

N° d'ordre

T H E S E

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE 3° CYCLE

PAR

David ELMALÉH

Licencié ès Sciences

SUJET :

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE DES OXYCHLORURES
DE TERRES RARES A STRUCTURE EN COUCHES
ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE D'UN NOUVEAU COMPOSE
A STRUCTURE EN COUCHES : Er_2CrO_6

Soutenue le 22 Septembre 1970, devant la commission d'Examen

JURY

MM. R. PAUTHENET

Président

E. F. BERTAUT

J. C. JOUBERT

Mme J. LAJZEROWICZ

M. SIENKO

} *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
 KLEIN Joseph
 VAILLANT François
 ARNAUD Paul
 SENDEL Philippe
 BARNOUD Fernand
 BRISSONNEAU Pierre
 GAGNAIRE Didier
 Mme KOFER Lucie
 DEGRANGE Charles
 PEBAY-PEROULA Jean-Claude
 RASSAT André
 DUCROS Pierre
 DODU Jacques
 ANGLES D'AURIAC Paul
 LACAZE Albert
 GASTINEL Noël
 GIRAUD Pierre
 PERRET René
 PAYAN Jean-Jacques
 RENARD Michel
 PROFESSEURS SANS CHAIRE

Thermodynamique
 Mathématiques
 Zoologie et Hydrobiologie
 Chimie
 Zoologie
 Biosynthèse de la cellulose
 Physique
 Chimie Physique
 Botanique
 Zoologie
 Physique
 Chimie Systématique
 Cristallographie Physique
 Mécanique Appliquée I.U.T.
 Mécanique des Fluides
 Thermodynamique
 Analyse numérique
 Géologie
 Servo-mécanisme
 Mathématiques Pures
 Thermodynamique

MM. GIDON Paul
 Mme BARBIER M. Jeanne
 Mme SOUTIF Jeanne
 COHEN Joseph
 DEPASSEL R.
 GLENAT René
 BARRA Jean
 COUMES André
 PERRIAUX Jacques
 ROBERT André
 BIARREZ Jean
 BONNET Georges
 CAUQUIS Georges
 BONNETAIN Lucien
 DEPOMMIER Pierre
 HACQUES Gérard
 POLOUJADOFF Michel
 Mme KAHANE Josette
 Mme BONNIER Jane
 VALENTIN Jacques
 REBECQ Jacques
 DEPORTES Charles
 SARROT-REYNAULD Jean
 BERTRANDIAS J. Paul
 AUBERT Guy

Géologie
 Electrochimie
 Physique
 Electrotechnique
 Mécanique des Fluides
 Chimie
 Mathématiques Appliquées
 Electronique
 Géologie et Minéralogie
 Chimie Papetière
 Mécanique Physique
 Electronique
 Chimie Générale
 Chimie Minérale
 Physique nucléaire-Génie Atomique
 Calcul numérique
 Electrotechnique
 Physique
 Chimie
 Physique
 Biologie
 Chimie
 Géologie
 Mathématiques Appliquées
 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
ZADWORYN 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 JENTER 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.

Techniques Statistiques quantitatives
I.U.T.

Géologie
Mathématiques Appliquées

Physique

Mathématiques (C.S.U. Chambéry)

Physique (C.S.U. Chambéry)

Physique (C.S.U. Chambéry)

Mathématiques Pures

Chimie

E. I. E.

Chimie Organique

I. U. T.

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

MM. YAMADA Osamu
NAGAO Makoto
MAREZIO Massimo
CHEEKE John
BOUDOURIS Georges
ROZMARIN Georges

Physique du Solide
Mathématiques Appliquées
Physique du Solide
Thermodynamique
Radioélectricité
Chimie Papetière

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100. 101. 102. 103. 104. 105. 106. 107. 108. 109. 110. 111. 112. 113. 114. 115. 116. 117. 118. 119. 120. 121. 122. 123. 124. 125. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 132. 133. 134. 135. 136. 137. 138. 139. 140. 141. 142. 143. 144. 145. 146. 147. 148. 149. 150. 151. 152. 153. 154. 155. 156. 157. 158. 159. 160. 161. 162. 163. 164. 165. 166. 167. 168. 169. 170. 171. 172. 173. 174. 175. 176. 177. 178. 179. 180. 181. 182. 183. 184. 185. 186. 187. 188. 189. 190. 191. 192. 193. 194. 195. 196. 197. 198. 199. 200. 201. 202. 203. 204. 205. 206. 207. 208. 209. 210. 211. 212. 213. 214. 215. 216. 217. 218. 219. 220. 221. 222. 223. 224. 225. 226. 227. 228. 229. 230. 231. 232. 233. 234. 235. 236. 237. 238. 239. 240. 241. 242. 243. 244. 245. 246. 247. 248. 249. 250. 251. 252. 253. 254. 255. 256. 257. 258. 259. 260. 261. 262. 263. 264. 265. 266. 267. 268. 269. 270. 271. 272. 273. 274. 275. 276. 277. 278. 279. 280. 281. 282. 283. 284. 285. 286. 287. 288. 289. 290. 291. 292. 293. 294. 295. 296. 297. 298. 299. 300. 301. 302. 303. 304. 305. 306. 307. 308. 309. 310. 311. 312. 313. 314. 315. 316. 317. 318. 319. 320. 321. 322. 323. 324. 325. 326. 327. 328. 329. 330. 331. 332. 333. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340. 341. 342. 343. 344. 345. 346. 347. 348. 349. 350. 351. 352. 353. 354. 355. 356. 357. 358. 359. 360. 361. 362. 363. 364. 365. 366. 367. 368. 369. 370. 371. 372. 373. 374. 375. 376. 377. 378. 379. 380. 381. 382. 383. 384. 385. 386. 387. 388. 389. 390. 391. 392. 393. 394. 395. 396. 397. 398. 399. 400. 401. 402. 403. 404. 405. 406. 407. 408. 409. 410. 411. 412. 413. 414. 415. 416. 417. 418. 419. 420. 421. 422. 423. 424. 425. 426. 427. 428. 429. 430. 431. 432. 433. 434. 435. 436. 437. 438. 439. 440. 441. 442. 443. 444. 445. 446. 447. 448. 449. 450. 451. 452. 453. 454. 455. 456. 457. 458. 459. 460. 461. 462. 463. 464. 465. 466. 467. 468. 469. 470. 471. 472. 473. 474. 475. 476. 477. 478. 479. 480. 481. 482. 483. 484. 485. 486. 487. 488. 489. 490. 491. 492. 493. 494. 495. 496. 497. 498. 499. 500. 501. 502. 503. 504. 505. 506. 507. 508. 509. 510. 511. 512. 513. 514. 515. 516. 517. 518. 519. 520. 521. 522. 523. 524. 525. 526. 527. 528. 529. 530. 531. 532. 533. 534. 535. 536. 537. 538. 539. 540. 541. 542. 543. 544. 545. 546. 547. 548. 549. 550. 551. 552. 553. 554. 555. 556. 557. 558. 559. 560. 561. 562. 563. 564. 565. 566. 567. 568. 569. 570. 571. 572. 573. 574. 575. 576. 577. 578. 579. 580. 581. 582. 583. 584. 585. 586. 587. 588. 589. 590. 591. 592. 593. 594. 595. 596. 597. 598. 599. 600. 601. 602. 603. 604. 605. 606. 607. 608. 609. 610. 611. 612. 613. 614. 615. 616. 617. 618. 619. 620. 621. 622. 623. 624. 625. 626. 627. 628. 629. 630. 631. 632. 633. 634. 635. 636. 637. 638. 639. 640. 641. 642. 643. 644. 645. 646. 647. 648. 649. 650. 651. 652. 653. 654. 655. 656. 657. 658. 659. 660. 661. 662. 663. 664. 665. 666. 667. 668. 669. 670. 671. 672. 673. 674. 675. 676. 677. 678. 679. 680. 681. 682. 683. 684. 685. 686. 687. 688. 689. 690. 691. 692. 693. 694. 695. 696. 697. 698. 699. 700. 701. 702. 703. 704. 705. 706. 707. 708. 709. 710. 711. 712. 713. 714. 715. 716. 717. 718. 719. 720. 721. 722. 723. 724. 725. 726. 727. 728. 729. 730. 731. 732. 733. 734. 735. 736. 737. 738. 739. 740. 741. 742. 743. 744. 745. 746. 747. 748. 749. 750. 751. 752. 753. 754. 755. 756. 757. 758. 759. 760. 761. 762. 763. 764. 765. 766. 767. 768. 769. 770. 771. 772. 773. 774. 775. 776. 777. 778. 779. 780. 781. 782. 783. 784. 785. 786. 787. 788. 789. 790. 791. 792. 793. 794. 795. 796. 797. 798. 799. 800. 801. 802. 803. 804. 805. 806. 807. 808. 809. 810. 811. 812. 813. 814. 815. 816. 817. 818. 819. 820. 821. 822. 823. 824. 825. 826. 827. 828. 829. 830. 831. 832. 833. 834. 835. 836. 837. 838. 839. 840.

Cette étude a été effectuée au Laboratoire des rayons X du L.E.P.M. de Grenoble.

Je suis reconnaissant à Monsieur E.F. BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S. de m'avoir accueilli dans ce laboratoire.

Je suis sensible à l'honneur que me fait le Professeur PAUTHENET en acceptant de présider la commission d'examen.

Il m'a été très agréable et très profitable de travailler sous la direction de Monsieur JOUBERT, Maître de Conférences. Ses nombreux conseils et son intérêt constant pour ce travail m'ont continuellement aidé, je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie Madame J. LAJZEROWICZ d'avoir bien voulu participer au Jury de cette thèse.

Les mesures magnétiques nécessitées par ce travail ont pu être réalisées grâce à l'aide amicale et efficace de MM. LAFORET, QUEZEL et PICOCHÉ ; l'étude par Effet Mössbauer a été effectuée par M. BELAKHOVSKI. Je les en remercie vivement.

J'associe dans une même pensée amicale tous mes camarades du laboratoire des rayons X, chercheurs et techniciens, qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail, je pense en particulier à D. FRUCHART.

Enfin, je remercie Madame BENAVOUN, qui a assumé avec compétence et rapidité la dactylographie de ce mémoire.

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

L'existence de composés du bismuth trivalent dans lesquels apparaît l'entité $(\text{BiO})^+$, appelée aussi radical bismuthyle, est connue depuis longtemps. Un exemple simple en est fourni par les oxyhalogénures BiOCl , BiOBr , BiOI qui cristallisent tous dans le système quadratique et dont l'étude cristallographique réalisée par BANNISTER et HEY en 1935 ⁽¹⁾ fait ressortir l'arrangement atomique suivant :

Groupe d'espace D_{4h}^7 - $P4/\text{mmm}$ - 2 Bi en (2c) : $0,0,z$; $1/2,1/2,\bar{z}$
 2 X en (2c) : $0,0,z_x$; $1/2,1/2,\bar{z}_x$
 2 O en (2a) : $0,1/2,0$; $1/2,0,0$

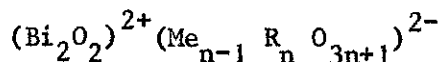
où X = Cl, Br, I. La valeur du paramètre a est de $3,9 \text{ \AA}$ environ pour ces trois composés : elle est déterminée par le réseau carré plan rigide des oxygènes. En effet, si l'on prend pour rayon ionique de l'oxygène, la valeur $r_{\text{O}} = 1.40 \text{ \AA}$, la distance O-O est $2 \times 1,40 \text{ \AA}$ et la maille du réseau carré est $2,80 \times \sqrt{2} = 3,95 \text{ \AA}$. Les atomes de bismuth se placent de part et d'autre de certains interstices des réseaux d'oxygène pour former des couches individualisées, de formule $(\text{BiO})_n^{n+}$, séparées par des couches d'ions halogènes (figure 1A).

Le même type de couches métal-oxygène apparaît dans un grand nombre d'oxyhalogénures mixtes étudiés par L.G. SILLEN et E. JORNSTAD ^(2,3), tels que $\text{LiBi}_3\text{O}_4\text{Cl}_2$, $\text{SrBi}_2\text{O}_3\text{Br}_2$ et CdBiO_2I , qui ont aussi la symétrie quadratique et des axes a voisins de $3,9 \text{ \AA}$.

B. AURIVILLIUS ⁽⁴⁾ a montré que le titanate de bismuth $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ était également composé de couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$, similaires aux précédentes, alternant avec des

blocs $(\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})^{2-}$ du type pérovskite. Cette circonstance l'a conduit à envisager la possibilité d'intercaler à volonté entre des couches bismuth-oxygène des empilements contenant plusieurs blocs pérovskite.

Il a effectivement réussi à synthétiser une série d'oxydes de ce type et on peut en écrire la formule générale sous la forme :



$n = 2, 3, 4, 5$ est le nombre de blocs pérovskite,

$\text{Me} = \text{Bi}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+$ est le cation dont la coordinence est douze dans les blocs-pérovskite.

$\text{R} = \text{Ti}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$ est le cation hexacoordiné.

On aura par exemple $\text{Bi}_2\text{O}_2 (\text{CaNb}_2\text{O}_7)$, $\text{Bi}_2\text{O}_2 (\text{Bi}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10})$ et $\text{Bi}_2\text{O}_2 ((\text{BaBi}_2)\text{Ti}_4\text{O}_{13})$ correspondant respectivement à $n = 2, 3$ et 4 .

La plupart de ces oxydes sont ferroélectriques avec de hautes températures de transition et des valeurs élevées de la polarisation spontanée.

Il existe d'autres cations que le bismuth trivalent qui possèdent la propriété de former des composés contenant les couches de symétrie quadratique décrites précédemment. Tels sont l'étain bivalent dans SnO , le plomb bivalent dans PbO et $\text{PbFCl} = (\text{PbF})^+ \text{Cl}^-$ qui a donné son nom à ce type de structure, les terres rares à l'état trivalent dans des séries de composés $(\text{TO})^+ \text{A}^-$ où A^- peut être un halogène, un groupement complexe comme $\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ etc...

La première partie de ce travail est consacrée à l'étude des propriétés

FIGURE 1A

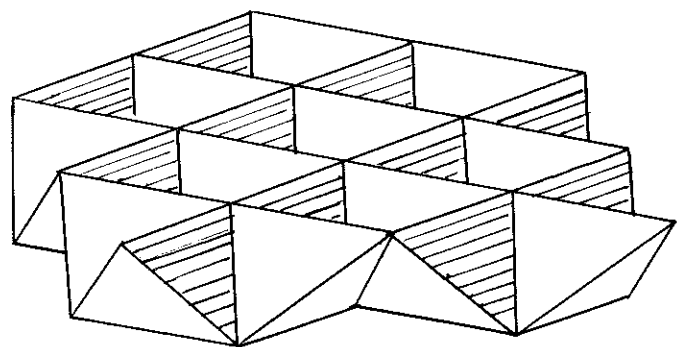
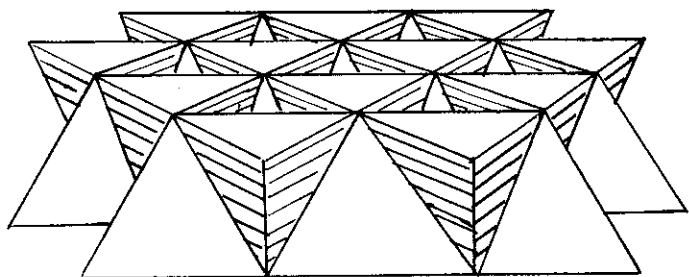


FIGURE 1B



magnétiques d'une série de composés isomorphes contenant des couches de symétrie 4 : les oxychlorures de terres rares TOCl . Nous avons étudié la structure magnétique, par diffraction neutronique, des oxychlorures de dysprosium et de terbium qui s'ordonnent antiferromagnétiquement.

L'existence des composés à structure en couches Bi_2WO_6 et Bi_2MoO_6 nous a conduit à essayer de synthétiser un composé isomorphe contenant du chrome hexavalent. Nous décrivons dans la seconde partie, la préparation et le polymorphisme de ce nouveau composé du bismuth trivalent, Bi_2CrO_6 .

Toutes les combinaisons chimiques précédentes ont en commun la présence dans leur structure de couches métal-oxygène à symétrie quadratique. Il existe également des couches métal-oxygène de même formule possédant une symétrie ternaire. Un exemple typique en est fourni par la forme hexagonale des oxydes de terres rares $\text{T}_2\text{O}_3 = (\text{TO})_2\text{O}$. Dans la troisième partie de ce travail, nous décrivons le composé nouveau à structure en couches trigonales LaSrO_2Cl .

P R E M I E R E P A R T I E

Les oxychlorures de terres rares TOCl , $T = \text{La à Er}$, ont été préparés et étudiés aux rayons X par TEMPLETON et DAUBEN (5).

