001} = 2z \cdot \bar{1}$	$A_2 A_4 = \epsilon \epsilon' \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$

Tableau III.5 (suite)

$2xy$	$A_3 = \rho \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{vmatrix}$
$4_z^3 = 2x \cdot 2xy$	$A_1 A_3 = \eta\rho \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$4z = 2x \cdot 2z \cdot 2xy$	$A_1 A_2 A_3 = \eta\rho\varepsilon \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$2x\bar{y} = 2z \cdot 2xy$	$A_2 A_3 = \rho\varepsilon \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{vmatrix}$
$m_{110} = \bar{1} \cdot 2xy$	$A_4 A_3 = \rho\varepsilon' \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{vmatrix}$
$4_z^3 \cdot \bar{1} = m_{100} \cdot 2xy = 2x \cdot \bar{1} \cdot 2xy$	$A_1 A_4 A_3 = \eta\rho\varepsilon' \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$4z \cdot \bar{1} = 2x \cdot 2z \cdot \bar{1} \cdot 2xy$	$A_1 A_2 A_4 A_3 = \eta\rho\varepsilon\varepsilon' \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$
$m_{1\bar{1}0} = 2z \cdot \bar{1} \cdot 2x$	$A_2 A_4 A_3 = \rho\varepsilon\varepsilon' \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{vmatrix}$
τ	$A_5 = \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$

Tableau III.5 (suite)

$2x \cdot \tau$	$A_1 A_5 = \eta \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$
$2y \cdot \tau$	$A_1 A_2 A_5 = \eta \varepsilon \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$
$2z \cdot \tau$	$A_2 A_5 = \varepsilon \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$\bar{1} \cdot \tau$	$A_4 A_5 = \varepsilon' \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$m_{100} \cdot \tau = 2x \cdot \bar{1} \cdot \tau$	$A_1 A_4 A_5 = \eta \varepsilon' \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$
$m_{010} \cdot \tau = 2x \cdot 2z \cdot \bar{1} \cdot \tau$	$A_1 A_2 A_4 A_5 = \eta \varepsilon \varepsilon' \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$
$m_{001} \cdot \tau = 2z \cdot \bar{1} \cdot \tau$	$A_2 A_4 A_5 = \varepsilon \varepsilon' \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$2xy \cdot \tau$	$A_1 A_5 = \rho \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{vmatrix}$
$4z^3 \cdot \tau = 2x \cdot 2xy \cdot \tau$	$A_1 A_3 A_5 = \eta \rho \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$
$4z \cdot \tau = 2x \cdot 2z \cdot 2xy \cdot \tau$	$A_1 A_2 A_3 A_5 = \eta \rho \varepsilon \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$
$2x\bar{y} \cdot \tau = 2z \cdot 2xy \cdot \tau$	$A_2 A_3 A_5 = \rho \varepsilon \begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & \varepsilon \end{vmatrix}$

Tableau III.5 (suite et fin)

$m_{110} \cdot \tau = \bar{1} \cdot 2xy \cdot \tau$	$A_4 A_3 A_5 = \rho \epsilon'$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & \epsilon \end{vmatrix}$
$4z^3 \cdot \bar{1} \cdot \tau = 2x \cdot \bar{1} \cdot 2xy \cdot \tau$	$A_1 A_4 A_3 A_5 = \eta \rho \epsilon'$	$\begin{vmatrix} 0 & \epsilon \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$
$4z \cdot \bar{1} \cdot \tau = 2x \cdot 2z \cdot \bar{1} \cdot 2xy \cdot \tau$	$A_1 A_2 A_4 A_3 A_5 = \eta \rho \epsilon \epsilon'$	$\begin{vmatrix} 0 & \epsilon \\ -1 & 0 \end{vmatrix}$
$m_{1\bar{1}0} \cdot \tau = 2z \cdot \bar{1} \cdot 2xy \cdot \tau$	$A_2 A_4 A_3 A_5 = \rho \epsilon \epsilon'$	$\begin{vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & \epsilon \end{vmatrix}$

Tableau 3-6
 Transformation des composantes de S_1
 dans $G = I_4/m.m.m.$ $\vec{k} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 \end{vmatrix}$

ϵ	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	τ	S_{2x}	S_{2y}	S_{2z}
2x	S_{1x}	$-S_{1y}$	$-S_{1z}$	$2x \cdot \tau$	$-S_{2x}$	S_{2y}	S_{2z}
2y	$-S_{1x}$	S_{1y}	$-S_{1z}$	$2y \cdot \tau$	S_{2x}	$-S_{2y}$	S_{2z}
2z	$-S_{1x}$	$-S_{1y}$	S_{1z}	$2z \cdot \tau$	$-S_{2x}$	$-S_{2y}$	S_{2z}
$\bar{1}$	S_{1x}	S_{1y}	S_{1z}	$\bar{1} \cdot \tau$	S_{2x}	S_{2y}	S_{2z}
m_{100}	S_{1x}	$-S_{1y}$	$-S_{1z}$	$m_{100} \cdot \tau$	$-S_{2x}$	S_{2y}	S_{2z}
m_{010}	$-S_{1x}$	S_{1y}	$-S_{1z}$	$m_{010} \cdot \tau$	S_{2x}	$-S_{2y}$	S_{2z}
m_{001}	$-S_{1x}$	$-S_{1y}$	S_{1z}	$m_{001} \cdot \tau$	$-S_{2x}$	$-S_{2y}$	S_{2z}
2xy	S_{1y}	S_{1x}	$-S_{1z}$	$2xy \cdot \tau$	S_{2y}	S_{2x}	$-S_{2z}$
4_z^3	$-S_{1y}$	S_{1x}	S_{1z}	$4_z^3 \cdot \tau$	S_{2y}	$-S_{2x}$	$-S_{2z}$
4z	S_{1y}	$-S_{1x}$	S_{1z}	$4z \cdot \tau$	$-S_{2y}$	S_{2x}	$-S_{2z}$
$2x\bar{y}$	$-S_{1y}$	$-S_{1x}$	$-S_{1z}$	$2x\bar{y} \cdot \tau$	$-S_{2y}$	$-S_{2x}$	$-S_{2z}$
m_{110}	S_{1y}	S_{1x}	$-S_{1z}$	$m_{110} \cdot \tau$	S_{2y}	S_{2x}	$-S_{2z}$
$4_z^3 \cdot \bar{1}$	$-S_{1y}$	S_{1x}	S_{1z}	$4_z^3 \cdot \bar{1} \cdot \tau$	S_{2y}	$-S_{2x}$	$-S_{2z}$
$4z \cdot \bar{1}$	S_{1y}	$-S_{1x}$	S_{1z}	$4z \cdot \bar{1} \cdot \tau$	$-S_{2y}$	S_{2x}	$-S_{2z}$
$m_{1\bar{1}0}$	$-S_{1y}$	$-S_{1x}$	$-S_{1z}$	$m_{1\bar{1}0} \cdot \tau$	$-S_{2y}$	$-S_{2x}$	$-S_{2z}$

3°) Structure magnétique de SrLaCrO_4 (modèle II)

La nullité de la $(1/2 \ 1/2 \ 0)$ exclut tous les modes autres que ceux appartenant à la représentation Γ_2 .

Les modes $(Ax+Ay)$ et $(Fx-Fy)$ sont ceux trouvés au paragraphe III.3.2. Le mode $\alpha(Ax+Ay) \pm \beta(Fx-Fy)$ nous donne une configuration non colinéaire de spins faisant avec l'axe (110) un angle ϕ ($\phi \in (0, 2\pi)$).

Si $\alpha = \beta = 1$, on obtient le modèle non colinéaire perpendiculaire ($|\phi| = \pi/4$) (voir fig. III.4).

Les intensités pour ces différents modèles sont consignées dans le TABLEAU III.4) (paragraphe III).