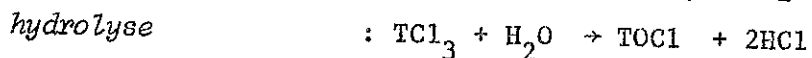
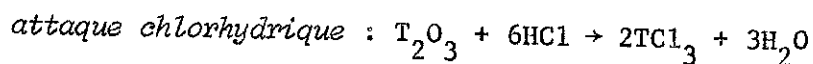
Nous les avons préparés par une méthode différente et nous avons précisé les paramètres cristallins de certains d'entre eux. Nous avons ensuite effectué des mesures magnétiques sur la plupart d'entre eux ainsi qu'une étude par diffraction neutronique de DyOCl et TbOCl .

I - PREPARATION

Les produits de départ sont les sesquioxydes T_2O_3 sauf pour le terbium et le praséodyme pour lesquels on utilise Tb_4O_7 et Pr_6O_{11} ; ils sont tous fournis par PECHINEY à 99,9% de pureté.

On dissout à chaud l'oxyde dans de l'acide chlorhydrique à 38% et on évapore à sec la solution obtenue sur un bain de sable. Le résidu obtenu est porté dans un four électrique, à une température comprise entre 600 et 1000°C suivant la nature de la terre rare, pendant quelques heures.

Les réactions chimiques mises en jeu peuvent se schématiser par les équations suivantes :



Les produits obtenus ont été vérifiés par diffractométrie aux rayons X. Les diagrammes obtenus révèlent l'absence d'impuretés et un très bon degré de cristallinité.

La méthode précédente a été utilisée pour les terres rares de La à Er. Des essais avec l'ytterbium n'ont pas donné de résultats. Nous avons alors essayé une autre méthode : on fait passer un courant de $(HCl + H_2O)$ à l'état gazeux sur de l'oxyde d'ytterbium Yb_2O_3 porté à $400 - 450^\circ C$ dans un four électrique tubulaire. Des diffractogrammes aux rayons X d'échantillons pris à des stades progressifs de la réaction montrent la décroissance, puis la quasi disparition des raies de Yb_2O_3 avec l'apparition corrélative de raies nouvelles. Néanmoins, le manque de finesse de ces raies ne nous permet pas l'exploitation du diffractogramme.

Signalons une propriété commune aux oxychlorures de terres rares, leur instabilité thermique. Par chauffage prolongé en présence d'oxygène, ils perdent leur chlore et passent à l'état d'oxydes.

II - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

TEMPLETON et DAUBEN (5) ont montré l'isomorphisme des oxychlorures $TOCl$ avec $PbFCl$ pour $T = La$ à Er . Pour $TmOCl$, $YbOCl$ et $LuOCl$, ils ont observé une structure différente sans en préciser les paramètres cristallins ; $ErOCl$ posséderait les deux types de structure.

Les composés possédant la structure type $PbFCl$ peuvent être décrits par un empilement de couches $(TO)_n^{n+}$ fortement individualisées entre lesquelles s'in-

tercalent des couches d'ions chlore.

La structure des couches quadratiques $(TO)_n^{n+}$ comporte un cadre rigide formé par le réseau carré plan des oxygènes ; les atomes de terre rare se répartissent de part et d'autre des interstices de ce réseau de telle manière que chaque oxygène soit entouré de quatre terres rares. L'ensemble forme un réseau de tétraèdres T_4O partageant mutuellement quatre arêtes, ce qui correspond à une formule globale $(TO)_n^{n+}$: on peut le considérer comme une macromolécule bidimensionnelle dont l'aspect fait penser à une "gaufre". Les ions chlore à leur tour viennent se placer dans les cavités pyramidales de ces macromolécules assurant la cohésion de l'ensemble.

Il résulte de ce type de structure une valeur très voisine du paramètre a pour les mailles quadratiques des oxychlorures (Tableau 1).

III - AFFINEMENT DE LA STRUCTURE DE $DyOCl$ et $TbOCl$

Les paramètres de structure de la plupart des oxychlorures de terres rares sont donnés par TEMPLETON et DAUBEN. Le manque de données pour les paramètres atomiques de $DyOCl$ et $TbOCl$, nécessaires pour des calculs ultérieurs, nous ont conduit à affiner leur structure. Cela a été réalisé à partir de diffractogrammes de poudre effectués à la longueur d'onde $\lambda_{FeK\alpha_1} = 1,93597 \text{ \AA}$ à l'aide d'un goniomètre à monochromateur. Pour le calcul des intensités, nous avons introduit la correction de dispersion anormale, significative dans le cas des terres rares, dans le facteur de diffusion sous la forme :

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

f_o = facteur de diffusion atomique fonction de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$

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

Tableau 1

PARAMETRES DE MAILLE D'OXYHALOGENURES

| | a | c |
|---------|-------|-------|
| La OCl | 4,119 | 6,883 |
| Pr OCl | 4,051 | 6,810 |
| Nd OCl | 4,018 | 6,782 |
| Sm OCl | 3,982 | 6,721 |
| Eu OCl | 3,965 | 6,695 |
| Gd OCl | 3,950 | 6,672 |
| Tb OCl | 3,927 | 6,645 |
| Dy OCl | 3,911 | 6,620 |
| Ho OCl | 3,893 | 6,602 |
| Er OCl | 3,88 | 6,58 |
| Bi O Cl | 3,891 | 7,369 |
| Bi O Br | 3,916 | 8,077 |
| Bi O I | 3,985 | 9,129 |

Les calculs correspondants ont été effectués, à l'aide du programme AFI, sur l'ordinateur du laboratoire.

L'ensemble des résultats concernant les paramètres de structure de DyOC1 et TbOC1 sont consignés dans le *Tableau suivant* :

| | a | c | z_{Cl} | z_{TR} | $R = \frac{\sum I_o - I_c }{\sum I_o}$ |
|-------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|---|
| DyOC1 | $3,920 \pm 0,002 \text{ \AA}$ | $6,602 \pm 0,002 \text{ \AA}$ | $0,629 \pm 0,004$ | $0,168 \pm 0,001$ | 7,5% |
| TbOC1 | $3,921 \pm 0,002 \text{ \AA}$ | $6,628 \pm 0,002 \text{ \AA}$ | $0,63 \pm 0,01$ | $0,166 \pm 0,003$ | 8,1% |

La *figure 2* montre la diagramme de diffraction de DyOC1 et le *Tableau 2* en donne le dépouillement.

IV - MESURES MAGNETIQUES

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

La première est la méthode d'extraction axiale de P. WEISS.

L'échantillon est placé dans un cryostat qui permet d'obtenir directement trois températures fixes, très stables :

- hélium liquide : 4,2K
- hydrogène liquide : 20,4K
- azote liquide : 77K

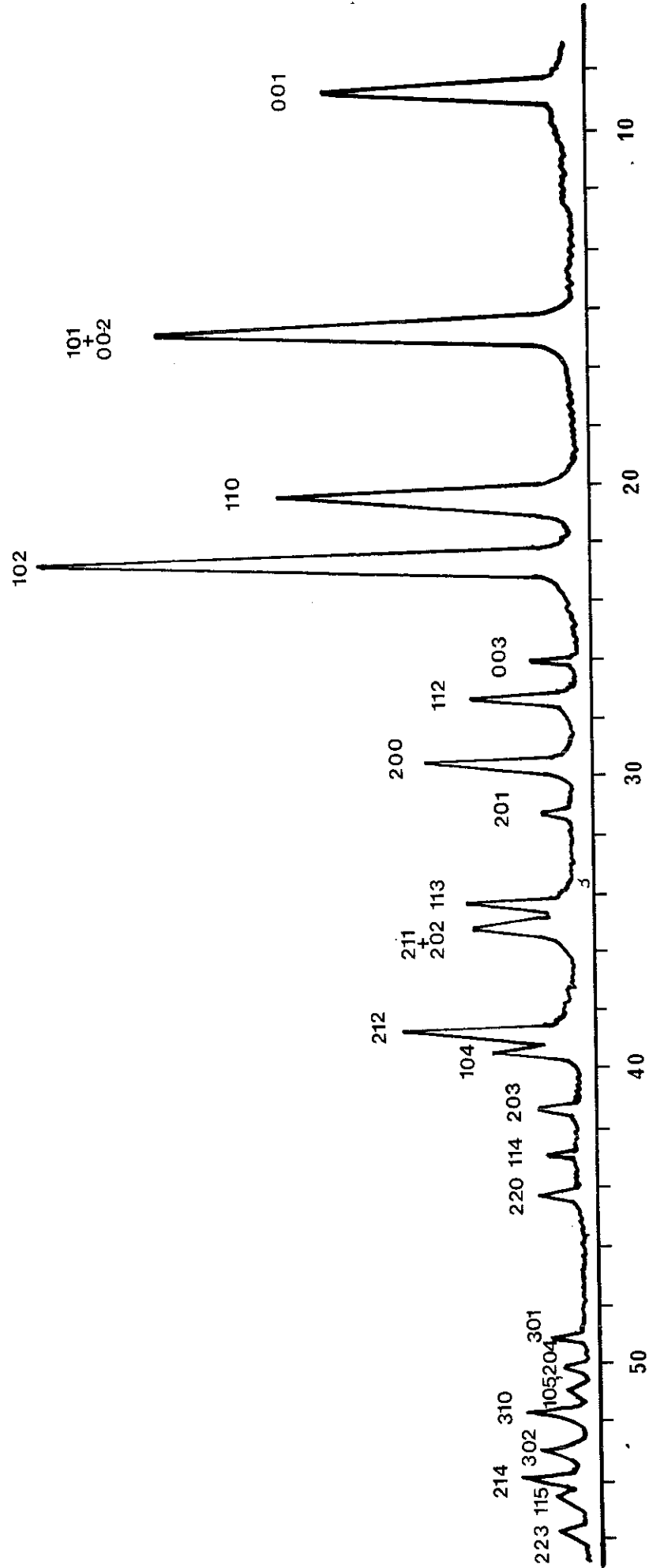
| h k l | $10^6 \sin^2 \theta_{\text{obs}}$ | $10^6 \sin^2 \theta_{\text{cal}}$ | I_{obs} (corrigé du I_p) |
|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 0 0 1 | 21543 | 21495 | 5.5 |
| 1 0 1 | 83 753 | 82971 | 34.0 |
| 0 0 2 | 86215 | 85980 | 4.0 |
| 1 1 0 | 122989 | 122951 | 38.6 |
| 1 0 2 | 147567 | 147456 | 86.5 |
| 0 0 3 | 193684 | 193457 | 8.9 |
| 1 1 2 | 209222 | 208931 | 23.7 |
| 2 0 0 | 246080 | 245901 | 45.0 |
| 2 0 1 | 267888 | 267396 | 9.1 |
| 1 1 3 | 316587 | 316408 | 43.2 |
| 2 1 1 | 328990 | 328872 | } 55.5 |
| 2 0 2 | 331863 | 331881 | |
| 2 1 2 | 393485 | 393357 | 100.0 |
| 1 0 4 | 405282 | 405399 | 42.0 |
| 2 0 3 | 439412 | 439358 | 23.2 |
| 1 1 4 | 466863 | 466874 | 27.4 |
| 2 2 0 | 492000 | 491603 | 30.8 |
| 3 0 1 | 574768 | 574773 | 21.3 |
| 2 0 4 | 589830 | 589825 | 11.0 |
| 1 0 5 | 598829 | 598856 | 15.9 |
| 3 1 0 | 614515 | 614753 | 38.8 |
| 3 0 2 | 639076 | 639259 | 36.2 |
| 2 1 4 | 651185 | 651300 | 49.8 |
| 1 1 5 | 660306 | 660331 | 16.2 |
| 2 2 3 | 685200 | 685259 | 15.7 |
| 3 1 2 | 700574 | 700734 | 19.1 |

TAB LEAU 2

Dépouillement d'un diffractogramme de DyOCl

$$\lambda \text{FeK}\alpha_1 = 1,93597 \text{ \AA}$$

DIFFRACTOGRAMME DE DyOCl

 $\lambda \text{ Fe K}\alpha_1$ 

Les températures intermédiaires sont obtenues par équilibre entre les calories apportées par un enroulement chauffant et les frigories fournies par le bain cryogénique. Ce dispositif de régulation permet l'obtention des températures comprises entre 4,2K et 300K. Pour descendre plus bas que la température de l'hélium liquide, il suffit d'abaisser la pression de vapeur du liquide : le pompage cryogénique sur l'hélium liquide permet d'atteindre 1,6K.

Le porte-échantillon contenant la substance magnétique est fixé au bout de la tige d'extraction que l'on introduit dans le cryostat. L'ensemble cryostat-tige d'extraction est placé dans l'entrefer d'un électro-aimant délivrant un champ pouvant atteindre 20 kOe. Pour une température et un champ donnés, on arrache l'échantillon et on mesure la variation d'induction résultante dans une bobine fixe placée dans l'entrefer. La force électromotrice produite provoque la déviation d'un galvanomètre balistique proportionnelle au moment magnétique de l'échantillon.

L'extraction est réalisée axialement, à travers des pièces polaires percées, afin de rendre très faibles les corrections dues aux images magnétiques. L'aimantation en u.e.m. pour un gramme de substance est donnée par :

$$\sigma \text{ u.e.m / g} = \frac{K}{m} \cdot \delta (1+\epsilon) \frac{I'}{\delta'}$$

K = constante de l'appareil

δ = déviation en mm lue lors de l'extraction

ϵ = correction d'images magnétiques (6% au maximum)

$\frac{I'}{\delta'}$ = I' est le courant en mA dans le primaire d'une mutuelle servant à l'étalonnage. La coupure de I' entraîne une déviation δ' en mm du spot du galvanomètre.

La méthode d'extraction décrite permet de tracer la courbe de l'aimantation spécifique d'une substance en fonction du champ, pour une température donnée.

La seconde méthode (statique) utilise une balance de translation mise au point par G. QUEZEL. Dans ce dispositif, l'échantillon, plongé dans un champ magnétique inhomogène, est solidaire d'une tige en matériau non magnétique suspendue par cinq fils.

La force F exercée par le gradient de champ sur l'échantillon, parallèle à la tige horizontale, est compensée par la force due à l'action d'un courant i . Ce courant de compensation est ajusté de façon que l'équipage mobile garde toujours la même position. On a sensiblement $F = ki$ et comme d'autre part F est directement proportionnel à χ le courant de compensation i est proportionnel à χ . Le dispositif permettant d'obtenir des températures de 1,6K à 300K est sensiblement le même que celui utilisé dans la méthode d'extraction.

La balance de translation a été utilisée pour $TbOCl$ et $HoOCl$ alors que la méthode d'extraction axiale a été appliquée à tous les oxychlorures $TOCl$, $T = Nd$ à Er . Nous allons examiner séparément les résultats obtenus pour chacun de ces composés.

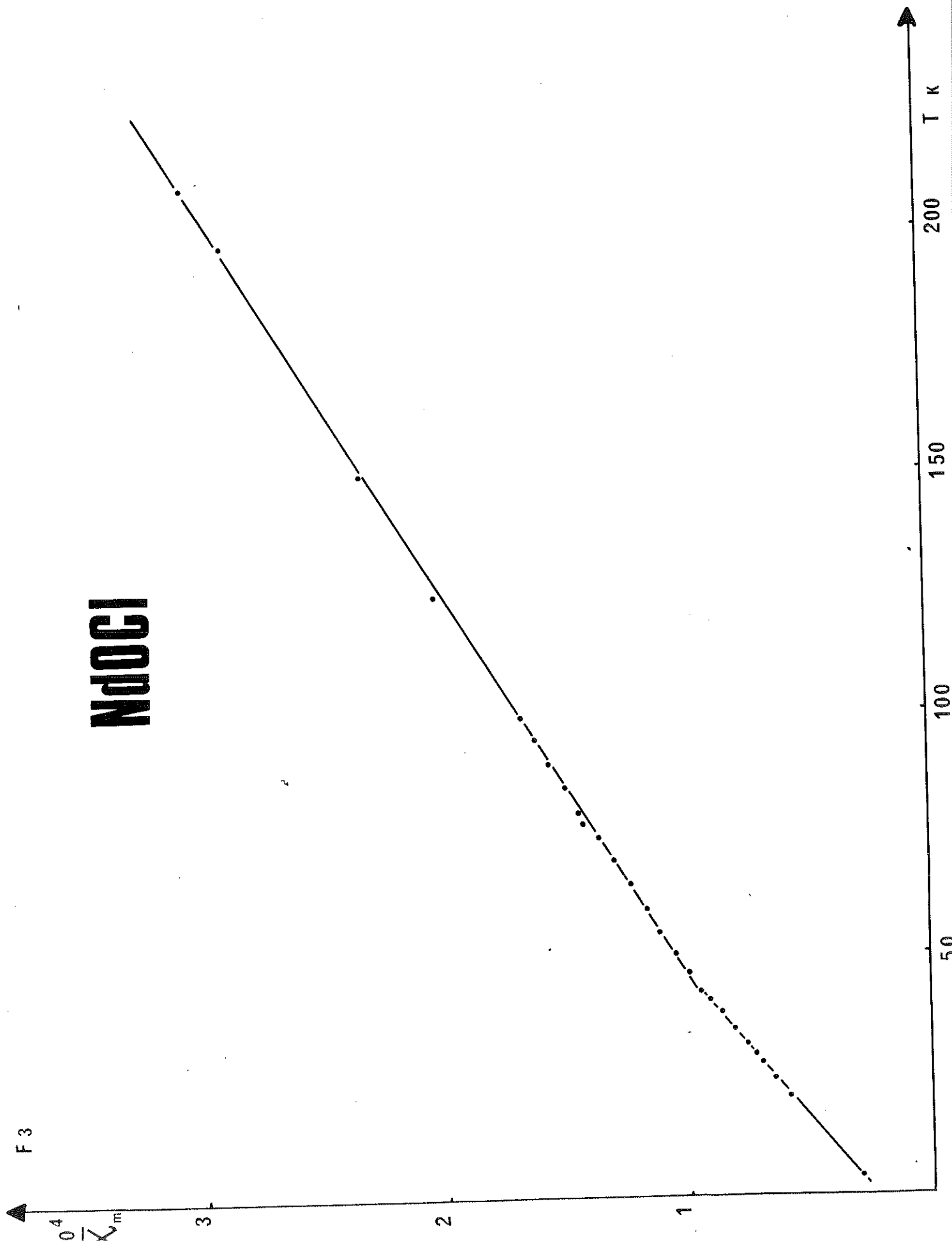
NdOCl

La courbe $1/\chi_m(T)$ de l'oxychlorure de néodyme $NdOCl$ ne révèle aucun ordre magnétique pour des températures comprises entre l'ambiante et 4,2K (figure 3). Entre 293K et 45K, la courbe $1/\chi_m(T)$ suit une loi de Curie-Weiss avec une température paramagnétique $\theta_p = -35K$ et une constante de Curie molaire $C_M = 1,56$ correspondant à un moment $\mu = 3,54 \mu_B$. La constante de Curie molaire théorique est :

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

$$\begin{aligned} \mu_B &= \frac{e\hbar}{2mc} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ cgs magnéton de Bohr} \\ N &= 6,02 \cdot 10^{23} \text{ nombre d'Avogadro} \\ k_B &= 1,38 \cdot 10^{-16} \text{ constante de Boltzmann} \end{aligned}$$

NaOCl



$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad \text{facteur de multiplicité de Landé.}$$

Pour l'ion libre Nd^{3+} on a :

$$L = 6 ; S = 3/2 ; J = 9/2 ; g_J = 8/11,$$

ce qui donne :

$$C_{M \text{ th.}} = 1,63$$

$$\mu_{\text{th.}} = 3,61 \mu_B$$

Dans le domaine de température considéré, le moment magnétique observé est très voisin du moment théorique de l'ion libre Nd^{3+} .

Pour les températures comprises entre 45K et 4,2K, la courbe $1/\chi_m(T)$ présente une augmentation de pente correspondant à une réduction de moment.

GdOCl

Pour des températures comprises entre 290K et 70K, la courbe $1/\chi_m(T)$ est une droite de Curie-Weiss caractérisée par une constante de Curie molaire $C_M = 6,24$, un moment magnétique observé $\mu = 7,07 \mu_B$ et une température paramagnétique $\Theta_p = +3K$. De $T = 70K$ à $T = 1,6K$, cette courbe tourne sa concavité vers l'axe des ordonnées (figure 4).

Pour l'ion Gd^{3+} caractérisé par les nombres quantiques $L = 0$, $S = 7/2$, $J = 7/2$, on a $g_J = 2$, $C_M = 7,88$ et $\mu_{\text{th.}} = 7,94 \mu_B$. La valeur du moment trouvée pour des températures comprises entre 70K et 290K est plus faible que celle de l'ion libre Gd^{3+} . Néanmoins dans l'intervalle de température $(1,6K - 4,2K)$, la courbe $1/\chi_m(T)$ est presque parfaitement linéaire et si on la considère comme une droite

GdOCl

F 4

$10^3 \chi_m$

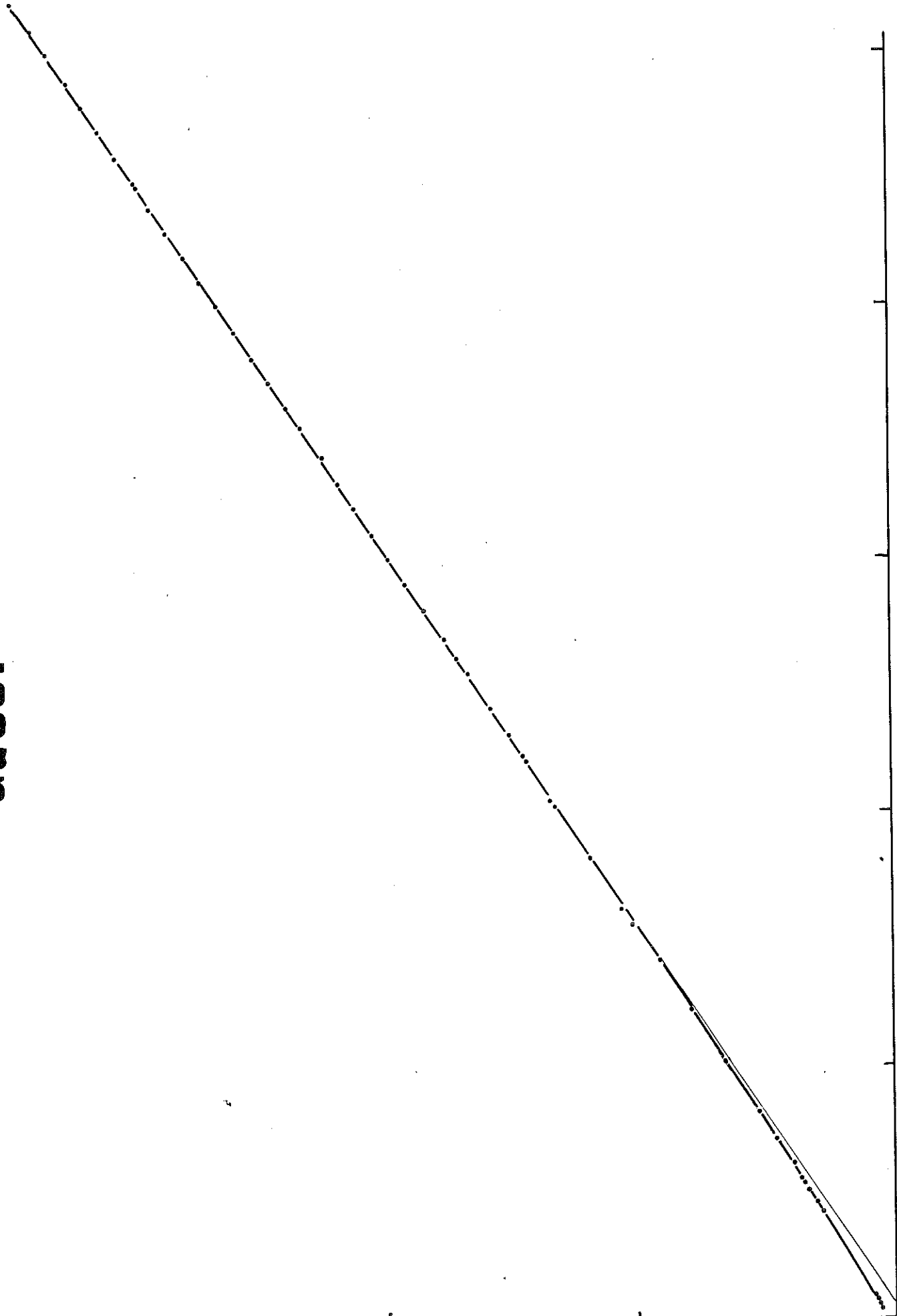
T (K)

200

150

100

50



de Curie-Weiss, sa pente nous donne $C_M = 7,9$ d'où $\mu = 7,95 \mu_B$ et son intersection avec l'axe des T donne une température paramagnétique $\theta'_p = -3,5K$.

TbOCl

L'allure de la courbe $1/\chi_M(T)$, où χ_M est rapporté à une mole, montre l'apparition d'un ordre antiferromagnétique au dessous de la température de Néel $T_N = 4K$. De cette dernière température à $T = 10K$, $1/\chi_M(T)$ varie assez peu, puis de $T = 10K$ à l'ambiante $1/\chi_M(T)$ est une droite de Curie-Weiss caractérisée par une température paramagnétique $\theta_p = -15K$. La constante de Curie molaire observée $C_M = 12,05$ et le moment qui s'en déduit $\mu = 9,84 \mu_B$ concordent assez bien avec les valeurs correspondant à l'ion libre Tb^{3+} , $C_M = 11,82$ et $\mu_{th.} = 9,7 \mu_B$. De $T = 3K$ à $T = 2K$, la valeur de $1/\chi_M$ est pratiquement constante (figure 5)

DyOCl

DyOCl a un comportement antiferromagnétique au dessous de la température de Néel $T_N = 9K$. Entre le point de Néel et $T = 20K$, la courbe $1/\chi_m(T)$ est une droite de Curie-Weiss avec une température paramagnétique $\theta_{p1} = -24K$; de $T = 20K$ à $T = 25K$, la courbe $1/\chi_m(T)$ est pratiquement constante puis, au delà de $T = 25K$, elle suit de nouveau une loi de Curie-Weiss avec une température paramagnétique $\theta_{p2} = -13K$. La constante de Curie molaire relative au domaine de température $T > 25K$ est $C_M = 13,95$ et correspond à un moment magnétique observé $\mu = 10,5 \mu_B$. Ces valeurs sont voisines des valeurs théoriques relatives à l'ion libre Dy^{3+} , soit $C_M = 14,15$ et $\mu_{th.} = 10,6 \mu_B$. (figure 6)

HoOCl

La courbe $1/\chi_m(T)$ de HoOCl suit une loi de Curie-Weiss, caractérisée par $C_M = 10,7$ et $\theta_p = -12K$ dans l'intervalle de températures $50 - 290K$: le moment observé est donc $\mu_{obs} = 9,5 \mu_B$. De $50 K$ à $2,3K$, on observe encore une loi de

F5

$1/\chi_M$

ThOCl

15

10

5

0

$T_N = 4\text{ K}$

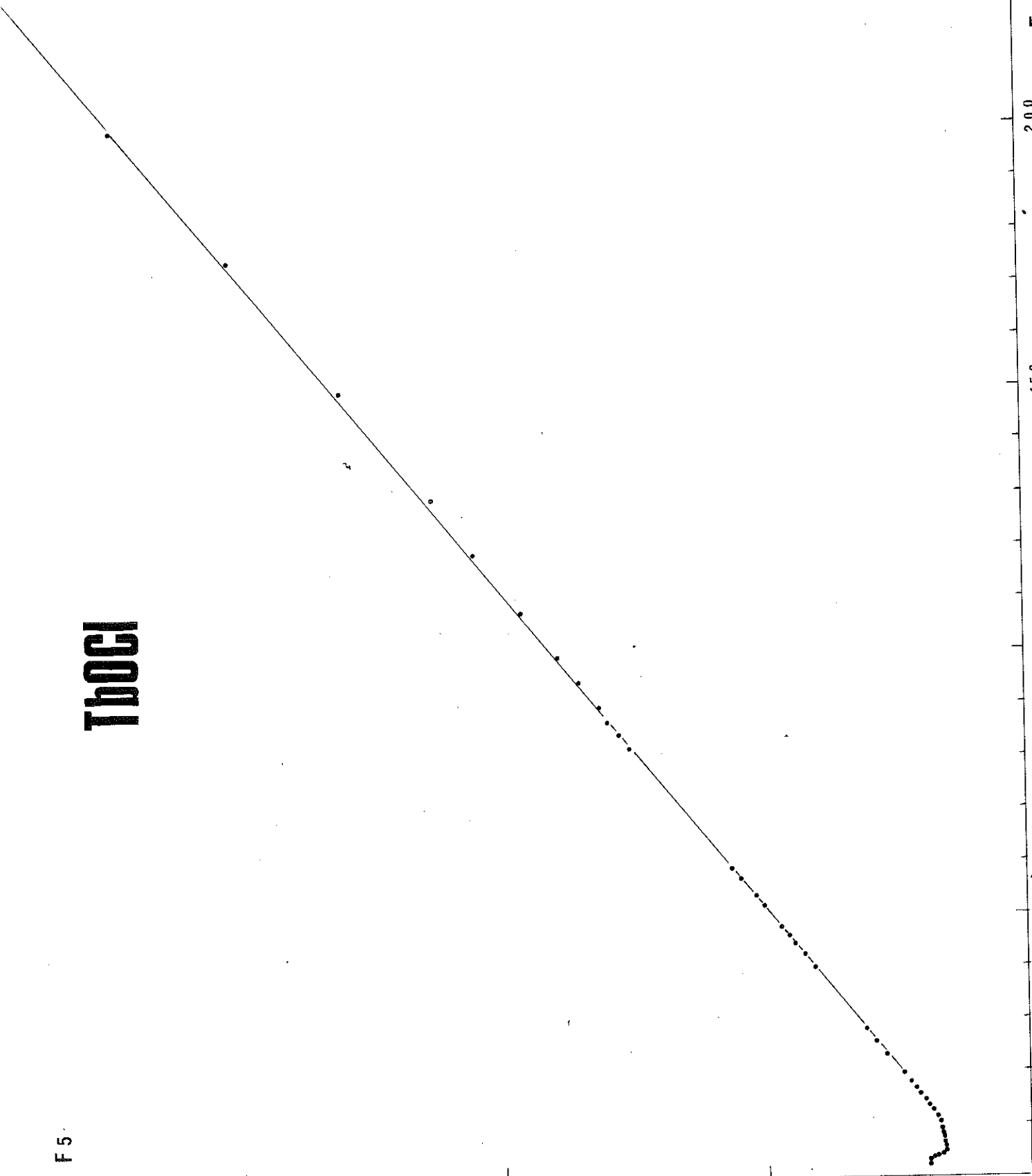
50

100

150

200

T



DyOCI

F 6

$1/x_m$

1000

2000

1000

0

50

100

150

200

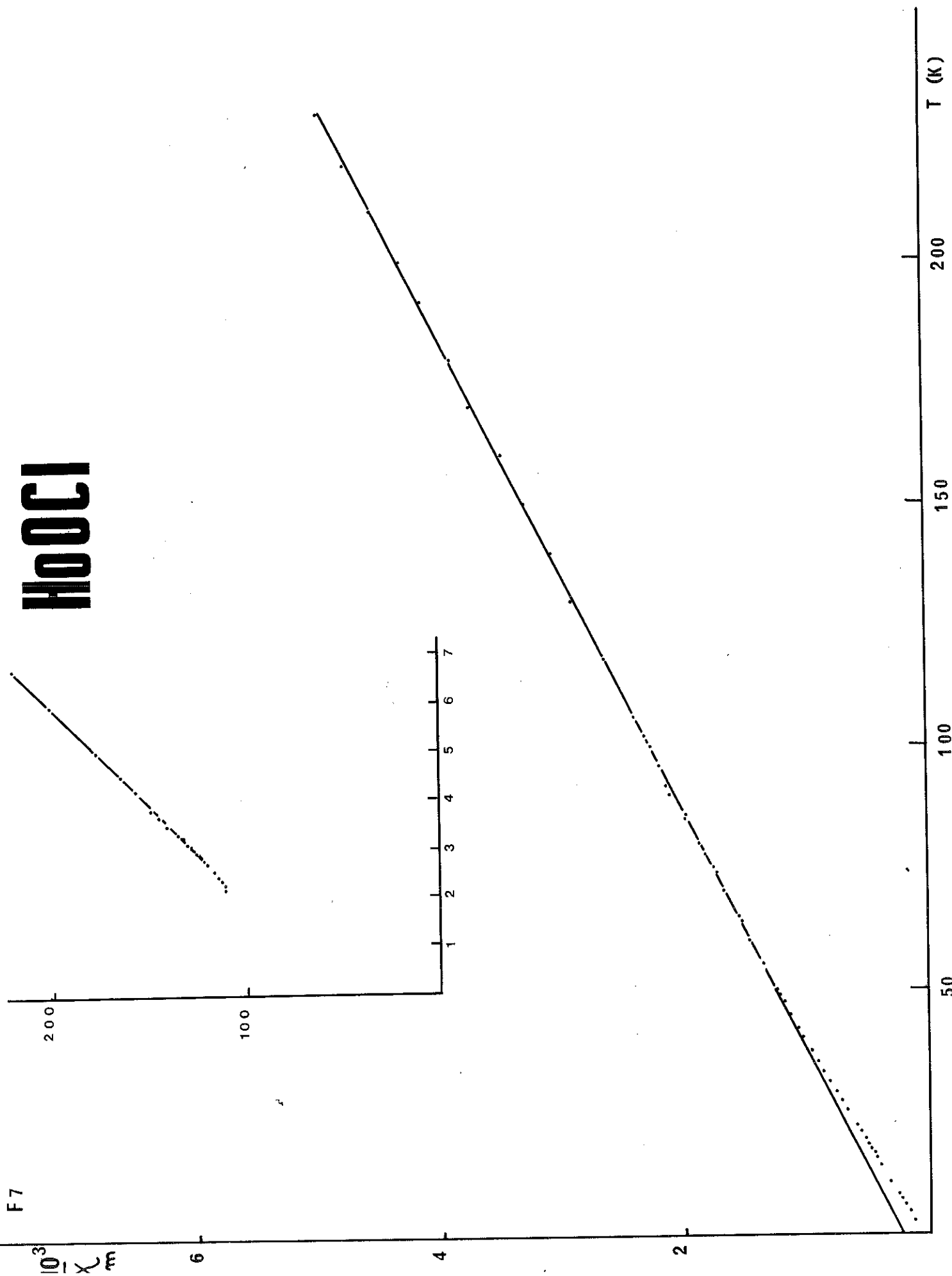
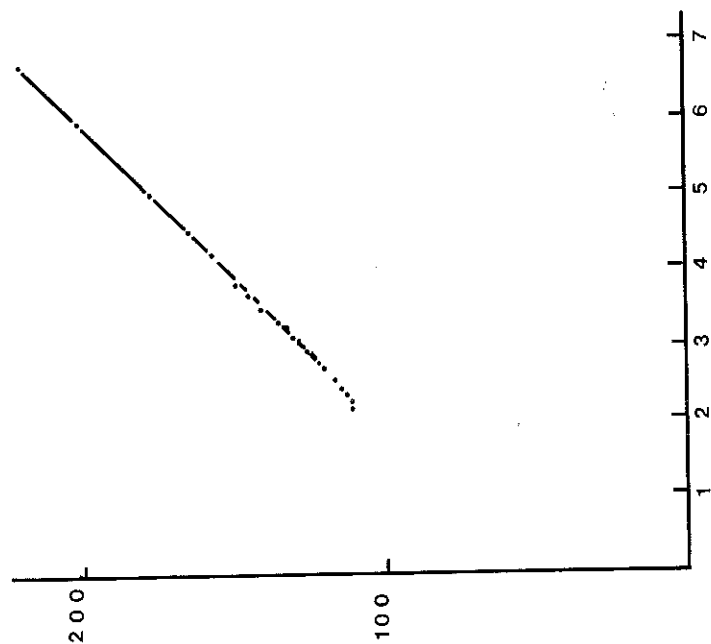
250