○ Cr³⁺

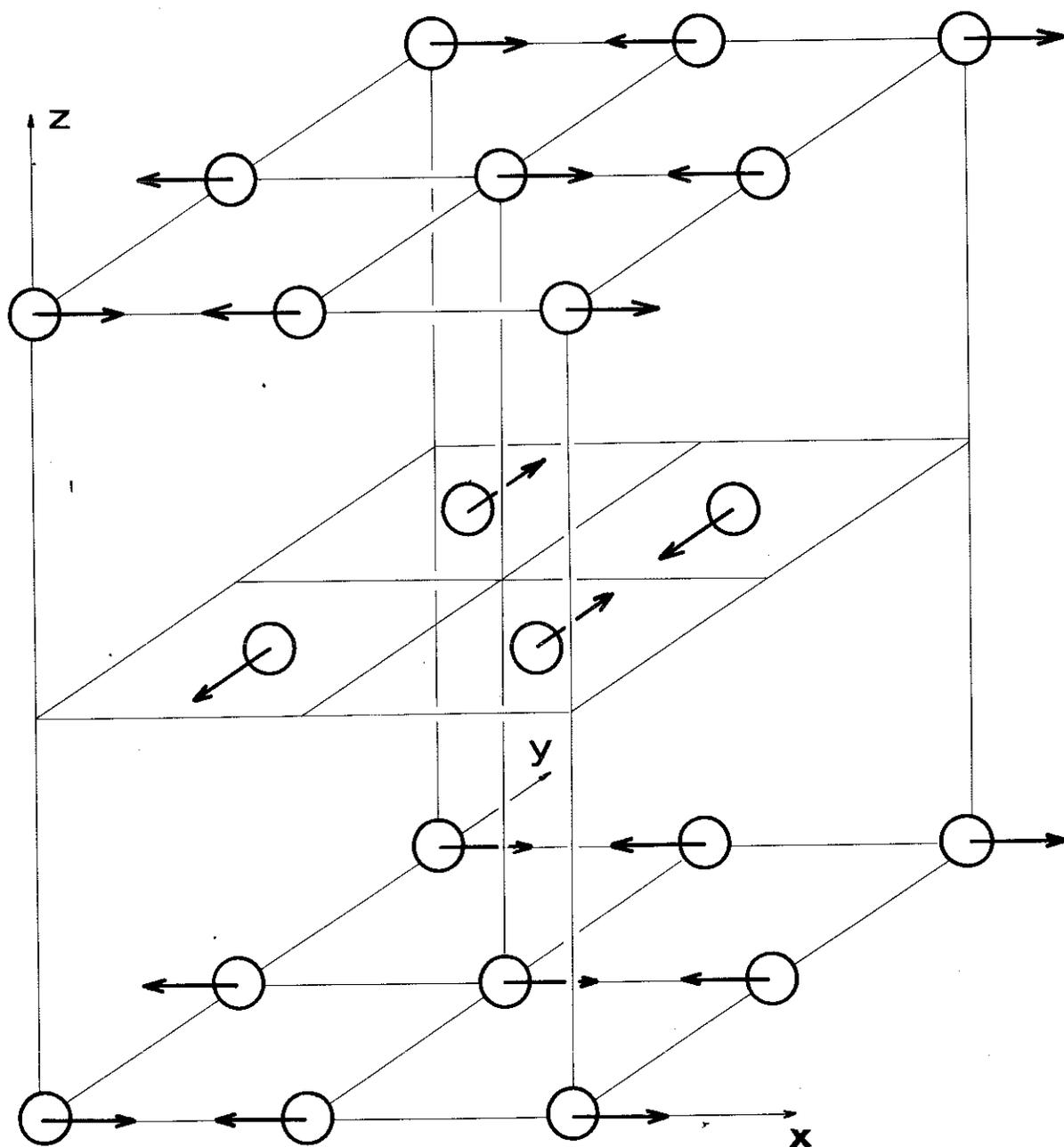


fig.III.4_ Structure magnetique de Sr La Cr O₄ ;
 T = 4,2° K ; Mode : $a(A_x + A_y) + b(F_x - F_y)$;
 (a=b=1) .

CHAPITRE IV

ETUDE DES COMPOSES SrLaFeO_4 et SrNdCrO_4 PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

I - ETUDE DE SrLaFeO_4

- 1) Généralités
- 2) Structure magnétique de SrLaFeO_4 à $T = 4.2\text{K}$
- 3) Interactions dans ce composé

II - ETUDE DE SrNdCrO_4

- 1) Généralités
- 2) Structure magnétique de SrNdCrO_4 (hautes températures).

I - ETUDE DE SrLaFeO_4

1) Généralités

Comme nous l'avons vu au chapitre III, il faut, dans le cas de SrLaFeO_4 , aller à une température de l'ordre de 600K pour retrouver la loi de Curie-Weiss, c'est-à-dire le domaine paramagnétique ; nous avons donc effectué trois diagrammes à trois températures différentes. :

- à $T = 4.2\text{K}$, on observe, outre les raies nucléaires, des raies dues à une contribution magnétique du fer (figure IV.3) ;

- à $T = 300\text{K}$, il subsiste des "bosses magnétiques" dues, soit à un ordre bi-dimensionnel, soit à un ordre à courte distance des ions Fe^{3+} (figure IV.2) ;

- à $T = 600\text{K}$, on ne distingue que les raies nucléaires et leurs harmoniques, et ce, à la précision des mesures près. (figure IV 1)

Dans ce présent travail, nous ne nous intéressons qu'à la structure magnétique à la température de l'hélium liquide.

Dans le diagramme fait à $T = 4.2\text{K}$ (figure IV.3), les raies magnétiques s'indexent dans une maille telle que $a' = b' = 2a = 2b$, $c' = c$ (a , b , c étant les paramètres de la maille chimique). Le vecteur de propagation de la structure est donc $\vec{k} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$.

2) Structure magnétique de SrLaFeO_4 à $T = 4.2\text{K}$

Nous avons vu (chapitre I) que le groupe d'espace pour SrLaFeO_4 est $G = I 4/m.m.m$, et que les ions Fe^{3+} sont en position (2a) de ce groupe. Le vecteur $\vec{k} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$ et par conséquent, nous sommes conduits, quant à la