300

350

400

HOOCI



Curie-Weiss, mais elle correspond à un moment $\mu_{\text{obs.}} = 8,3 \mu_B$. Entre 2,3K et 2,1K, l'inverse de la susceptibilité est constante : cela pourrait indiquer l'apparition d'un ordre antiferromagnétique. Aucun des moments observés ne correspond bien au moment théorique de $10,6 \mu_B$ porté par l'ion libre Ho^{3+} (figure 7)

ErOCl

La courbe $1/\chi_m(T)$ de ErOCl peut se décomposer en trois parties. Pour des températures supérieures à 20K, c'est une droite de Curie-Weiss dont la pente conduit à une constante de Curie molaire $C_M = 11,35$, alors que $C_{M \text{ th.}} = 11,48$ pour l'ion Er^{3+} , d'où $\mu_{\text{obs.}} = 9,5 \mu_B$, valeur voisine du moment théorique de l'ion Er^{3+} $\mu_{\text{th.}} = 9,6 \mu_B$. De $T = 4\text{K}$ à $T = 20\text{K}$, $1/\chi_m(T)$ est encore une droite, mais sa pente correspond à une constante de Curie molaire $C'_M = 7,1$ et donc à un moment de $\mu = 7,5 \mu_B$. De 4K à 1,6K, $1/\chi_m(T)$ varie peu (figure 8).

V - PROPRIETES MAGNETIQUES DANS LE DOMAINE ORDONNE

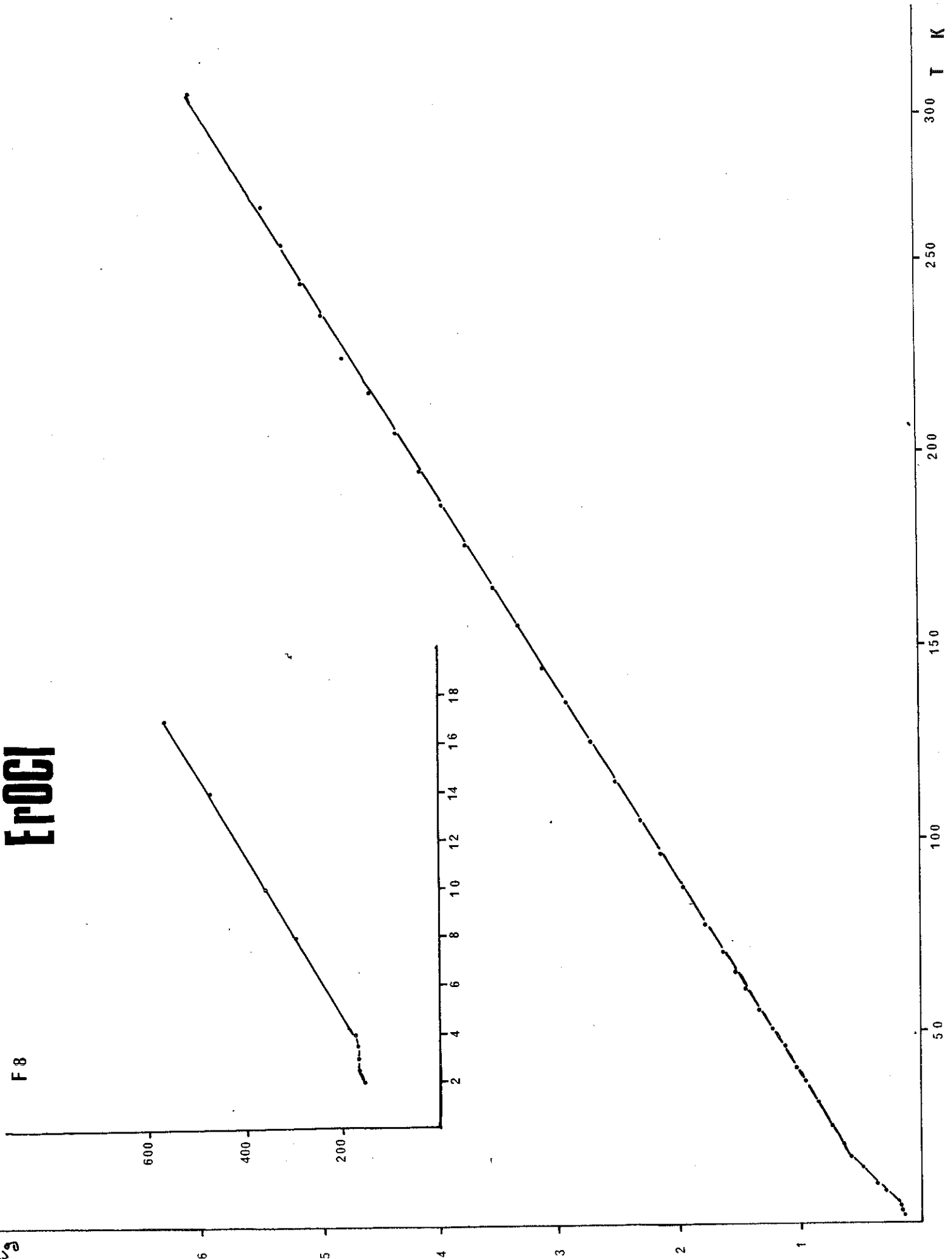
Les mesures de susceptibilités magnétiques précédentes montrent l'existence d'un ordre antiferromagnétique dans deux oxychlorures, DyOCl et TbOCl. Les structures magnétiques établies par diffraction neutronique ont confirmé l'existence de cet ordre. Au dessous des températures de Néel, la susceptibilité dépend du champ appliqué d'une façon différente pour DyOCl et TbOCl.

Nous donnerons un aperçu rapide des mécanismes d'interactions magnétiques en nous fondant sur la théorie de la décomposition en deux sous-réseaux. Néanmoins, les mesures étant faites sur des échantillons polycristallins, nous observons des effets de moyenne : les valeurs numériques des coefficients d'interaction que nous donnons ne seront donc que des ordres de grandeur.

ErOCl

F 8

χ_g



1-1 - Aimantation de DyOCl

Au dessous de la température de Néel $T_N = 9K$, le comportement de DyOCl est caractéristique d'un métamagnétique : les courbes $\sigma(H)$ sont linéaires jusqu'à un champ-seuil H_S au delà duquel elles croissent très rapidement (*figure 9*). Les mesures d'aimantation effectuées précédemment étaient réalisées jusqu'à des champs de l'ordre de 20 kOe. Afin de pouvoir déceler des effets de saturation, nous avons utilisé un montage à bobine sans fer pouvant atteindre 82 kOe réalisé par PICOCHÉ.

Nous avons tracé la courbe $\sigma(H)$ en champ montant et en champ descendant à la température de l'hélium liquide $T = 4,2K$. Le champ-seuil observé est $H_S = 14$ kOe. De H_S à $H = 35$ kOe, l'aimantation croît rapidement puis au delà de 35 kOe, elle tend à se saturer. Pour $H = 82$ kOe, on a $\sigma = 173$ uem/g, alors que la valeur théorique de la saturation est $\sigma_S = 262$ uem/g au zéro absolu. En champ descendant, la courbe obtenue ne coïncide pas avec la précédente : il y a hystérésis (*figure 10*).

Le comportement observé de l'aimantation en fonction du champ correspond bien à la théorie de NEEL ⁽⁸⁾. Nous nous contenterons d'une description qualitative, des calculs précis ne pouvant être réalisés qu'à partir de monocristaux. Nous sommes dans le cas d'un antiferromagnétique uniaxe décomposé en deux sous-réseaux : tant que le champ appliqué est inférieur au champ-seuil $H_S = 14$ kOe, la configuration antiferromagnétique est la plus stable, au delà de H_S , c'est une configuration oblique qui est plus stable. Le champ continuant à croître, la structure oblique disparaît progressivement au profit de la structure ferromagnétique. Si ensuite on fait décroître le champ, il y a à nouveau passage à la structure oblique qui persiste à l'état métastable jusqu'à un autre champ-seuil $H'_S < H_S$ au delà duquel on retrouve la structure antiferromagnétique : il y a eu hystérésis.

1-2 - Aimantation de TbOCl

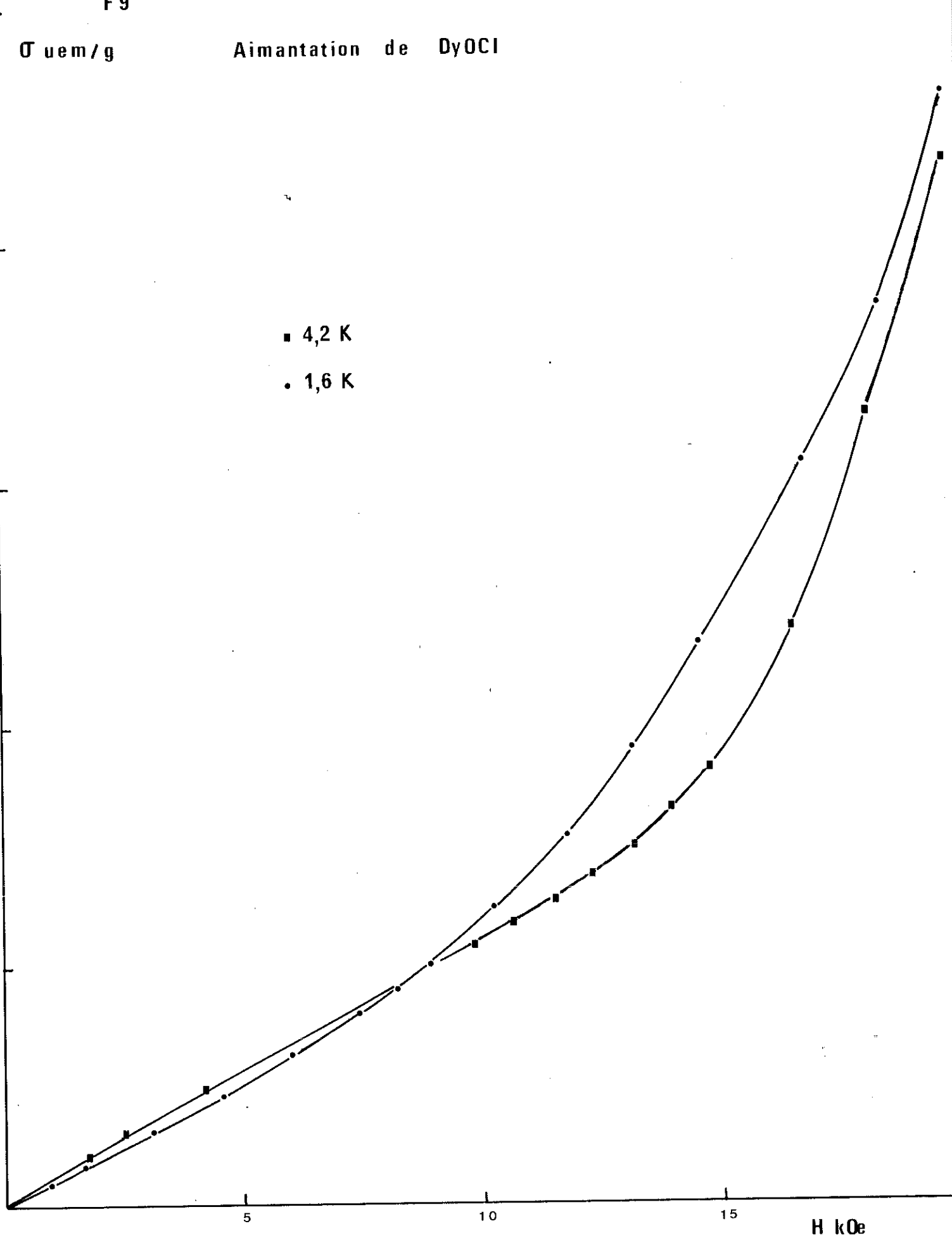
La température de Néel de l'oxychlorure de terbium est $T_N = 4K$. Nous avons

$\sigma_{\text{uem}}/\text{g}$ Aimantation de DyOCl

■ 4,2 K

• 1,6 K

H kOe



F10

σ uem/g

COURBE D'AIMANTATION DE
DyOCl

T = 4,2 K

_200

_150

_100

_50

10

20

30

40

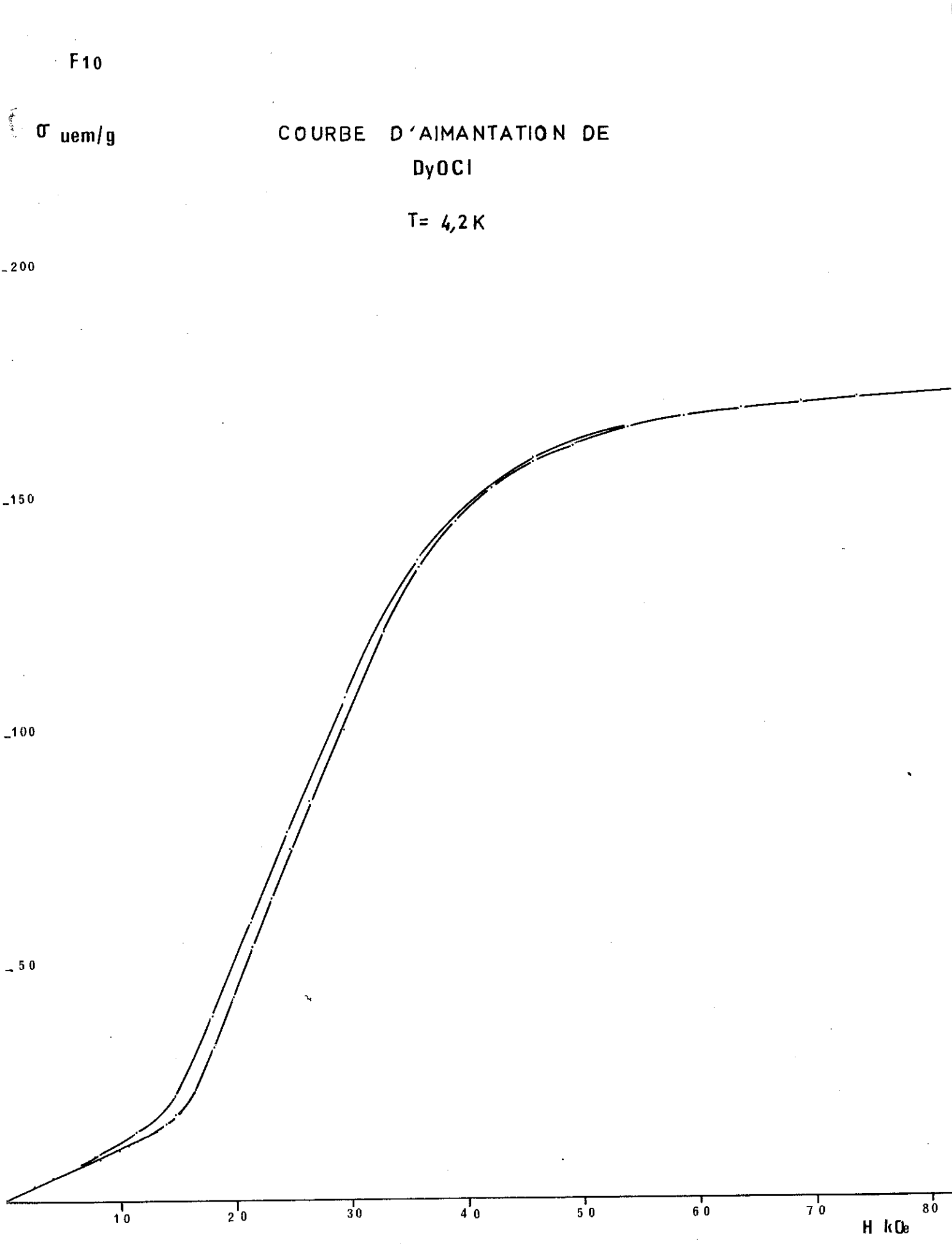
50

60

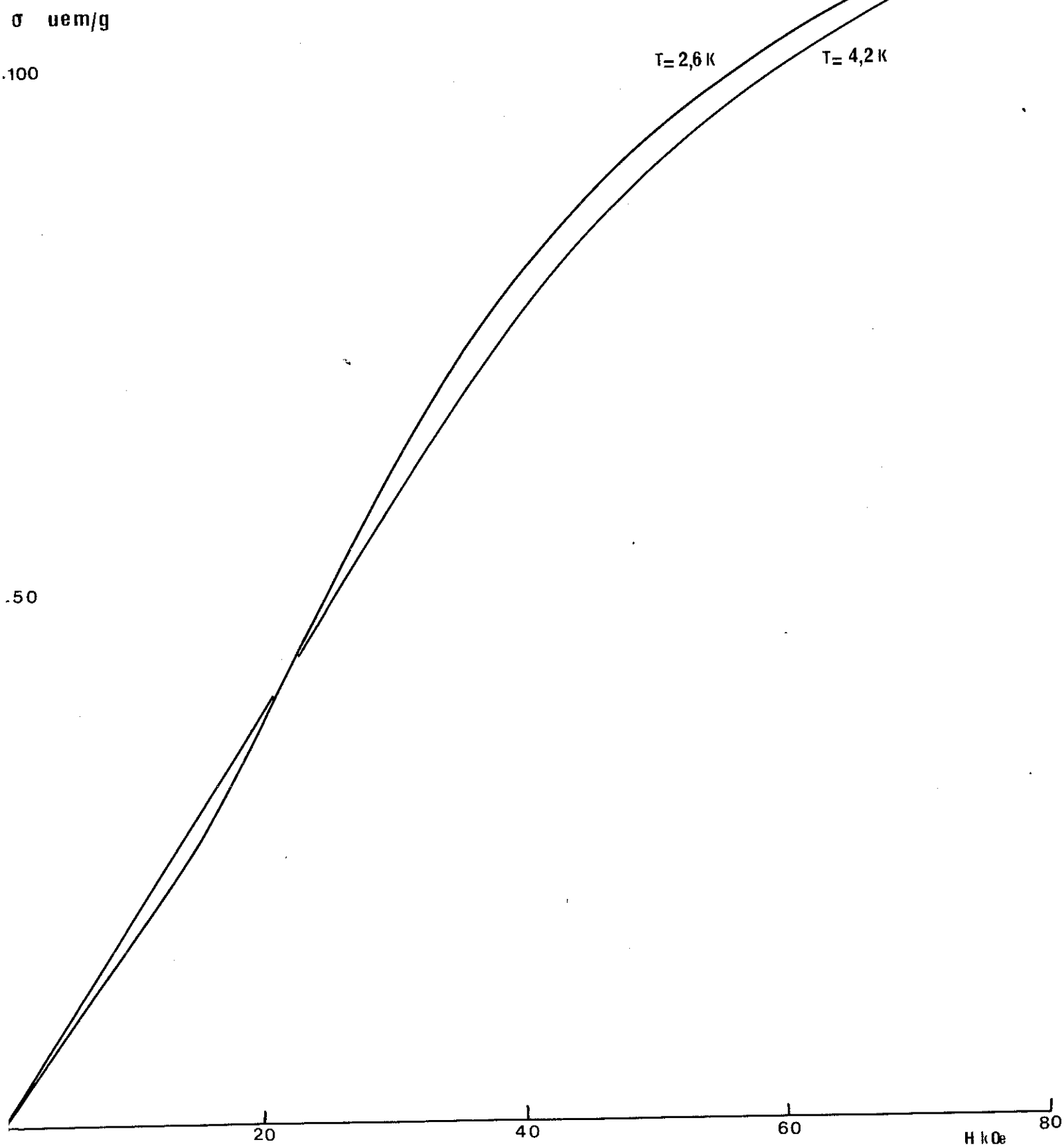
70

80

H kOe



AIMANTATION DE TbOCl



tracé la courbe $\sigma(H)$ dans le domaine ordonné à $T = 2,6K$ pour $H = 0$ à 82 kOe . En champ montant, l'aimantation de $TbOCl$ varie linéairement jusqu'à $H = 13 \text{ kOe}$: au delà, elle croît un peu plus rapidement. La courbe $\sigma(H)$ commence à s'incurver pour un champ voisin de 35 kOe . En champ descendant, on observe une courbe d'aimantation identique : il n'y a pas eu d'hystérésis.

La différence de comportement avec $DyOCl$ révélée ainsi par l'étude en champs forts se traduit par la faible variation de l'aimantation au voisinage du "champ-seuil" de 13 kOe et l'absence d'hystérésis.

Notons que pour $H = 82 \text{ kOe}$, on a $\sigma = 115 \text{ uem / g}$ alors que la valeur théorique de l'aimantation à saturation au zéro absolu est $\sigma_S = 233 \text{ uem/g}$.

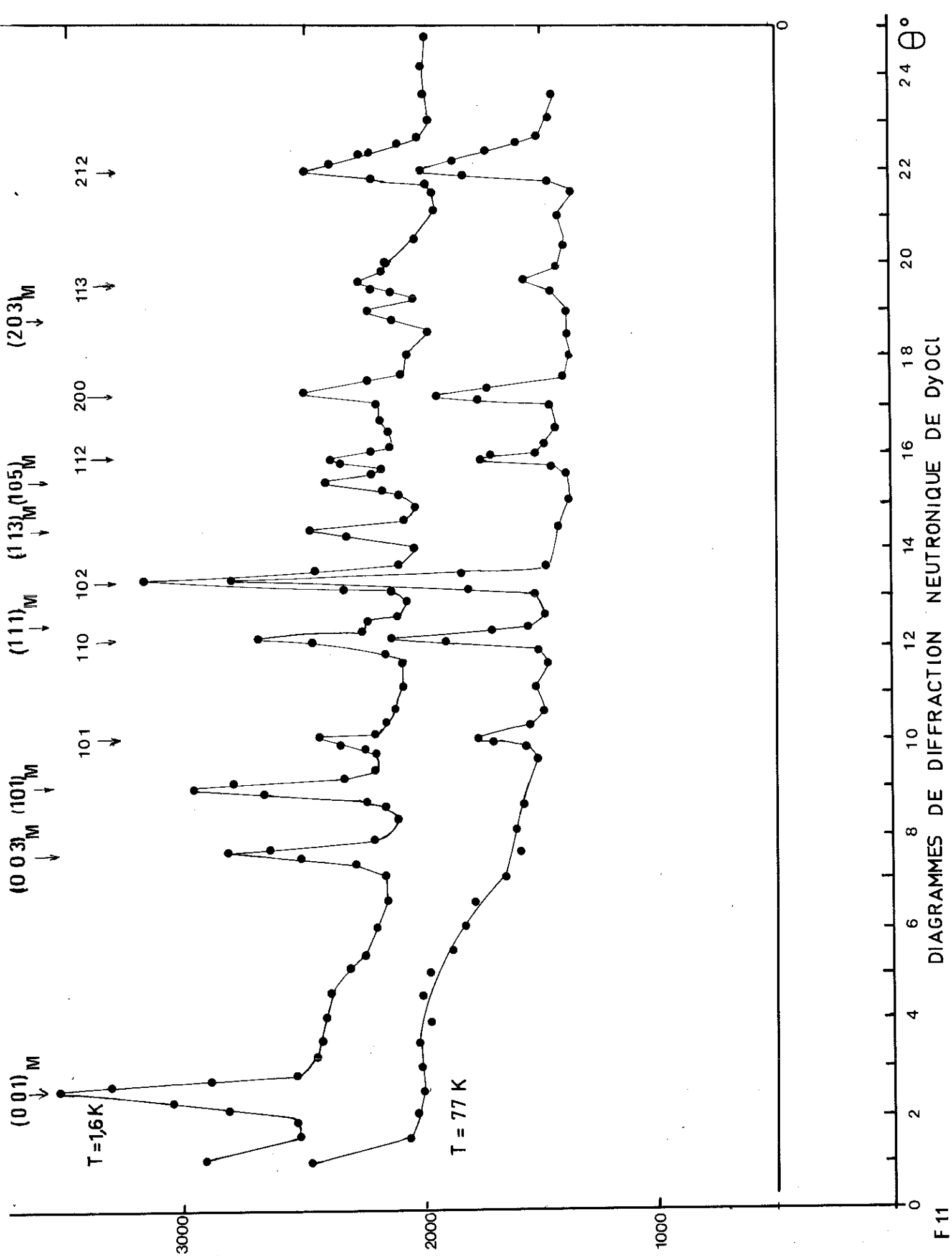
La figure 10 bis reproduit la courbe $\sigma(H)$ obtenue à $T = 2,6 \text{ K}$ ainsi que celle obtenue à $T = 4,2K$ dans le domaine paramagnétique.

2 - 1 - Structure magnétique en champ nul de $DyOCl$

La figure 11 montre les diagrammes de diffraction neutronique réalisés à deux températures différentes. A $T = 77K$, on est dans le domaine paramagnétique et les raies nucléaires observées confirment bien la structure déduite de l'étude aux rayons X (tableau 3). A la température de l'hélium pompé, $T \approx 1,6K$, on observe des raies de surstructure magnétique indexables dans une maille quadratique doublée suivant l'axe $\vec{c}$. Ces nouvelles raies sont donc caractérisées par un vecteur de propagation unique $\vec{k} = (0,0,1/2)$.

a) Théorie macroscopique

Nous utilisons la méthode macroscopique proposée par E.F. BERTAUT⁽⁶⁾ qui permet d'associer tous les modes magnétiques correspondant à chaque représentation irréductible du groupe cristallographique, pour un vecteur de propagation $\vec{k}$



donné. Dans l'hypothèse d'une approximation d'ordre deux pour l'hamiltonien de spins, les modes appartenant à des représentations irréductibles différentes ne peuvent être couplés.

Choisissons comme éléments générateurs du groupe d'espace $D_{4h}^7 - P4/nmm$ (figure 12)

- l'axe quaternaire 4_z en $(0 \frac{1}{2} z)$
- l'axe hélicoïdal 2_x en $(x \frac{1}{4} 0)$
- le centre d'inversion $\bar{1}$ en $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} 0)$

Ce choix a été fait en prenant l'origine de la maille en $\bar{4}m2$ (1^{ère} description des tables internationales) ; dans cette description, les coordonnées des atomes de dysprosium sont $(0 \frac{1}{2} z)$ et $(\frac{1}{2} 0 \bar{z})$. Ecrivons les matrices représentatives, opérant dans l'espace euclidien tridimensionnel, des éléments générateurs. Par commodité d'écriture, nous utiliserons les symboles de Koster, soit :

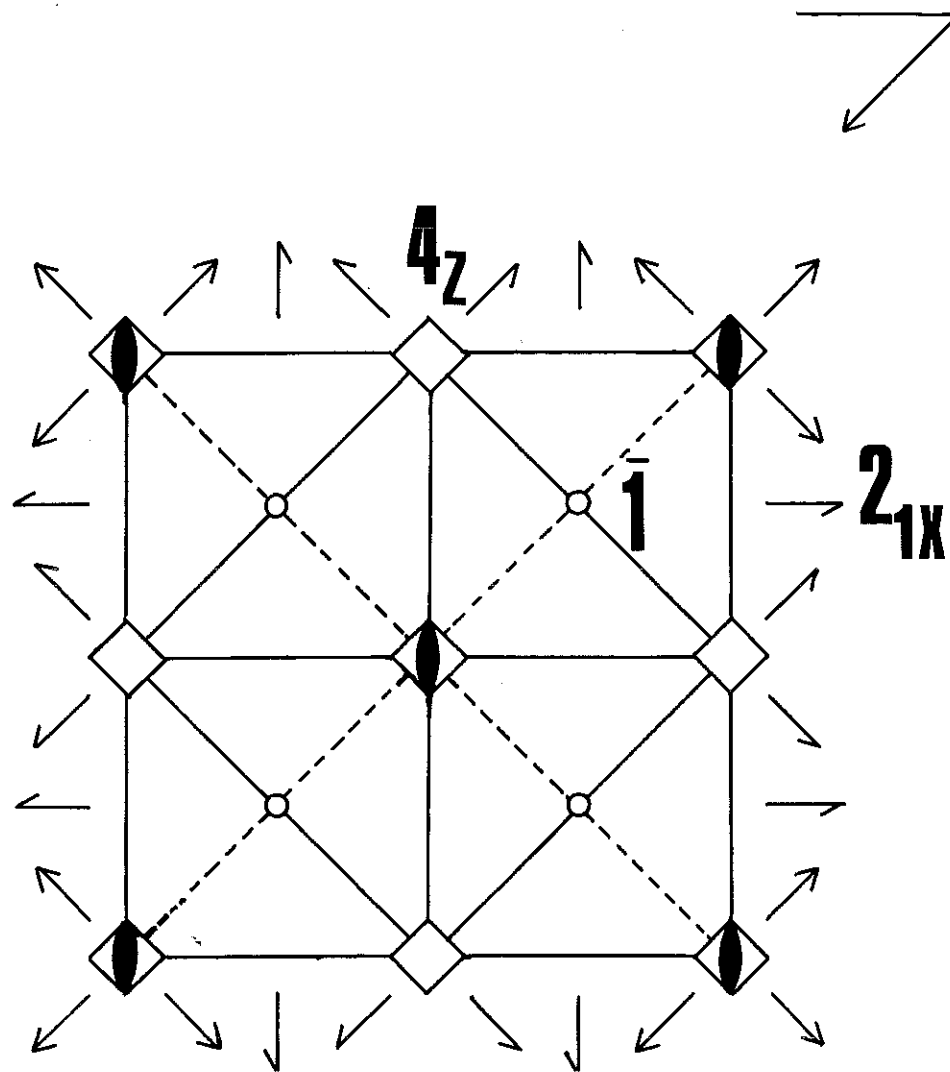
- axe quaternaire $C_4 = \{4_z | \tau\}$
- axe binaire $C_2 = \{2_x | \tau\}$
- centre d'inversion $I = \{\bar{1} | \tau\}$

avec

$$4_z = \begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} ; \quad 2_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} ; \quad \bar{1} = \mathbb{I}_3 \quad \text{et} \quad \tau = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Afin de trouver toutes les représentations irréductibles du groupe d'espace envisagé, on utilise la méthode d'OLBRYCHSKI (9) (10) qui exploite les relations entre générateurs du groupe du vecteur de propagation $\vec{k}$. Dans le cas présent ce vecteur $\vec{k} = (0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ (point Z appartenant à la première zone de Brillouin) possède la symétrie complète du groupe ponctuel $G_0 = 4/nmm$.

Elements generateurs du groupe
d'espace $P 4/nmm$



Donc le groupe d'espace du vecteur $\vec{k}$ est identique au groupe d'espace lui-même, soit $P 4/nmm$, et les générateurs à utiliser sont bien ceux décrits précédemment.

Les relations entre générateurs sont les suivantes :

$$C_4^4 = 1 ; C_2^2 = 1 ; I^2 = 1$$

$$(C_4 C_2)^2 = 1 ; C_4 I = I C_4 ; C_2 I = I C_2$$

Cet ensemble constitue la définition abstraite du groupe.

Les résultats sont groupés dans le tableau suivant :

| | C_4 | C_2 | I |
|------------------|---|---|--|
| A_{1g}, A_{1u} | 1 | 1 | ± 1 |
| A_{2g}, A_{2u} | 1 | -1 | ± 1 |
| B_{1g}, B_{1u} | -1 | 1 | ± 1 |
| B_{2g}, B_{2u} | -1 | -1 | ± 1 |
| E_g, E_u | $\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$ | $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$ | $\pm \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ |

L'étape suivante consiste à construire les matrices de transformation des spins qui engendrent une représentation, réductible en général, du groupe d'espace. Les vecteurs spins sont considérés comme des vecteurs axiaux et on a, en attribuant le numéro 1 à l'atome en $(0 \frac{1}{2} z)$ et le numéro 2 à l'atome en $(\frac{1}{2} 0 \bar{z})$:

$$\begin{array}{lll} C_4 S_{1x} = S_{1y} & C_4 S_{1y} = -S_{1x} & C_4 S_{1z} = S_{1z} \\ C_2 S_{1x} = S_{2x} & C_2 S_{1y} = -S_{2y} & C_2 S_{1z} = -S_{2z} \end{array}$$

$$I \vec{S}_1 = \vec{S}_2 \text{ etc...}$$

Les seize matrices de transformation des spins sont explicitées dans le Tableau 4. Les matrices de la représentation correspondante sont alors leurs transposées.