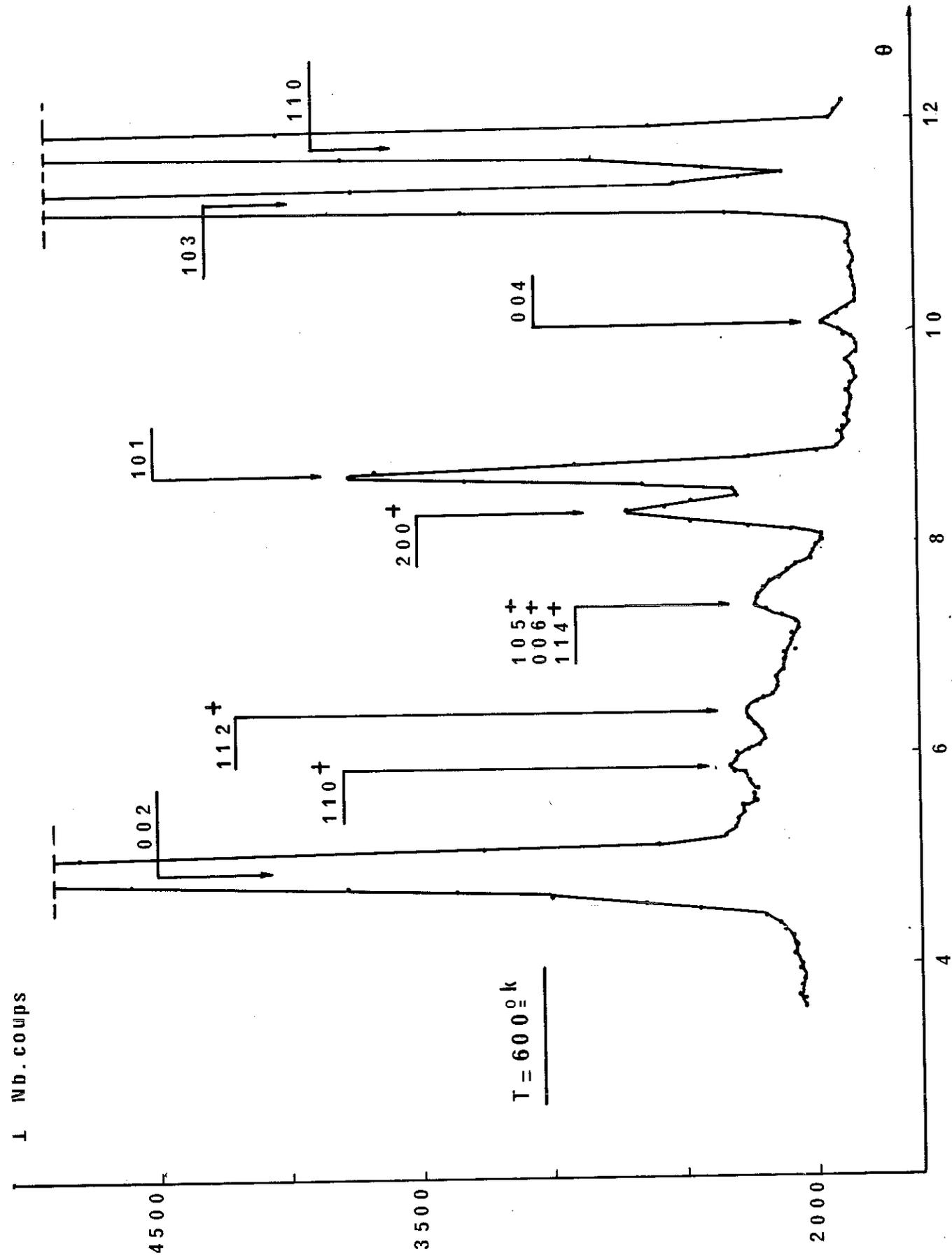


fig IV.1 Diagramme de diffraction neutronique de Sr La Fe O₄ .
 T = 600 ± K .

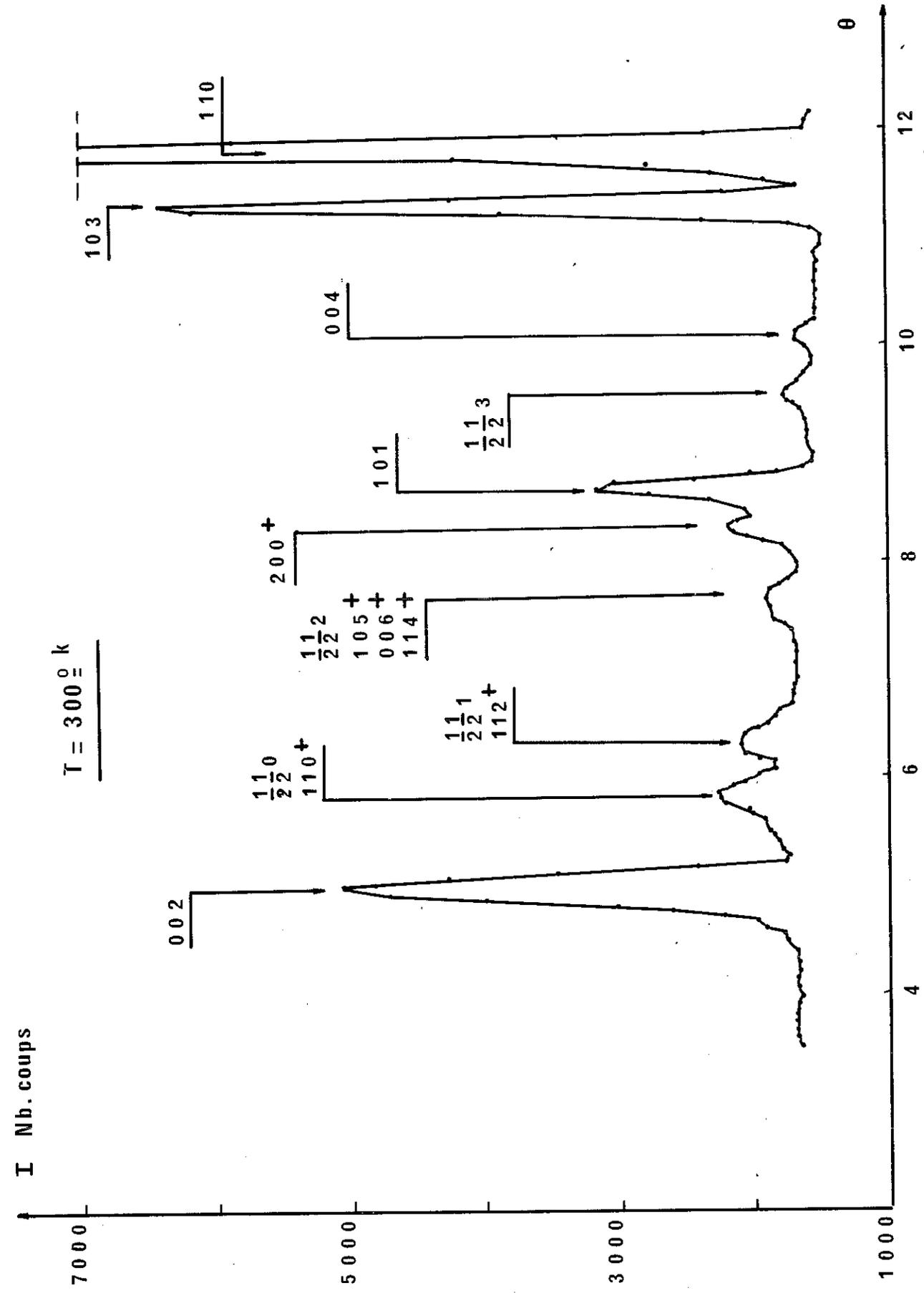


fig IV.2 - Diagramme de diffraction neutronique de Sr La Fe O₄ .
 T = 300 ± K .