Notons que les vecteurs de base de cette représentation spin à six dimensions sont, dans l'ordre : $S_{1x}, S_{2x}, S_{1y}, S_{2y}, S_{1z}, S_{2z}$.

La représentation-spin, Γ_{SPIN}^6 , doit être réduite suivant les représentations irréductibles Γ_v du groupe $P4/nmm$ trouvées précédemment. On écrira :

$$\Gamma_{\text{SPIN}}^6 = \sum_v a_v \Gamma_v$$

avec
$$a_v = \frac{1}{g} \sum_{C \in G} \chi_S(C) \chi_{\Gamma_v}^*(C)$$

$g = 16$ est l'ordre du groupe G .

$\chi_{\Gamma}(C)$, $\chi_{\Gamma_v}(C)$ sont les caractères de l'opération C dans Γ_{SPIN}^6 et Γ_v .

On trouve alors :

$$\Gamma_{\text{SPIN}}^6 = A_{1u} + A_{2g} + E_g + E_u$$

Il ressort de ce résultat que les seuls modes magnétiques compatibles avec la symétrie cristalline seront des fonctions de base des représentations irréductibles A_{1u} , A_{2g} , E_g et E_u . Il reste par conséquent à trouver de telles fonctions

Tableau 4

Matrices de transformation des spins

| | | | |
|----------------------------|------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| e
 | 4
 | $4^2 = 2z$
 | 4^3
 |
| $2x$
 | $4\ 2x = 2d$
 | $4^2\ 2x = 2y$
 | $4^3\ 2x = 2'd$
 |
| $\bar{1}$
 | $\bar{4}$
 | $\bar{1}4^2 = \sigma_h$
 | $\bar{4}^3$
 |
| $\bar{1}2x = \sigma_v$
 | $\bar{1}4^2x = \sigma_d$
 | $\bar{1}4^2\ 2x = \sigma'_v$
 | $\bar{1}4^3\ 2x = \sigma'_d$
 |

de base ; pour cela on utilise la méthode de l'opérateur de projection résumée dans la relation :

$$M_{ij}^{(\nu)} = \sum_{C \in G} \Gamma_{ij}^{(\nu)}(C) \cdot C\psi \equiv O_p \cdot \psi$$

La sommation est effectuée sur tous les opérateurs du groupe G et les $\Gamma_{ij}^{(\nu)}(C)$ sont les éléments d'indice i et j des matrices C de la représentation irréductible Γ_ν ; ψ est une combinaison linéaire quelconque de vecteurs $S_{i\alpha}$ (i = 1, 2 et $\alpha = x, y, z$). Par exemple considérons la représentation irréductible A_{1u} . Prenons $\psi = S_{1x}$, alors $O_p \cdot S_{1x} = 0$; de même $O_p S_{2x} = 0$; $O_p S_{1y} = 0$ et $O_p S_{2y} = 0$. Si l'on prend $\psi = S_{1z}$ puis S_{2z} on aboutit à :

$$O_p S_{1z} = 8(S_{1z} - S_{2z}) \text{ et } O_p S_{2z} = 8(-S_{1z} + S_{2z}).$$

D'où on peut conclure qu'un vecteur de base pour la représentation unidimensionnelle A_{1u} est, à une constante près, $S_{1z} - S_{2z}$: son maximum est atteint lorsque $S_{1z} = -S_{2z}$, c'est-à-dire pour une configuration de spins antiferromagnétique + - - + (puisque $k = 0 \ 0 \ \frac{1}{2}$) suivant l'axe $\vec{c}$. Les résultats correspondant à toutes les représentations sont consignés dans le Tableau suivant :

| Représentations
irréductibles | Vecteurs de
base | Configuration antiferromagnétique
pour $\vec{k} = (0 \ 0 \ 1/2)$ |
|----------------------------------|--|---|
| A_{1u} | $S_{1z} - S_{2z}$ | + - - + |
| A_{2g} | $S_{1z} + S_{2z}$ | + + - - |
| E_g | $\begin{pmatrix} S_{1x} + S_{2y} \\ S_{1y} + S_{2x} \end{pmatrix}$ | + + - - |
| E_u | $\begin{pmatrix} S_{1x} - S_{2x} \\ S_{2y} - S_{1y} \end{pmatrix}$ | + - - + |

Nous sommes partis de la base $B = (S_{1x} \ S_{2x} \ S_{1y} \ S_{2y} \ S_{1z} \ S_{2z})$ et l'opérateur de projection nous en a fourni une nouvelle $B' = (S_{1x} + S_{2x} ; S_{1y} + S_{2y} ; S_{1x} - S_{2x} ; S_{1y} + S_{2y} ; S_{1z} + S_{2z} ; S_{1z} - S_{2z})$. La relation entre ces deux bases s'écrit $B = B'P$, où B et B' sont des matrices lignes et P la matrice de passage

$$P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{pmatrix}$$

Dans la nouvelle base, les matrices M' de la Γ_{SPIN}^6 prendront la forme diagonale par blocs. Elles se déduisent des matrices M de la première représentation par la relation

$$M' = P M P^{-1}$$

Nous pouvons donc prévoir quatre types de configurations magnétiques colinéaires possibles : deux suivant l'axe $\vec{c}$ et deux autres avec les spins dans le plan $(\vec{a}, \vec{b})$. Nous allons maintenant confronter ces résultats théoriques avec l'expérience.

b) Résultats

On peut dire quelques mots du diagramme de diffraction neutronique réalisé dans le domaine paramagnétique à $T = 77K$. Les observations, consignées dans le *Tableau 3*, nous redonnent assez correctement les paramètres de maille de DyOCl et nous conduisent à un résidu cristallographique assez bas. Les intensités nucléaires ont été calculées avec les paramètres atomiques obtenus aux rayons X. Nous avons utilisé la relation :

$$I = p F_N^2$$

où p est la multiplicité du plan réflecteur et $F_N(\vec{h}) = \sum_j b_j \exp 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j$ est le facteur de structure nucléaire. La longueur de Fermi^j du dysprosium est $b_{Dy} = 1,69 \cdot 10^{-12}$ cm.

Passons maintenant au diagramme de diffraction neutronique dans le domaine ordonné. L'existence de raies magnétiques du type 001 (001 et 003) exclut les deux modes correspondant aux spins suivant l'axe $\vec{c}$. En effet les intensités magnétiques s'écrivent :

$$I_M(\vec{h}) = p q^2 \vec{F}_M^2(\vec{h})$$

où p est la multiplicité du plan réflecteur

$q^2 = \sin^2 \alpha$, α = angle entre l'axe d'antiferromagnétisme et le vecteur diffusion $\vec{h}$
 $\vec{F}_M(\vec{h}) = \eta f(\vec{h}) \sum_j \vec{S}_j \exp 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j$ est le facteur de structure magnétique
 avec $\eta = e^2 \gamma / mc^2 = 0,27 \cdot 10^{-12}$ cm . μ_B^{-1} et $f(\vec{h})$ le facteur de forme magnétique de Dy^{3+} .

L'examen de cette formule montre que pour les raies 0 0 1 et une configuration de spin suivant $\vec{c}$, l'angle $\alpha = 0$, d'où $I_{001} = 0$. Il reste donc deux possibilités correspondant à des spins situés dans le plan de base (0 0 1).

La solution (+ - - +) correspondant à la représentation E_u est à rejeter. En effet les cotes des plans de dysprosium, dans la maille magnétique, sont très voisines des valeurs $z = \frac{1}{12}, \frac{5}{12}, \frac{7}{12}, \frac{11}{12}$, ce qui entraîne pour les raies 0 0 3 et 1 1 3 une valeur quasi nulle du facteur de structure magnétique. En utilisant le mode (+ + - -), on aboutit à un facteur de véracité :

$$R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} = 8,5 \% \quad (\text{Tableau 5})$$

On peut en conclure que la structure magnétique de $DyOCl$ est constituée d'une

Tableau 3

Dépouillement du diffractogramme neutronique de $DyOCl$ $T = 77K$ $\lambda_n = 1,154 \text{ \AA}$

| h k l | $I_{N\text{-calc.}}$ | $I_{N\text{-obs.}}$ (normalisées) |
|-------|----------------------|-----------------------------------|
| 1 0 1 | 17,78 | 17,73 |
| 1 1 0 | 67,81 | 66,34 |
| 1 0 2 | 184,03 | 169,91 |
| 1 1 2 | 69,30 | 75,45 |
| 2 0 0 | 160,69 | 157,48 |
| 1 1 3 | 72,59 | 81,77 |
| 2 1 2 | 343,69 | 347,19 |

$$R = \frac{|\sum I_{N-o} - \sum I_{N-c}|}{\sum I_{N-o}} = 2,87\%$$

 $a = 3,904 \pm 0,001 \text{ \AA}$ $c = 6,595 \pm 0,004 \text{ \AA}$

Tableau 5

Intensités magnétiques de $DyOCl$ $T = 1,6K$ $\lambda_n = 1,154 \text{ \AA}$

| h k l | $I_{\text{cal.}}$ | $I_{\text{obs.}}$ |
|-------|-------------------|-------------------|
| 0 0 1 | 32,27 | 34,25 |
| 0 0 3 | 116,96 | 121,70 |
| 1 0 1 | 181,73 | 193,40 |
| 1 1 1 | 51,55 | 51,70 |
| 1 1 3 | 231,75 | 196,00 |
| 1 0 5 | 218,77 | 236,00 |

$$R = \frac{|\sum I_o - \sum I_c|}{\sum I_o} = 8,5 \%$$

succession de plans perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$ suivant la séquence (+ + - -) :
ce mode appartient à la représentation irréductible E_g .

La valeur du moment porté par Dy^{3+} , obtenue à partir des intensités magnétiques observées, est $\mu = 3\mu_B$. Cette valeur anormalement faible est difficilement explicable. En effet en utilisant la technique de l'effet Mössbauer (voir ci-dessous) on trouve pratiquement la valeur du moment à saturation théorique

$$\mu_{th} = g_J J \mu_B = 10 \mu_B$$

Remarque

Le facteur de forme de Dy^{3+} a été calculé à l'aide de la formule de TRAMMELL (7) :

$$f(\vec{h}) = \frac{\vec{L} \cdot \vec{J} \langle g_o - \frac{1}{2}g_2 \rangle + 2 \vec{S} \cdot \vec{J} \langle j_o \rangle}{\vec{L} \cdot \vec{J} + 2 \vec{S} \cdot \vec{J}}$$

Les fonctions $\langle g_o - \frac{1}{2}g_2 \rangle$ et $\langle j_o \rangle$ qui dépendent de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ ont été tabulées par BLUME-FREEMAN-WATSON (11).

c) Etude de $DyOCl$ par effet Mössbauer

Nous avons utilisé la technique de l'effet Mössbauer afin d'avoir des renseignements précis sur la valeur du moment magnétique porté par le dysprosium dans le composé $DyOCl$. Les expériences ont été réalisées et dépouillées au laboratoire de Diffraction Neutronique du C.E.N.-G. par BELAKHOVSKI.

L'effet Mössbauer consiste en l'émission sans recul et l'absorption résonnante de rayons gamma par des noyaux liés dans un cristal. Nous allons décrire très schématiquement le principe de cet effet.

Un noyau-source est élevé de son état fondamental E_o à un état excité E_e . Après une durée de vie τ , il se désexcite en émettant un rayonnement gamma d'énergie $E_\gamma = E_e - E_o$. A cause de la conservation de l'impulsion, le noyau-source recule. Le noyau-source étant lié dans un cristal, l'énergie de recul se traduit par des vibrations du réseau (phonons). Dans le cas où l'énergie de recul est insuffisante pour permettre au réseau d'atteindre le premier niveau de vibration, il existe une probabilité finie pour le noyau émetteur de refuser l'énergie de recul. Les rayons gamma émis sans recul constituent l'effet Mössbauer. La même situation se retrouve lors du processus d'absorption résonnante par des noyaux-cible liés dans un cristal.

Expérimentalement, on observe le spectre Mössbauer en déplaçant la source par rapport à l'absorbant : le mouvement de la source animée de la vitesse V , change E_γ en $E_\gamma (1 + \frac{V}{c})$ par effet Doppler. La raie de résonance Mössbauer doit donc apparaître à vitesse nulle.

Lorsqu'un champ magnétique important $\vec{H}_N$ agit sur le noyau, il se produit une désintégration des niveaux nucléaires : on observe une structure magnétique hyperfine.

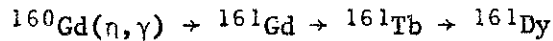
Le noyau possède, en général, un moment électrique quadrupolaire qui interagit avec le gradient de champ existant au noyau : cette interaction produit un décalage des niveaux nucléaires.

Dans notre cas, l'absorbant est l'isotope ^{161}Dy contenu dans l'oxychlorure de dysprosium. Le rayonnement gamma mis en jeu a pour énergie $E_\gamma = 26 \text{ keV}$: il correspond à la transition

$$I_o = \frac{5^-}{2} \rightarrow I_e = \frac{5^+}{2}$$

de durée de vie $\tau = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

Ce rayonnement de 26 keV est obtenu à partir d'une source de fluorure de gadolinium GdF_3 qui subit une cascade de désintégrations radioactives schématisées par :



On observe alors un spectre de seize raies dû à l'interaction magnétique hyperfine.

Le spectre Mössbauer réalisé à une température $T = 4,2\text{K}$ nous fournit les renseignements suivants :

$$a'_0 = -g_0 \mu_N H = - (830 \pm 10) \text{ Mc/s}$$

$$eV_{zz} Q = -(2420 \pm 30) \text{ Mc/s}$$

avec

g_0 = rapport gyromagnétique du noyau à l'état fondamental

μ_N = moment magnétique nucléaire

H = champ magnétique hyperfin

e = charge de l'électron

V_{zz} = gradient de champ suivant Oz

Q = moment électrique quadrupolaire du noyau

L'interaction magnétique hyperfine correspond, si l'on prend la correspondance de B. BLEANEY ⁽¹²⁾ pour l'ion libre Dy^{3+} , à un moment à saturation au zéro absolu :

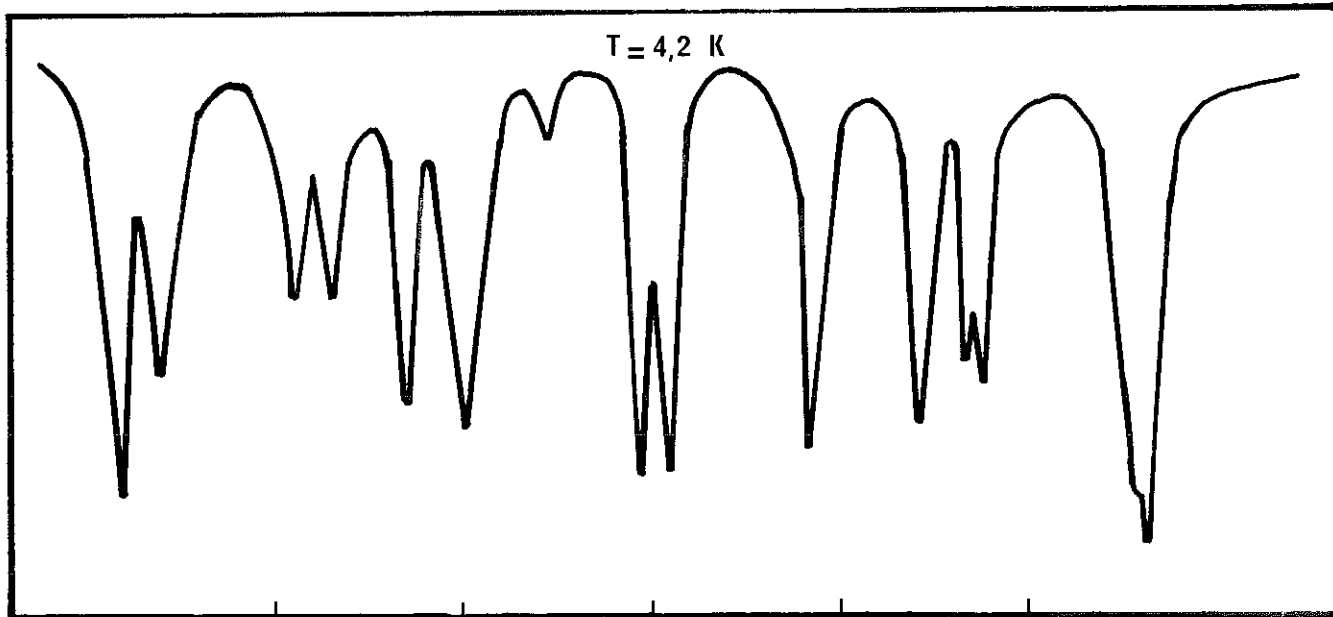
$$\mu(\text{DyOCl}, 0\text{K}) = (10 \pm 0,1) \mu_B$$

Deux autres spectres ont été réalisés, l'un à 12K, l'autre à 25K (figure 13). Le spectre à 12K est identique à celui à 4,2K et la structure hyperfine ne disparaît complètement que vers 35 - 40K. La relaxation est donc lente bien au dessus de la température de transition magnétique $T_N = 9\text{K}$. On peut rapprocher ce fait

F13

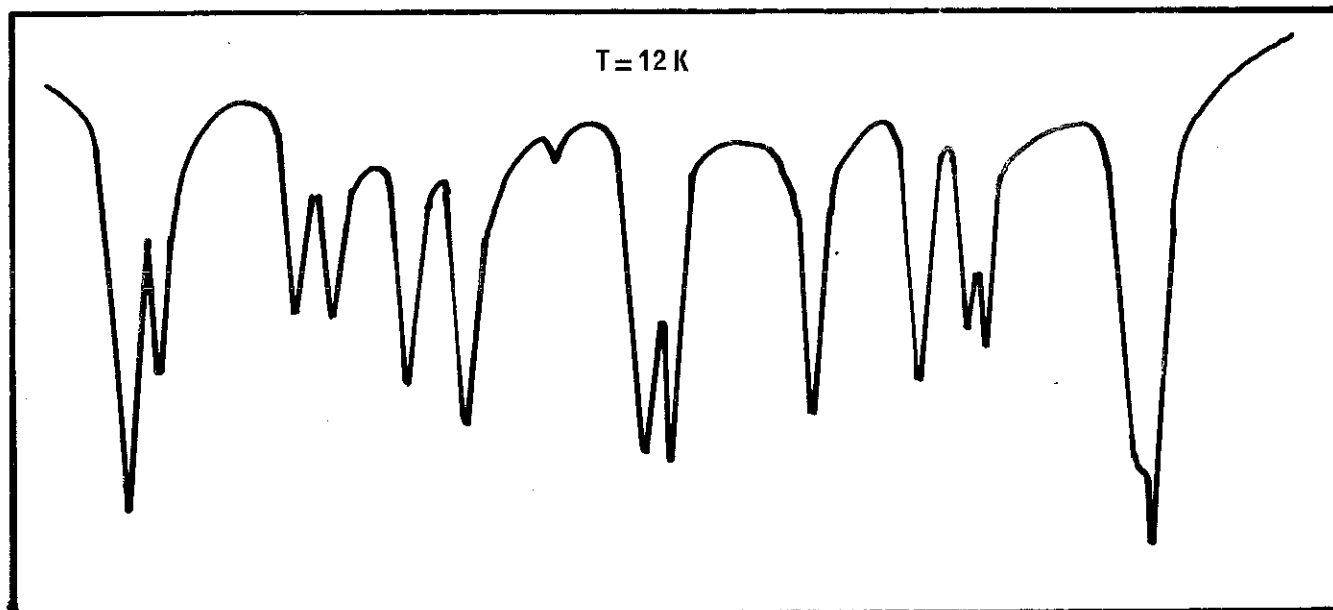
c/s

$T = 4,2 \text{ K}$

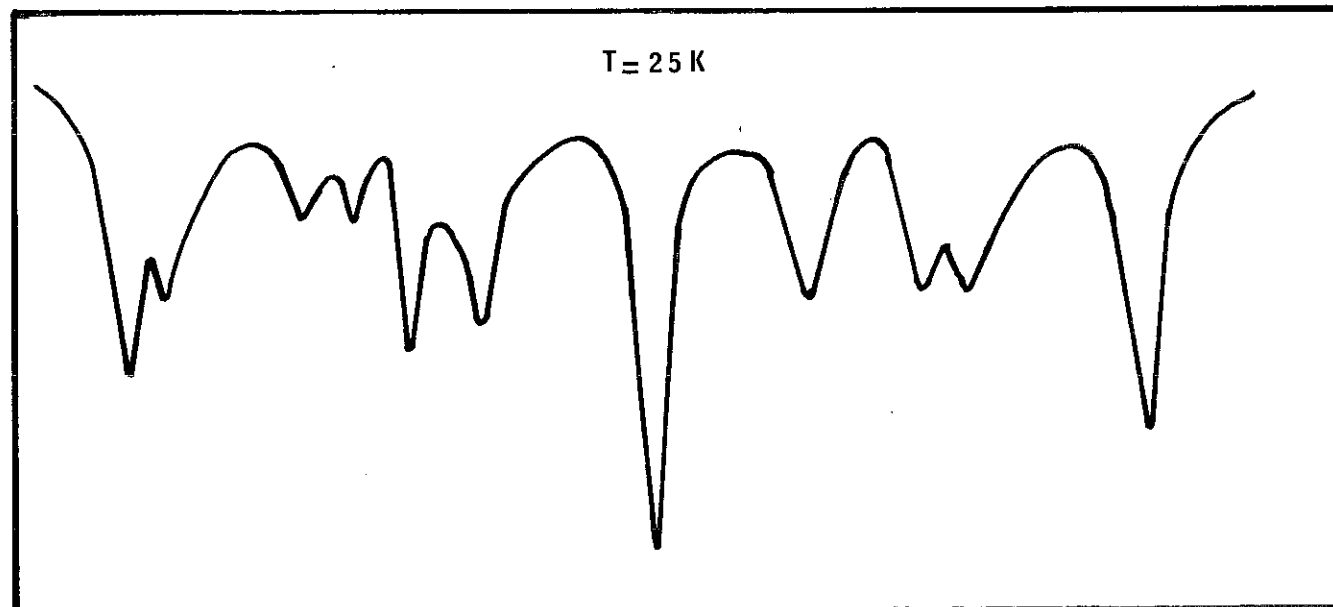


vitesse
mm/s

$T = 12 \text{ K}$



$T = 25 \text{ K}$



SPECTRES MOSSBAUER

de l'existence d'un magnétisme plus ou moins bidimensionnel ; en effet un ordre coopératif à assez longue portée s'instaurerait dans les plans (x,y) nettement au dessus de $T_N = 9K$, ce qui aurait pour effet de ralentir la fluctuation du champ hyperfin.

d) Considérations simples sur les interactions magnétiques

Pour l'interprétation semi-quantitative que nous envisageons, nous emploierons l'approximation du champ moléculaire de P. WEISS généralisée aux substances antiferromagnétiques par L. NEEL. Dans la théorie de NEEL, on décompose l'ensemble des ions magnétiques en deux sous-réseaux équivalents, A et B, aimantés en sens inverse. Les interactions isotropes s'expriment par deux champs moléculaires :

$$\vec{H}_A = -n_{AB} \vec{M}_B + n_{AA} \vec{M}_A$$

$$\vec{H}_B = -n_{BA} \vec{M}_A + n_{BB} \vec{M}_B$$

où $\vec{M}_A$ et $\vec{M}_B$ sont les aimantations des sous-réseaux A et B. Puisque les sous-réseaux A et B sont occupés par le même type d'atome on a $n_{AA} = n_{BB} = n'$ et $n_{AB} = n_{BA} = n$: les interactions entre proches voisins étant négatives, on doit avoir $n > 0$. Des calculs classiques conduisent aux relations suivantes :

$$\chi_M = \frac{C_M}{T - \Theta_p}$$

χ_M = susceptibilité molaire

$$T_N = \frac{C_M}{2}(n+n')$$

T_N = température de Néel

$$\Theta_p = \frac{C_M}{2}(n'-n)$$

Θ_p = température de Curie paramagnétique

$$\chi(T_N) = \frac{1}{n}$$

C_M = constante de Curie molaire

Dans le cas de l'oxychlorure de dysprosium, DyOCl , l'expérience nous donne :

$$T_N = 9\text{K}, \quad \Theta_p = -24\text{K} \quad \text{et} \quad C_M \approx 14.$$

Nous en déduisons les valeurs des coefficients de champ moléculaire

$$n = 2,28 \quad \text{et} \quad n' = -1,07$$

L'inverse de la susceptibilité au point de Néel doit donc être $\frac{1}{\chi}(T_N) = 2,28$: elle est en assez bon accord avec la valeur de 2,15 trouvée expérimentalement.

La théorie du champ moléculaire nous donne également la susceptibilité d'une poudre au zéro absolu par la relation :

$$\chi_p(0) = \frac{2}{3} \chi(T_N)$$

En effet si $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ désignent respectivement la susceptibilité parallèle et perpendiculaire à l'axe d'antiferromagnétisme, on démontre aisément que pour une poudre :

$$\chi_p = \frac{1}{3}(\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp})$$

Puisque $\chi_{\parallel}(0) = 0$, $\chi_{\perp}(T_N) = \chi(T_N)$ et $\chi_{\perp}$ est constant dans l'intervalle de températures $(0, T_N)$, on a bien $\chi_p(0) = \frac{2}{3}\chi(T_N)$.

Pour DyOCl , on devrait avoir $\frac{1}{\chi}(0) = \frac{3}{2}n = 3,42$; on trouve par extrapolation de la courbe $\frac{1}{\chi}(T)$ au zéro absolu $\frac{1}{\chi_M}(0) = 5,05$. On peut traduire l'écart observé en admettant que le modèle de champ moléculaire, fondé sur l'hypothèse d'interactions isotropes seules, n'est pas suffisant et qu'il faut tenir compte de l'anisotropie magnétocristalline. L'anisotropie, qui tend à privilégier une direction d'anti-ferromagnétisme Δ , peut être représentée par l'énergie supplémentaire acquise

par le cristal lorsque l'aimantation s'écarte d'un angle θ de la direction Δ . Dans le cas d'une symétrie quadratique, on écrit l'énergie d'anisotropie, définie précédemment, sous la forme :

$$W_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^4 \theta \cos 4\phi + \dots$$

où la colatitude θ et la longitude ϕ repèrent le vecteur-aimantation par rapport aux axes cristallographiques. Pour simplifier, nous nous limiterons au premier terme :

$$W_a = K_1 \sin^2 \theta$$

On montre alors facilement que l'expression théorique de $\frac{1}{\chi_M}$ au zéro absolu est :

$$\frac{1}{\chi_M}(0) = \frac{3}{2} \left(n + \frac{2K_1}{M_o^2} \right)$$

avec $M_o = N g_J J \mu_B$

On en déduit la constante d'anisotropie pour une mole au zéro absolu :

$$K_1 = \frac{M_o^2}{2} \left(\frac{2}{3} \frac{1}{\chi_M}(0) - \frac{1}{\chi_M}(T_N) \right)$$

Pour DyOCl, on a $g_J J = 10$ d'où $M_o = 5,6 \cdot 10^4$ uem/mole

d'où $K_1 = -82 \cdot 10^6$ erg/mole

où $K_1 = -0,38 \cdot 10^6$ erg/g

Les théories microscopiques de l'origine de l'anisotropie magnéto-cristalline dans les substances antiferromagnétiques envisagent trois sources : l'action du champ cristallin sur un ion, l'échange anisotrope et l'interaction dipôle-dipôle. Cette dernière forme d'interaction introduit une énergie de couplage dipolaire :

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

Avec $\vec{\mu}_i = g \mu_B \vec{S}_i$

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

Cette énergie peut s'évaluer pour l'ensemble du cristal grâce à une méthode de sommation due à E.F. BERTAUT ⁽¹³⁾. Cette somme s'écrit pour une maille cristalline :

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

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

V = volume de la maille

$\vec{h}$ = vecteur de l'espace réciproque

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

$\phi(\vec{h}) = 3 \frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^3}$ où $\alpha = 2\pi h R$ et $2R$ est la plus petite distance Dy-Dy

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

Nous avons calculé à l'aide d'un programme en ALGOL l'énergie dipolaire de DyOCl, le vecteur de propagation étant $\vec{k} = (0 \ 0 \ \frac{1}{2})$ et la configuration + + - -, pour deux orientations des spins: suivant l'axe Oz, on a $W_{||}$ et suivant l'axe Ox ou Oy on a $W_{\perp}$.

Les résultats obtenus en utilisant 430 valeurs de h k l (multiplicités comprises) sont :

$$\begin{aligned} W_{||} &= 1,04 \cdot 10^6 \text{ erg/g} \\ W_{\perp} &= -0,52 \cdot 10^6 \text{ erg/g} \end{aligned}$$

Des deux cas envisagés, l'énergie dipolaire favorise celui pour lequel la direction des spins est dans le plan xOy en accord avec les résultats de diffraction neutronique. D'autre part, la constante d'anisotropie a été trouvée égale à $K_1 = -0,38 \cdot 10^6 \text{ erg/g}$: elle est d'un ordre de grandeur comparable à celle de $W_{\perp}$. Ce résultat tendrait à mettre en évidence la contribution importante du couplage dipolaire dans l'anisotropie magnétocristalline de DyOCl.

La maille magnétique de DyOCl est représentée sur la figure 14.

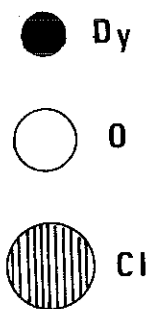
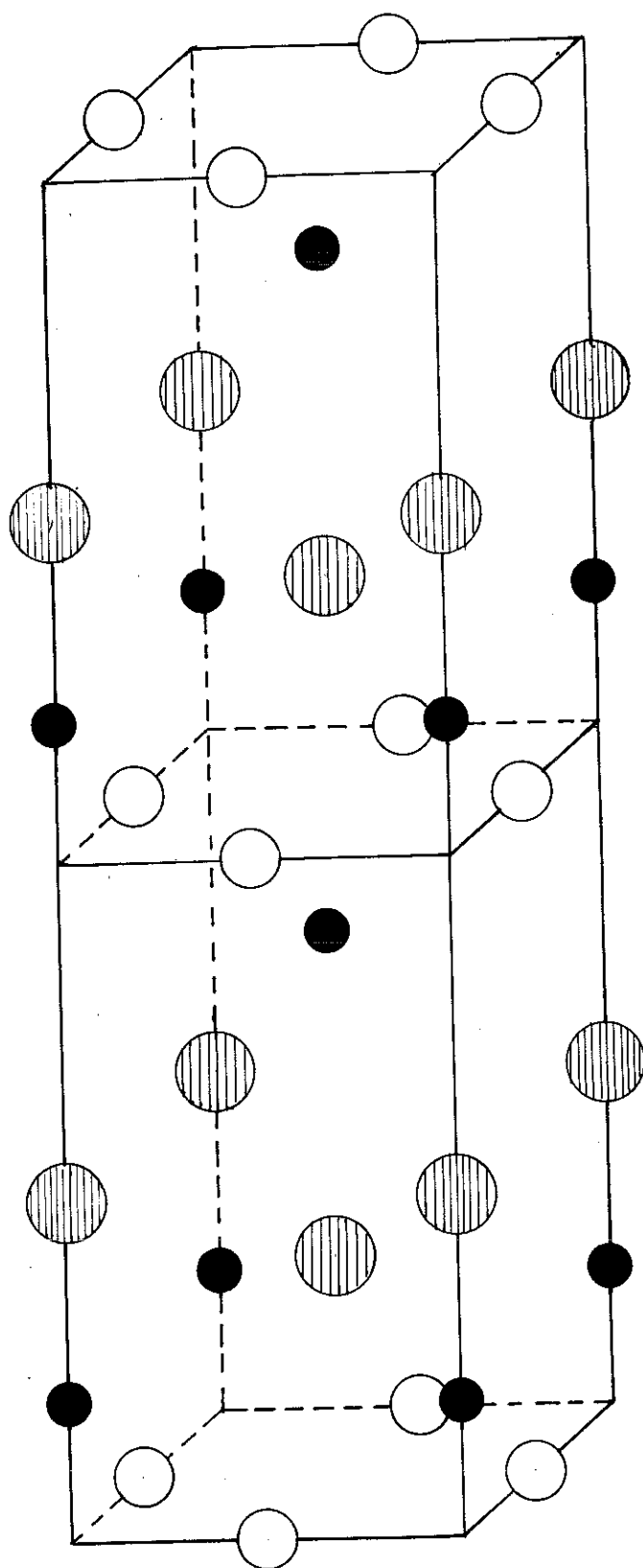
2.2. Cas de TbOCl

a) L'examen de la courbe $1/\chi_M(T)$ de TbOCl (figure 5) nous permet d'obtenir les données suivantes :

$$T_N = 4K ; \theta_p = -14K \text{ et } C_M = 12,05$$

Nous en déduisons les valeurs des coefficients de champ moléculaire, définis à la page 24 :

$$n = 1,52 \quad \text{et} \quad n' = -0,85$$



A la température de Néel, l'inverse de la susceptibilité doit donc être $1/\chi(T_N) = 1,52$: elle est en bon accord avec la valeur de 1,6 trouvée expérimentalement.