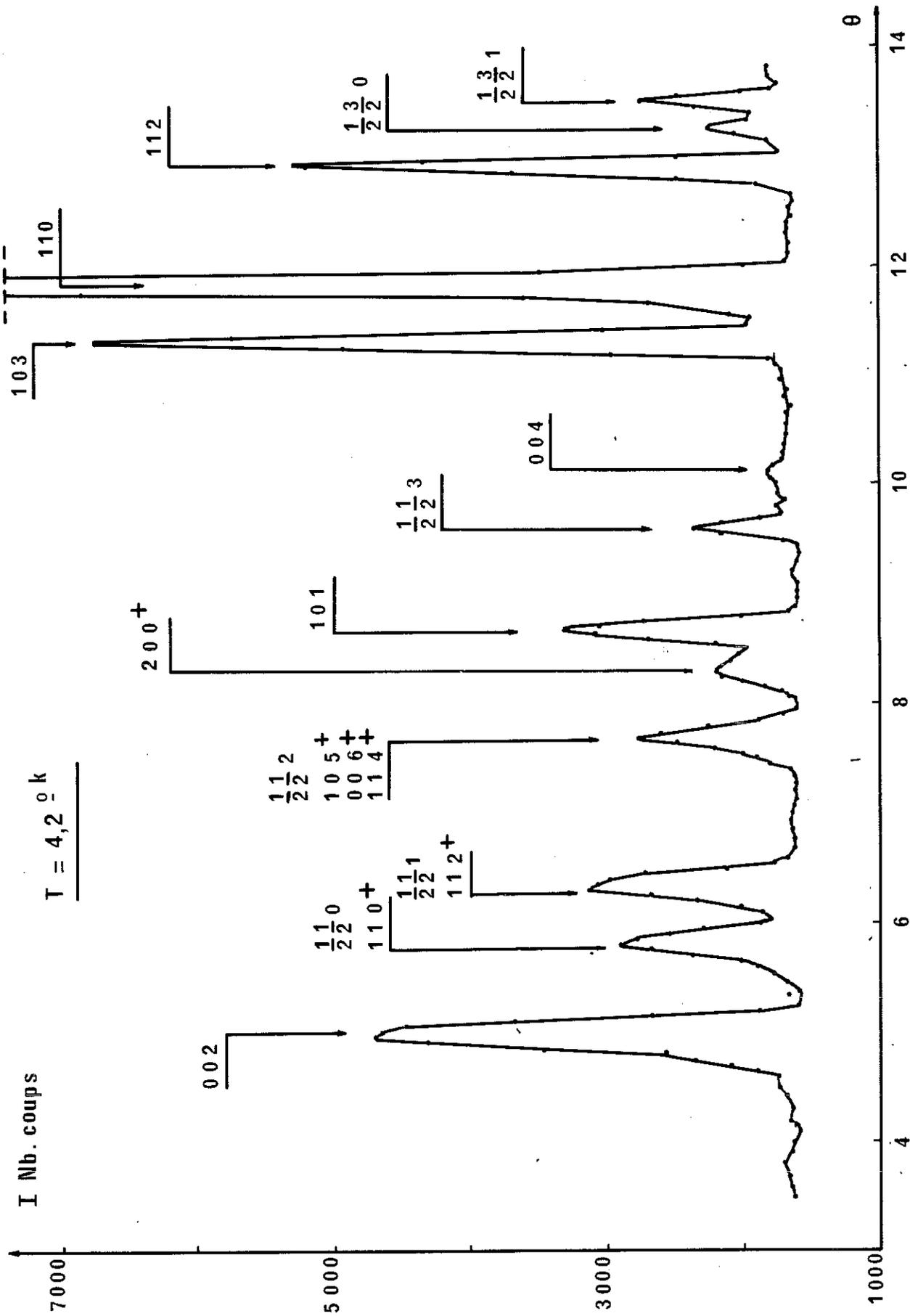


fig IV.3 - Diagramme de diffraction neutronique de Sr La Fe O4 .
 $T = 4,2 \text{ K}$

La présence de la raie $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ élimine soit le mode $A_x + A_y$, soit le mode $F_x - F_y$.

La comparaison entre les intensités observées et calculées montre que la structure magnétique de SrLaFeO_4 se construit selon les modes A_z ou F_z appartenant à la Γ_2^g ou $\Gamma_2'^g$, c'est-à-dire que la structure est soit anti-centrée ($h + k + l = 2n + 1$) soit centrée ($h + k + l = 2n$). Il n'est pas possible de faire la différence entre ces deux modes équivalents.

Le tableau IV.1 donne la comparaison entre les intensités observées et calculées pour le mode A_z , et la figure IV.4 représente la structure magnétique de SrLaFeO_4 à $T = 4.2\text{K}$ (mode A_z).

Tableau IV.1

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées pour le mode A_z .

h k l	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{calc.}}$	$p F ^2_{\text{obs.}}$	$p F ^2_{\text{calc.}}$
1/2 1/2 0	0,0103	0,0105	4,10	4,20
-1/2 1/2 1	0,0122	0,0124	6,53	6,83
1/2 1/2 2	0,0180	0,0183	4,40	4,20
-1/2 1/2 3	0,0278	0,0280	2,85	2,25
1/2 1/2 4	-	0,0416	*	1,22
-1/2 3/2 0	0,0527	0,0526	} 12,50*	{ 4,02
1/2 3/2 1	0,0545	0,0545		{ 7,53

* non observable ou mal définie.

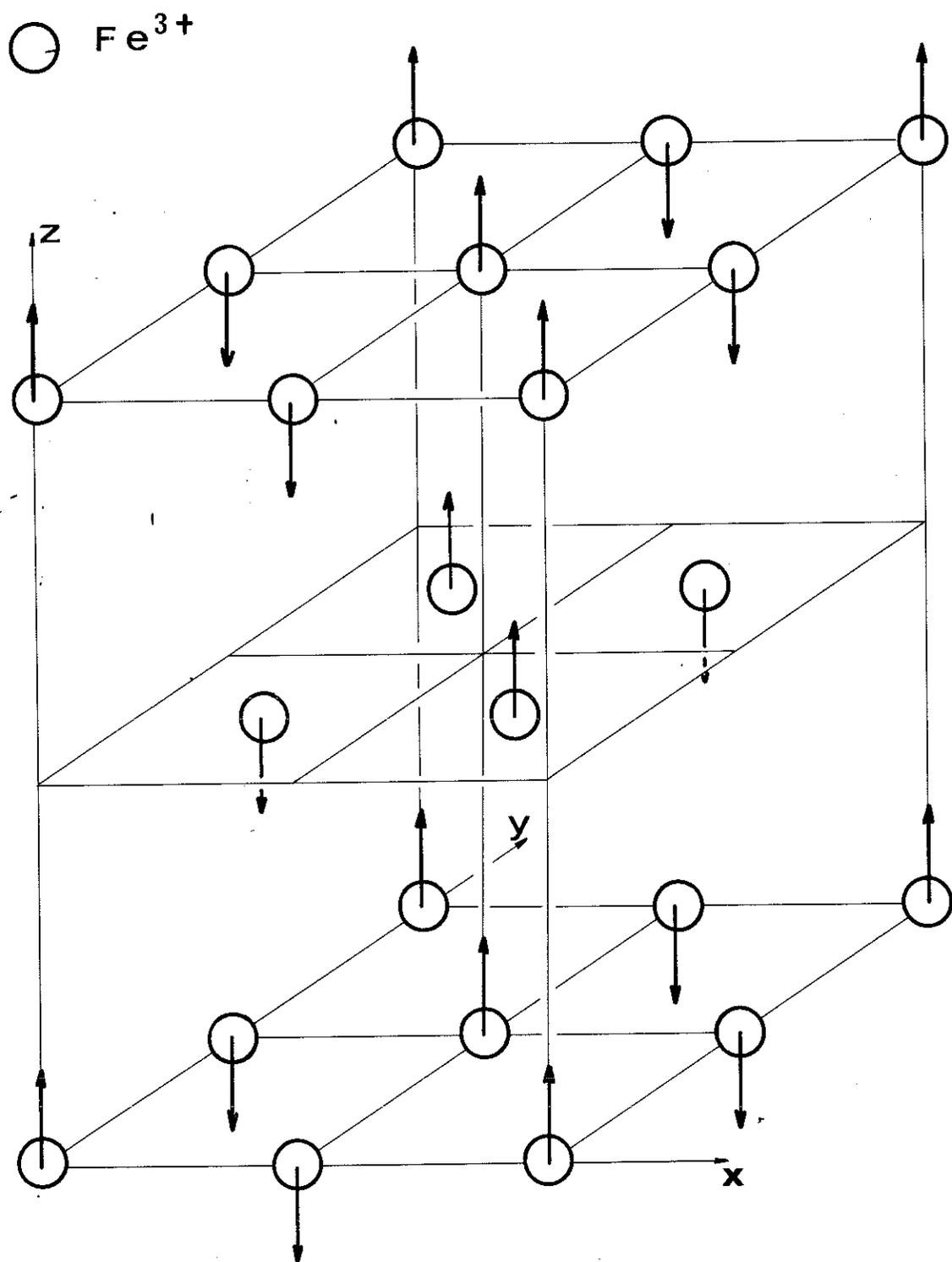


fig. IV.4 - Structure magnetique de Sr La Fe O₄ ;
 T = 4,2° K ; Mode : A_z .

Le moment magnétique observé du Fe^{3+} , pour ce mode est :

$$\mu_{\text{obs.}} = 3,1 \mu_B.$$

La faible valeur du moment magnétique observé a pu nous laisser supposer que tous les ions Fe^{3+} n'étaient pas ordonnés dans les trois dimensions ; nous avons donc fait un diagramme à la température de l'hélium He_{III} liquide ($T = 0.3\text{K}$). Aux précisions d'expérience près, aucun changement sur les intensités magnétiques n'a pu être observé.

3) Interactions dans ce composé :

Dans SrLaFeO_4 , les ions magnétiques se trouvent aux noeuds d'un réseau de BRAVAIS quadratique centré. Construisons le tableau des voisinages des atomes magnétiques en prenant pour origine l'ion Fe^{3+} en 0 0 0.

Voisins	distance	Intégrales d'échange
4 en $\pm 100, \pm 010$	3,862 Å	J_a
4 en $\pm 1 \pm 1 0$	5,462 Å	J_d
8 en $\pm 1/2 \pm 1/2 \pm 1/2$	6,916 Å	J_{12}

Nous pouvons appliquer la méthode de prévision systématique des structures magnétiques, développée par VILLAIN (29).

L'énergie associée à un vecteur \vec{k} est de la forme

$$\xi(k) = \sum_R J_{RR'} \exp 2 i \pi k (R' - R).$$

Si on limite le calcul aux premiers, deuxièmes et troisièmes voisins, on obtient :

$$\xi(\mathbf{k}) = 2J_a (\cos 2\pi h + \cos 2\pi k) + 4J_d \cos 2\pi h \cos 2\pi k + 8J_{12} \cos \pi h \cdot \cos \pi k \cdot \cos \pi l.$$

Pour la structure observée : $\vec{k} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$

$$\xi(1/2 \ 1/2 \ 0) = -4J_a + 4J_d.$$

Les intégrales d'échanges J_a et J_d propagent la structure dans les plans (0 0 1) mais les spins 1 et 2 ne sont plus corrélés ; il n'est donc pas possible de propager la structure par le seul modèle d'échange isotrope. Nous devons donc considérer qu'il existe des interactions anisotropes qui peuvent être soit antisymétriques de type DZIALOSHINSKI-MORYA, soit symétriques de type dipolaire, ou de champ cristallin.

La structure observée de SrLaFeO_4 étant colinéaire, il est clair que le couplage de D.M. intervient pas dans l'orientation du spin.

Nous avons alors évalué la contribution de l'énergie dipolaire dans l'établissement de la structure. Cette énergie se met sous la forme :

$$W_D = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_i \cdot \vec{r}_i)(\vec{\mu}_j \cdot \vec{r}_j)}{r_{ij}^5}$$

avec $\vec{\mu}_i = g \mu_B \cdot \vec{S}_i$

et $\vec{\mu}_j = g \mu_B \cdot \vec{S}_j$

Cette énergie peut s'évaluer sur l'ensemble du cristal grâce à une sommation due à E.F. BERTAUT (30) (31) : Cette somme s'écrit pour une maille :

$$W = \frac{2\pi}{3V} \sum_{\vec{H}} \left\{ 3|\vec{H} \cdot \vec{D}(\vec{H})|^2 - |\vec{H}|^2 |\vec{D}(\vec{H})|^2 \right\} \frac{\phi^2(\vec{H})}{|\vec{H}|^2} - \frac{2\pi}{3} v \vec{P}^2$$

V = volume de la maille,

\vec{H} = vecteur de l'espace réciproque,

$\vec{D}(\vec{H}) = \sum_j \vec{S}_j \cdot \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j)$ = facteur de structure dipolaire d'une maille,

\vec{S}_j = moment magnétique au point \vec{r}_j ,

$\phi(\vec{H}) = 3 \frac{\sin\alpha - \alpha\cos\alpha}{\alpha^3}$ où $\alpha = 2\pi HR$ et $2R$ est la plus petite distance entre ions magnétiques,

$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_j \vec{S}_j$ est nul pour un antiferromagnétique.

Les calculs ont été faits en utilisant 900 valeurs de (h k l) (multiplicités comprises) et ce pour les différents modes, on obtient :

$$W_{Az \text{ ou } Fz} = -0,36 \mu_B^2 / A^3$$

$$W_{Ax+Ay} = +0,20 \mu_B^2 / A^3$$

$$W_{Ax-Ay} = +0,16 \mu_B^2 / A^3$$

L'arrangement des spins selon O_z peut donc être justifié par le minimum d'énergie dipolaire (19) ; cependant, la déformation de l'octaèdre entourant le fer crée une composante de champ cristallin anisotrope selon O_z qui peut également susciter une telle orientation de spins (18).

II - ETUDE DE $SrNdCrO_4$

1) Généralités

Dans ce composé, nous avons en présence deux ions magnétiques différents : le Cr^{3+} en position (2a) et le Nd^{3+} en position (4e) dans le groupe

d'espace $G = I \ 4/m.m.m.$

Bien que ce ne soit pas visible sur les courbes de susceptibilité magnétique (voir chapitre II), nous avons pu mettre en évidence, à l'aide d'un cryostat à température variable, un changement de structure aux environs de 16K (voir figure IV.8).

Nous sommes donc en présence de deux structures différentes : une structure "hautes températures" (au dessus de 16K), où comme nous le montrons plus loin, seul les ions Cr^{3+} sont ordonnés, et une structure "basses températures" où les ions Cr^{3+} et Nd^{3+} sont ordonnés.

Nous avons donc fait trois diagrammes sur ce composé aux températures suivantes :

- à $T = 300$ K, seules apparaissent les raies nucléaires et leurs harmoniques (figure IV.5) ;

- à $T \neq 30$ K, où, en sus des raies nucléaires apparaissent certaines raies magnétiques (figure IV.6).

- à $T = 4.2$ K où l'on observe un changement d'intensité des raies magnétiques par rapport au diagramme à $T = 30$ K (figure IV.7).

2) Structure magnétique de $SrNdCrO_4$ (hautes températures)

Le diagramme que nous avons fait à $T = 30$ K (figure IV.6) ressemble en tous points au diagramme de $SrLaCrO_4$ (figure III.2), mis à part une légère différence sur les intensités magnétiques.

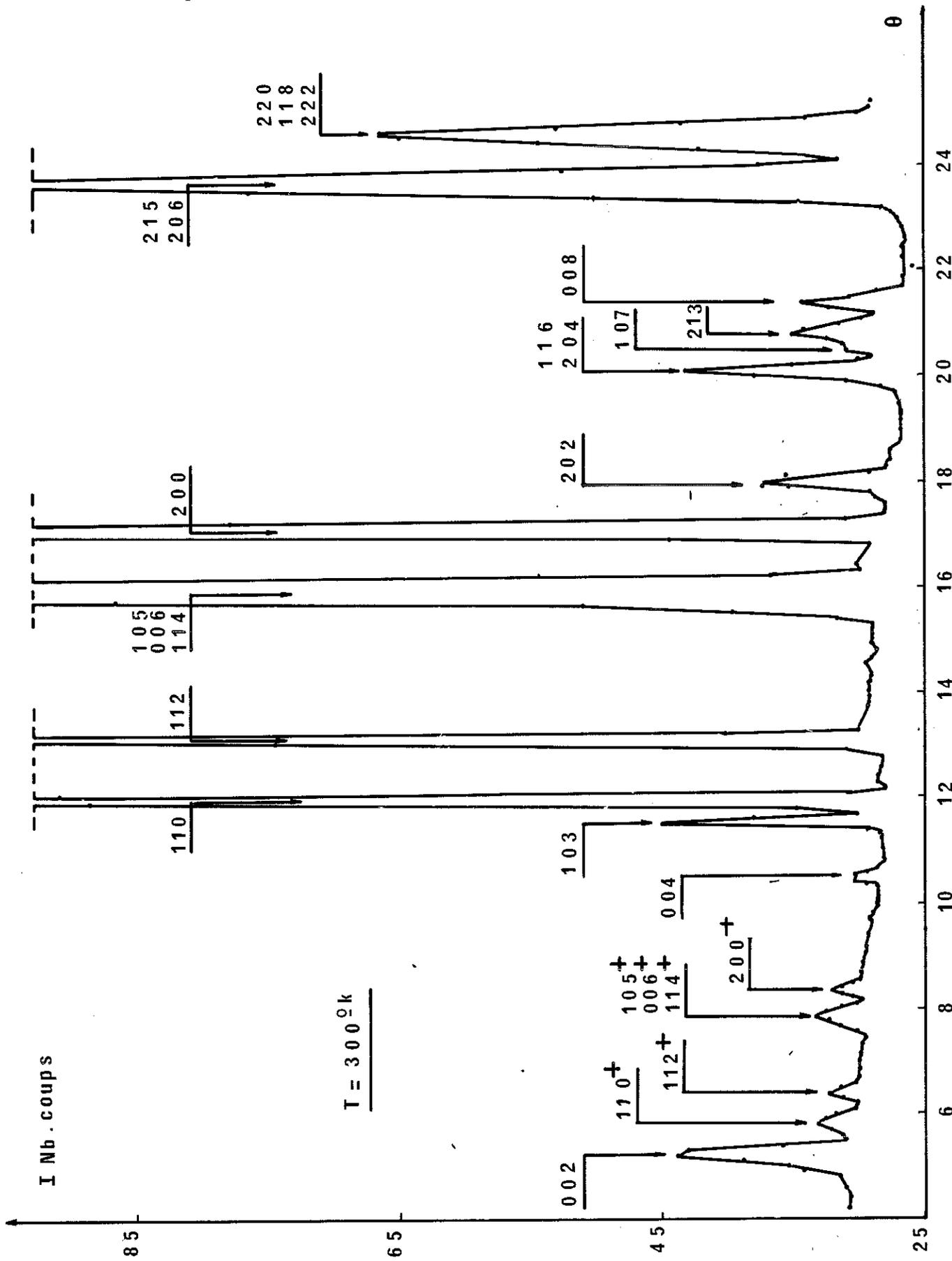


fig. IV.5 Diagramme de diffraction neutronique de Sr Nd Cr O₄.
T=300 ° K.

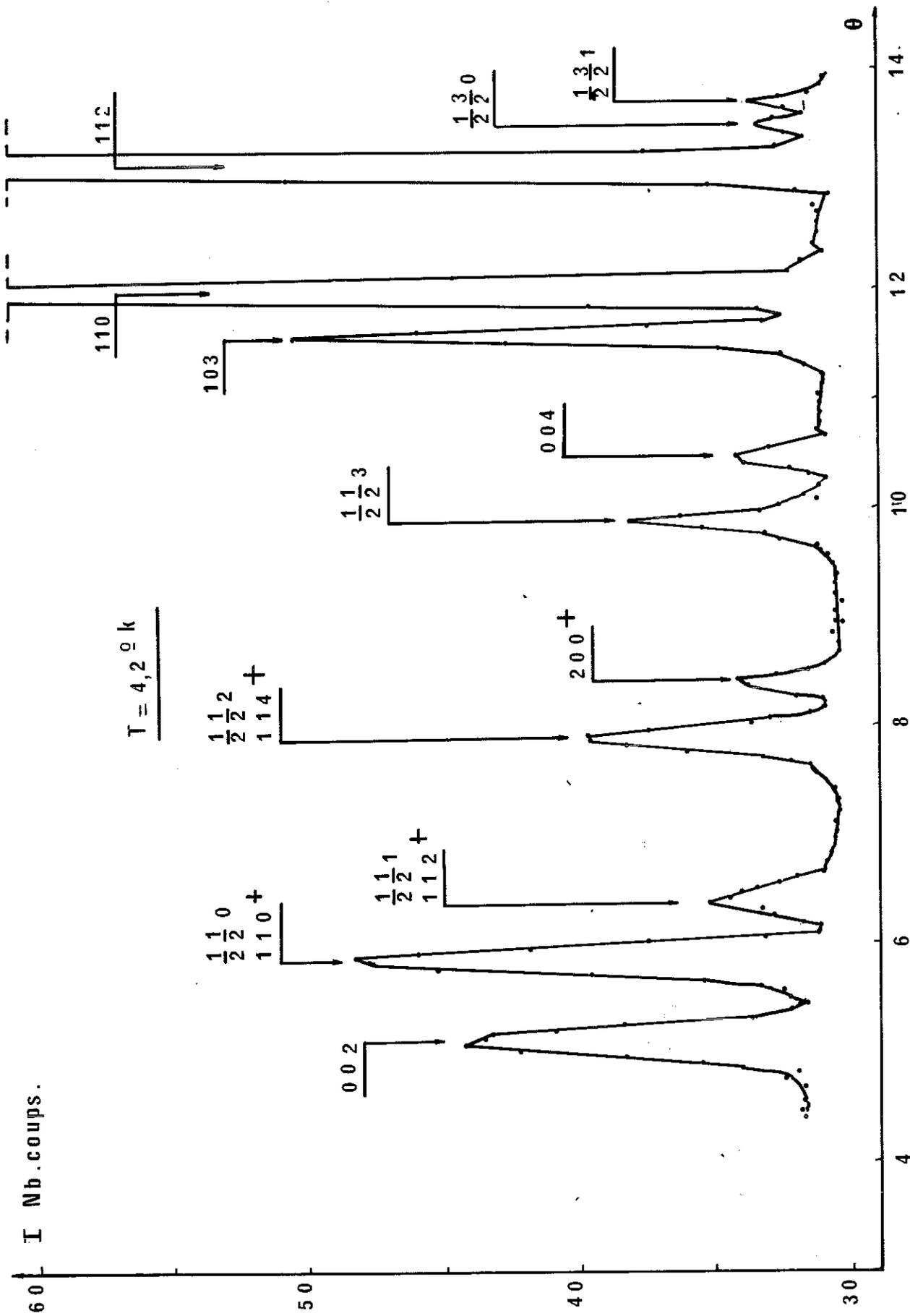


fig IV.6 - Diagramme de diffraction neutronique de Sr Nd Cr O₄.
 T = 4,2° K.

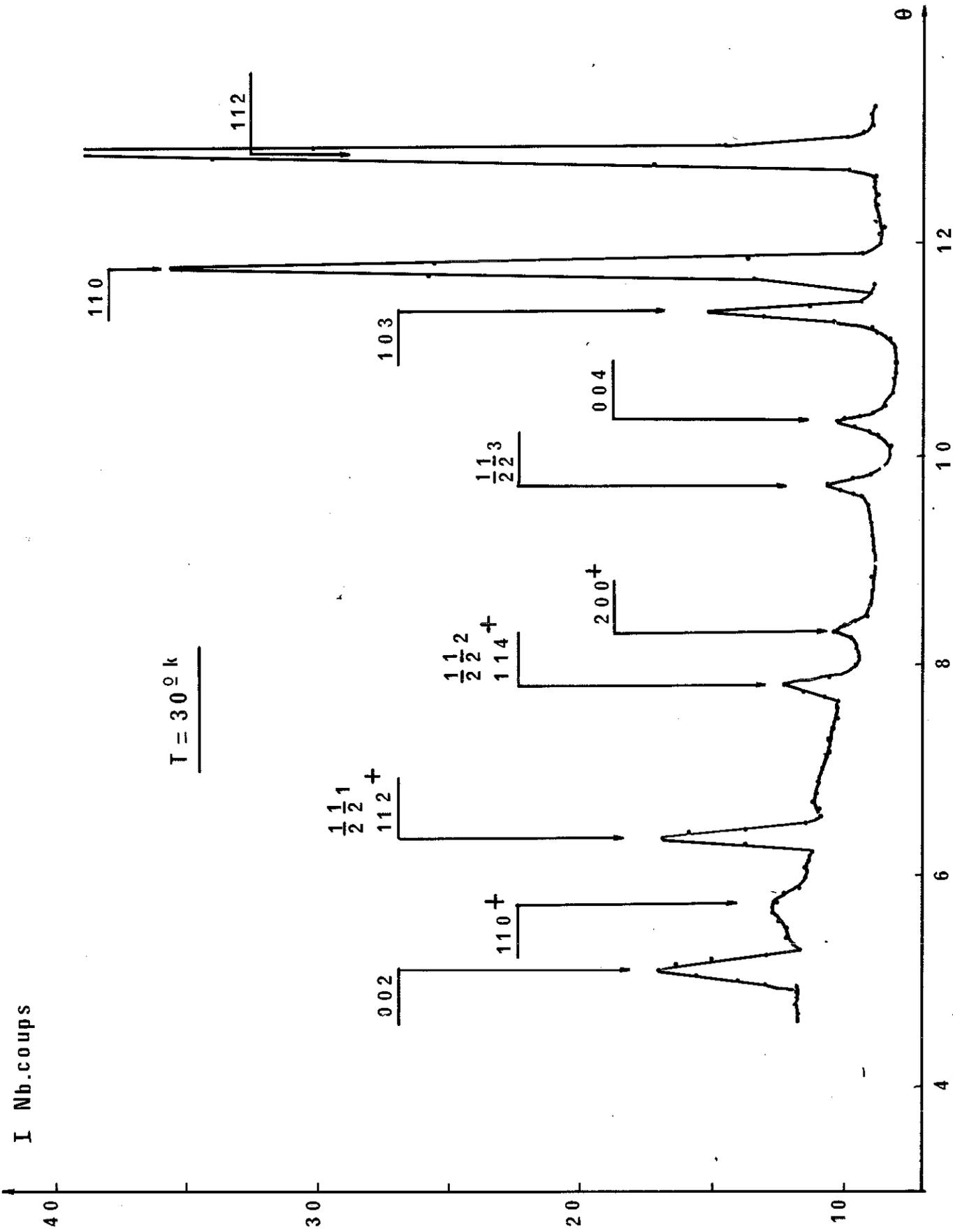


fig. IV.7. Diagramme de diffraction neutronique de Sr Nd Cr O₄.
T = 300° K.

Si nous faisons l'hypothèse que le Nd^{3+} est désordonné, sa contribution magnétique est moyennement nulle, aussi bien sur les neutrons incidents, qu'au sein même de la maille. Nous pouvons donc faire l'analogie avec SrLaCrO_4 .

Le développement de la théorie des groupes est identique à celui fait au chapitre III.

Le tableau IV.2 rend compte des intensités observées et calculées, que ce soit pour les modes $A_x + A_y$, $F_x - F_y$, ou une combinaison linéaire des deux : $\alpha(A_x + A_y) \pm \beta(F_x - F_y)$.

Tableau IV.2

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées pour la structure de SrNdCrO_4 (hautes températures). Mode $A_x + A_y$.

h	k	l	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{cal.}}$	$p F _{\text{obs.}}^2$	$p F _{\text{cal.}}^2$
1/2	1/2	0	-	0,0103	0,0	0,0
-1/2	1/2	1	0,0123	0,0123	2,72	2,85
1/2	1/2	2	0,0183	0,0181	1,02	1,06
-1/2	1/2	3	0,0282	0,0281	2,17	1,97
1/2	1/2	4	-	0,0416	*	1,12
-1/2	3/2	0	0,0515	0,0516	$\neq 0^*$	0,5

* non observable ou très mal définie.

Le moment magnétique observé de l'ion Cr^{3+} est : $\mu_{\text{obs.}} = 1,95 \mu_B$.

Les figures III.3 et III.4 rendent compte des structures possibles de SrNdCrO_4 (hautes températures).

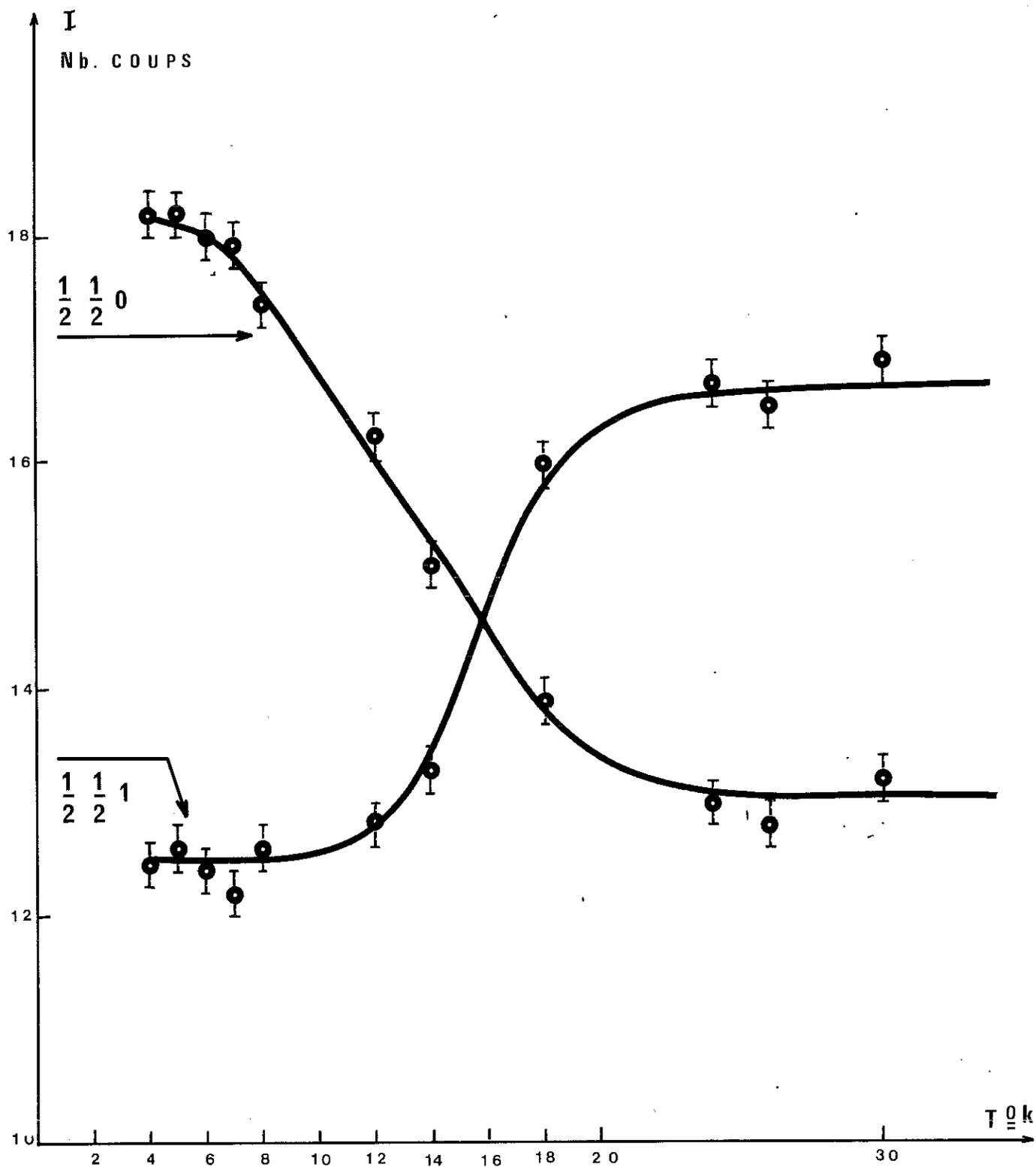


fig. IV.8_ Variation thermique des raies magnetiques $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ et $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ du compose $Sr Nd Cr O_4$.
Cryostat à temperature variable .

C O N C L U S I O N

Nous avons mis en évidence, dans ce présent travail, des oxydes mixtes nouveaux à structure type K_2NiF_4 . Ces composés, bien que présentant des analogies avec les orthoferrites et orthochromites des terres rares, ont cependant des caractéristiques particulières, à savoir une tendance à s'ordonner bi-dimensionnellement. Cet ordre magnétique à deux dimensions, s'il n'a pas été clairement mis en évidence dans les oxydes mixtes étudiés, peut cependant être supposé de par les anomalies observées entre les mesures magnétiques et les mesures de diffraction neutronique.

Nous nous proposons de reprendre cette étude sur des monocristaux, qui devraient nous permettre de confirmer ou d'écarter sans ambiguïté l'hypothèse de l'ordre magnétique bi-dimensionnel à grande distance.

APPENDICE

Dans le chapitre III, paragraphe 2, nous montrons que les vecteurs de base associés au groupe du vecteur \vec{k} , G_k sont :

Γ_2^g	A_z
Γ_3^g	$A_x + A_y$
Γ_4^g	$A_x - A_y$

et ce, si le vecteur \vec{k} est tel que $\vec{k} = \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$; si $\vec{k} = \left(-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$, les vecteurs de base associés au groupe G_k sont :

$\Gamma_2^{g'}$	F_z
$\Gamma_3^{g'}$	$F_x + F_y$
$\Gamma_4^{g'}$	$F_x - F_y$

Les seuls modes capables de représenter la structure sont : $A_x + A_y$ ou $F_x - F_y$. Pour ces deux modes, les facteurs de structure et les intensités s'écrivent respectivement :

$$S_{2x} = -\alpha S_{1x} \quad ; \quad S_{2y} = -\beta S_{1y}$$

$$\vec{F}(h+k+1 = 2n) = \frac{+}{-} S_{1x}(1-\alpha) \vec{i} \pm S_{1y}(1-\beta) \vec{j}$$

$$\vec{F}(h+k+1 = 2n+1) = \frac{+}{-} S_{1x}(1+\alpha) \vec{i} \pm S_{1y}(1+\beta) \vec{j}$$

$$I(-1/2 \ 1/2 \ 0) \sim (S_{1x}(1-\alpha) + S_{1y}(1-\beta))^2$$

$$I(1/2 \ 1/2 \ 0) \sim (S_{1x}(1+\alpha) - S_{1y}(1+\beta))^2$$

et,

$$S_{2x} = \alpha S_{1x}, \quad S_{2y} = \beta S_{1y}$$

$$\vec{F}(h+k+1 = 2n) = \frac{+}{-} S_{1x}(1+\alpha) \vec{i} \mp S_{1y}(1+\beta) \vec{j}$$

$$\vec{F}(h+k+1 = 2n+1) = \frac{+}{-} S_{1x}(1-\alpha) \vec{i} \mp S_{1y}(1-\beta) \vec{j}$$

$$I(-1/2 \ 1/2 \ 0) \sim (S_{1x}(1+\alpha) - S_{1y}(1+\beta))^2$$

$$I(1/2 \ 1/2 \ 0) \sim (S_{1x}(1-\alpha) + S_{1y}(1-\beta))^2$$

Pour annuler ces intensités, quel que soit le mode, on pose $\alpha = \beta = 1$, ce qui entraîne $S_{1x} = S_{1y}$, c'est-à-dire que l'on a à faire à une structure collinéaire dans une direction privilégiée (selon l'axe (110) dans le cas du mode $A_x + A_y$, ou selon l'axe $(\bar{1}10)$ dans le cas du mode $F_x - F_y$).

Nous allons montrer que l'on peut justifier, à l'aide de la théorie s'appuyant sur le groupe G_k , les structures non colinéaires obtenues dans le paragraphe IV du chapitre III.

En effet, si l'on choisit $\alpha = \frac{S_{1y}}{S_{1x}}$ et $\beta = \frac{S_{1x}}{S_{1y}}$ les intensités de la raie $(\pm 1/2 \ 1/2 \ 0)$ sont toujours nulles quel que soit le mode et l'on n'a plus la condition restrictive $S_{1x} = S_{1y}$.

S_{1x} et S_{1y} sont quelconques appartenant à $(0,1)$ et tels que $S_{1x}^2 + S_{1y}^2 = S^2$; par conséquent, il y a indétermination quant à l'orientation du spin 1 de base, l'orientation du spin 2 étant liée à celle du spin 1.

Si ϕ l'angle entre le spin 1 et l'axe (110) $-\phi$ sera l'angle entre le spin 2 et l'axe; ϕ varie de $0 \rightarrow 2\pi$. Les contributions des intensités $I(h+k+l = 2n+1)$ et $I(h+k+l = 2n)$ varient comme $\cos^2 \phi$ et $1 - \cos^2 \phi$.

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

- (1) BERTAUT F. et FORRAT F.
C.R. Acad. Sci. Paris, 242, 382 (1956)
- (2) PAUTHENET R.
Thèse, Grenoble (1957)
- (3) ALEONARD R.
Thèse, Grenoble (1959)
- (4) WYCKOFF
volume 3, page 497
- (5) BERTAUT E.F., BLUM P., SAGNIERES A.
Acta Cryst. 12, 149 (1959)
- (6) GELLER S. et GRANT. R.W.
Physics Letters 25 A, 10, 752 (1957)
- (7) QUEYROUX F.
C.R. Acad. Sci. Paris, 268, 403 (1969)
- (8) GIBBS R.E.
Proc. Roy. Soc. London 113 A, 351 (1926)
- (9) QUEYROUX F.
Rev. Int. Hautes températures et réfract. 6, 111 (1969)
- (10) BALZ D. et PLIETH K.
Z. Elektrochem. 59, 545 (1955)
- (11) BLASSE G.
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2683 (1965)
- (12) JOUBERT J.C., COLLOMB A. et OLLIVIER G.
J. Sol. State. Chem. (1970) (sous presse).

- (13) WYCKOFF
volume 3, p. 68
- (14) BLASSE G.
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 656 (1968)
- (15) LINES M.E.
J. Phys. Chem. Solids 31, 101 (1970)
- (16) ASO K. et MIYAHARA S.
J. Phys. Soc. Japan 21, 1833 (1966)
- (17) OLLIVIER G. et COLLOMB A.
à publier
- (18) PLUMIER R. et LEGRAND E.
J. Phys. et Rad. 23, 474 (1962)
- (19) EPSTEIN A. et GUREWIT E.
J. Phys. (à publier) CIM 1970
- (20) LEGRAND E. et VAN DEN BOSCH A.
Sol. State Comm. 7, 1191 (1969)
- (21) SRIVASTAVA K.G.
Physics Letters 4, 55 (1963)
- (22) BIRGENEAU R.J., GUGGENHEIM H.J. SHIRANE G.
Phys. Rev. Lett. 22, 720 (1969)
- (23) BERTAUT E.F.
Treatise of Magnetism, vol. III, Ed. Rado and Schull, Academic Press
P 149 (1963)
- (24) BERTAUT E.F.
Acta Cryst. 24, 217 (1968)
- (25) OLBRYCHSKI K.
Phys. Stat. Sol. 3, 1868 (1963)
- (26) BERTAUT E.F., DELAPALME A., FORRAT F. et PAUTHENET R.
J. Physique Rad. 23, 477 (1962)
- (27) BACMANN M. et BERTAUT E.F.
J. Physique, 30, 949 (1969)

- (28) BERTAUT E.F.
C.R. Acad. Sc. Paris 268, 281 (1969)
- (29) VILLAIN J.
J. Phys. Chem. Solids, 11, 303 (1959)
- (30) BERTAUT E.F.
J. Phys. Rad. 13, 499 (1952)
- (31) BERTAUT E.F.
C. R. Acad. Sci. Paris, 246, 3335 (1958).

VU

Grenoble, le

Le Président de la Thèse

VU

Grenoble, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences

VU, et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Grenoble