D'après la théorie du champ moléculaire, on doit avoir pour une poudre, au zéro absolu :

$$1/\chi_p(0) = 3/2 \ 1/\chi(T_N) = 2,28$$

Par extrapolation au zéro absolu de la courbe $1/\chi_M(T)$, on trouve :

$$1/\chi_M(0) = 1,9$$

Si l'on attribue cet écart à l'anisotropie magnétocristalline, la théorie nous permet de calculer la constante K_1 au zéro absolu. (cf. page 26).

$$\begin{array}{ll} \text{On trouve} & K_1 = -3,3 \cdot 10^8 \text{ erg/mole} \\ & \text{ou} \quad K_1 = -1,57 \cdot 10^6 \text{ erg/g} \end{array}$$

b) Nous avons effectué deux diagrammes de diffraction neutronique ; l'un à la température ambiante, l'autre à la température de l'hélium pompé.

A l'ambiante, on est dans le domaine paramagnétique et les raies nucléaires observées s'indexent toutes dans la maille chimique quadratique de paramètres $a = 3,921 \text{ \AA}$ et $c = 6,628 \text{ \AA}$.

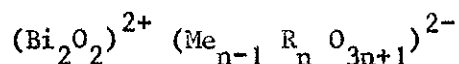
Sur le diffractogramme obtenu dans le domaine ordonné, on observe 13 raies de surstructure magnétique : on ne peut les indexer toutes que dans une maille de paramètres $4a$ et $4c$, donc 64 fois plus grande que la maille chimique. Pour l'instant, nous ne pouvons pas décrire une maille magnétique aussi grande. Il convient de s'assurer que certaines raies ne sont pas dues à une impureté magnétique ;

en effet, on peut indexer 8 raies magnétiques dans la maille de paramètres a et $2c$, comme pour DyOCl , et les 5 raies restantes s'indexent bien dans une maille quadratique de paramètres $a \approx 4,17 \text{ \AA}$ et $c \approx 14,5$.

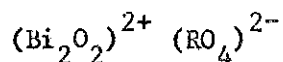
Des expériences supplémentaires seront donc nécessaires à la détermination correcte de la structure magnétique de TbOCl .

DEUXIEME PARTIE

Nous avons mentionné dans l'introduction, l'existence d'oxydes mixtes à structure en couches de formule générale :



Les composés correspondant à $n = 1$ ont pour formule :



où R est un ion hexavalent.

Leur structure est constituée d'une succession de couches bismuth-oxygène, de symétrie tétragonale, séparées par des couches d'octaédres RO_6 . B. AURIVILLIUS a étudié des composés possédant une telle structure, mais dans lesquels R est un ion penta ou tétravalent : $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$, $\text{Bi}_2\text{TaO}_5\text{F}$ et $\text{Bi}_2\text{TiO}_4\text{F}_2$ ⁽⁴⁾. Plus récemment d'autres composés de ce type ont été décrits : $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{MoO}_4$ et $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{WO}_4$ ^(14,15). Certains oxydes de ce type possèdent des propriétés ferroélectriques intéressantes : cela nous a incités à essayer de préparer des composés analogues contenant du chrome. Des expériences ont été réalisées en vue d'obtenir la combinaison hypothétique $\text{Bi}_2\text{CrO}_3\text{F}_3$ contenant du chrome trivalent. En fait, le produit obtenu n'a pas de fluor et répond à la formule Bi_2CrO_6 : le chrome y est à l'état hexavalent. Ce chromate de bismuth, Bi_2CrO_6 , n'a pas été signalé dans la littérature à notre connaissance et dans cette seconde partie nous exposons ses modes de préparation et son polymorphisme.

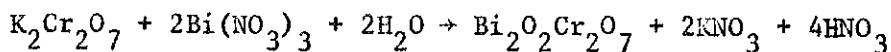
I - PREPARATION

1°) Une première série d'essais a été effectuée en vue de préparer la combinaison hypothétique $\text{Bi}_2\text{CrO}_3\text{F}_3$. Pour cela nous avons chauffé à 800°C un mélange de fluorure de bismuth BiF_3 et de sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 en quantités stoechiométriques. L'analyse aux rayons X du produit obtenu révèle l'existence d'une phase nouvelle dont le diagramme de raies s'indexe dans une maille orthorhombique. On obtient une phase identique en chauffant à 800°C , un mélange de composition $4 \text{ Bi O}_{0,65} \text{F}_{1,70} : \text{Cr}_2\text{O}_3$.

2°) Nous nous sommes ensuite intéressés au mélange stoechiométrique oxyde de bismuth Bi_2O_3 - anhydride chromique CrO_3 . Chauffé en tube scellé de verre à 270°C pendant deux jours, le mélange $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CrO}_3$ donne un spectre X nouveau mais manquant de netteté. Le même mélange chauffé à l'air vers 600°C redonne le spectre précédent en beaucoup plus net : nous avons probablement affaire à une phase basse température de Bi_2CrO_6 car en poussant le chauffage à 800°C , on obtient un spectre X indexable dans la maille orthorhombique du paragraphe 1.

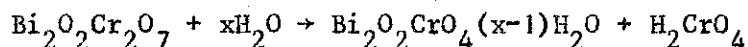
3°) Cette troisième méthode est empruntée au traité de Chimie Minérale de PASCAL ⁽¹⁶⁾. A la différence des précédentes, il s'agit d'une préparation par voie aqueuse.

Dans une première étape, on prépare le bichromate basique de bismuth (couleur jaune). Pour cela on fait agir une solution aqueuse de bichromate de potassium sur une solution nitrique de nitrate de bismuth suivant la réaction :



Le bichromate basique de bismuth, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, est lavé plusieurs fois avec de grandes quantités d'eau chaude légèrement acidulée (par de l'acide nitrique).

On obtient ainsi le chromate basique de bismuth hydraté (couleur vermillon) suivant la réaction d'hydrolyse :



Le chromate basique de bismuth hydraté, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CrO}_4(x-1)\text{H}_2\text{O}$, est chauffé à 800°C . Le composé obtenu par chauffage possède un diffractogramme aux rayons X qui s'indexe dans la maille orthorhombique des 2 paragraphes précédents.

On peut tirer la conclusion suivante de tous ces essais : nous sommes en présence d'un composé nouveau de formule vraisemblable $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CrO}_4 \equiv \text{Bi}_2\text{CrO}_6$ et dont on a isolé une phase stable à 800°C de symétrie orthorhombique. Néanmoins, il semble que Bi_2CrO_6 puisse posséder une ou plusieurs autres phases (§ 2) : pour avoir des renseignements supplémentaires, nous avons utilisé l'analyse thermique différentielle

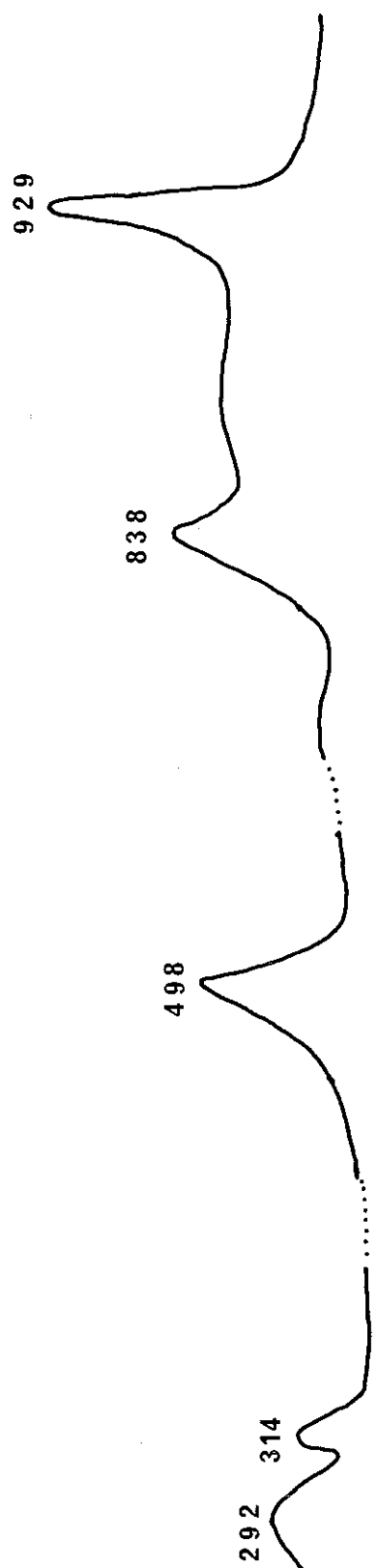
II - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.)

L'A.T.D. permet de déceler les phénomènes qui donnent lieu à un dégagement ou à une absorption de chaleur. On place le corps à étudier dans une nacelle A à côté d'une autre nacelle B contenant une substance inerte chimiquement (alumine par exemple) : le tout est placé à l'intérieur d'un four dont la température varie avec le temps. Un thermocouple mesure la différence de température entre A et B.

Lorsque A, à une température donnée T, est le siège d'une réaction endo ou exothermique, le thermocouple accuse une déviation ΔT . On enregistre automatiquement la courbe $\Delta T = f(T)$ dont la ligne de base, théoriquement parallèle, à l'axe des températures, est un peu inclinée par suite des différences entre propriétés thermiques de A et B.

Le diagramme obtenu (figure 15) a été réalisé à partir du chromate basique

ΔT **Diagramme d'ATD de Bi₂CrO₆**



T (°C)

de bismuth hydraté $\text{Bi}_2\text{CrO}_6(x-1)\text{H}_2\text{O}$.

A 292°C on observe une bosse assez large qui correspond vraisemblablement à un départ d'eau. Au delà, il y a trois zones :

1°) Entre 314 et 498°C : phase rencontrée lors des essais décrits dans la deuxième méthode de préparation

2°) Entre 498 et 838°C : zone de stabilité de la phase orthorhombique rencontrée dans toutes les méthodes de préparation.

3°) Entre 838 et 929°C : apparition d'une phase non encore rencontrée.

Le dernier pic, à 929°C , correspond à la décomposition du chromate de bismuth.

III - ANALYSE AUX RAYONS X

Nous avons effectué des diffractogrammes de poudre sur des échantillons correspondant aux différentes phases mises en évidence par l'A.T.D.

Le produit de départ, auquel nous avons assigné la formule $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CrO}_4(x-1)\text{H}_2\text{O}$, a un spectre X identique à celui du composé BiOH.CrO_4 ⁽¹⁷⁾ dont les données cristallographiques sont les suivantes :

$$a = 5,625 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$b = 9,592 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$c = 7,476 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$\beta = 93,16^\circ$$

$$Z = 4$$

Groupe d'espace $\text{P2}_1/\text{c}$

Sa structure ne contient pas de couches bismuth-oxygène.

La phase qui apparaît après deshydratation du produit de départ donne un spectre X difficile à interpréter : ne disposant pas de monocristal, nous n'avons pas été en mesure d'indexer le diagramme de poudre.

La phase dont le domaine de stabilité thermique s'étend de 498 à 838°C est caractérisée par un spectre X très net. Toutes les raies observées s'indexent dans une maille orthorhombique de paramètres :

$$\begin{aligned} a_o &= 5,609 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ b_o &= 5,577 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c_o &= 16,594 \pm 0,008 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La dernière phase, stable entre 838 et 929°C, a un spectre X dont les raies s'indexent dans une maille quadratique de paramètres :

$$\begin{aligned} a_T &\approx 3,95 \text{ \AA} \\ c_T &\approx 16,78 \text{ \AA} \end{aligned}$$

On peut remarquer que les paramètres c des formes orthorhombique et quadratique sont très voisins et que la valeur du paramètre a_T de la forme quadratique est tel que :

$$a_T \approx \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a_o + b_o}{2}$$

$$\text{En effet } \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a_o + b_o}{2} = \frac{5,593}{\sqrt{2}} \approx 3,95 \text{ \AA}$$

Cette relation s'explique simplement en admettant que la maille orthorhombique est dérivée de la maille quadratique diagonale (paramètre $a_T\sqrt{2}$) avec une

très légère distorsion.

Le dernier pic observable sur le diagramme d'A.T.D. correspond à la décomposition du chromate. Un diffractogramme du produit obtenu à 1100°C ne révèle que les raies caractéristiques de Cr_2O_3 . Il est très probable que l'oxyde de bismuth restant passe à l'état amorphe et ne donne par conséquent pas de diffraction cohérente aux rayons X.

IV - ESSAI DE DESCRIPTION STRUCTURALE

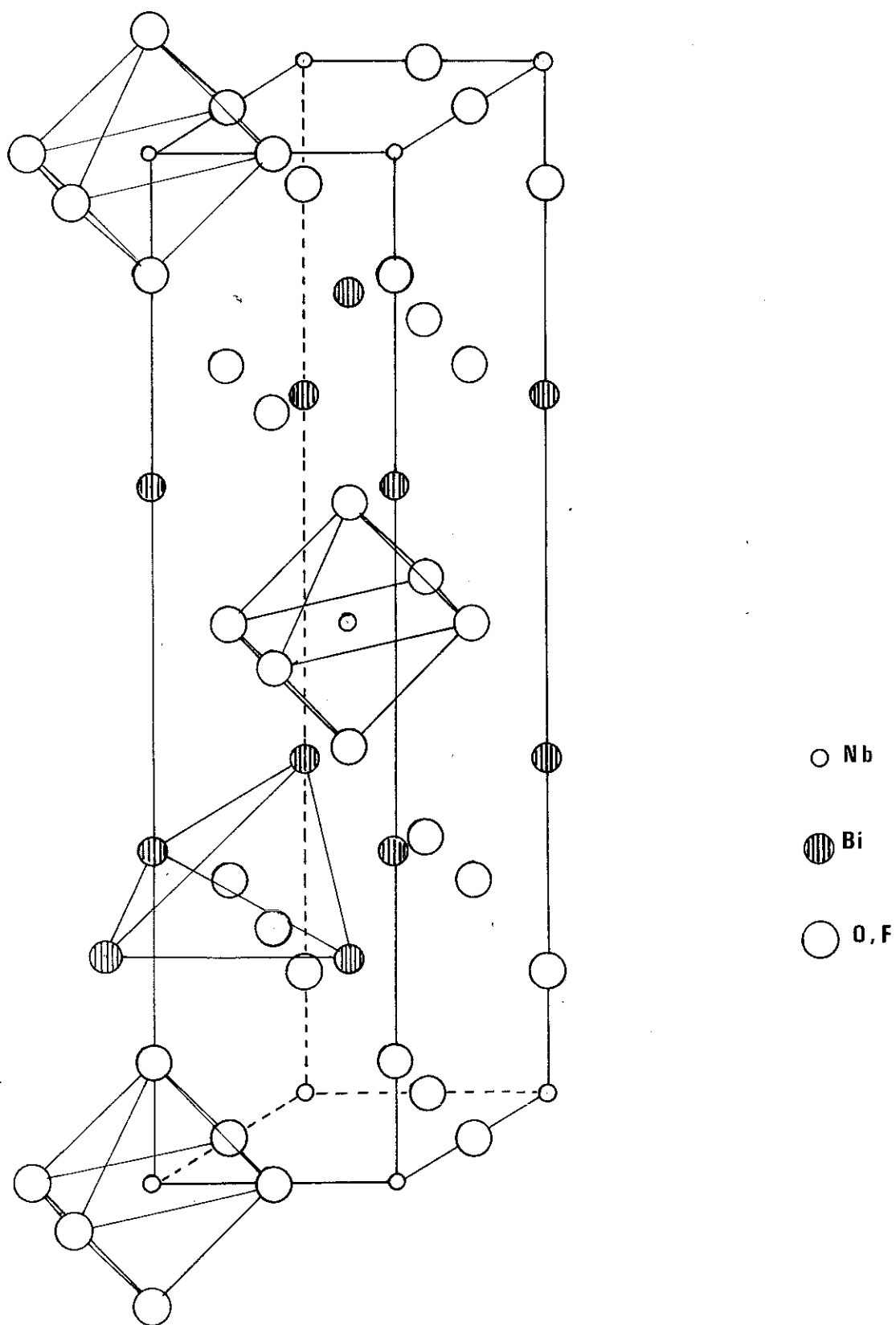
Il existe un grand nombre de composés de formule A_2BO_6 dont la structure est constituée de couches individualisées A_2O_2 alternant avec des couches d'anions BO_4 . On peut cependant établir une division nette de cette famille en deux catégories structurales dont les représentants-type sont $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ d'une part et La_2MoO_6 d'autre part. Nous allons décrire ces deux types de structure et nous essayerons de rattacher Bi_2CrO_6 à l'un d'entre eux.

1°) Structure de $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$

B. AURIVILLIUS (4) a décrit la structure de $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ dans le groupe d'espace $\text{I } 4/\text{mmm}$ sans pouvoir toutefois distinguer aux rayons X, les positions des oxygènes de celles des fluors (figure 16). Nous retrouvons dans ce composé des couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$ identiques à celles que nous avons rencontrées dans les oxyhalogénures de bismuth BiOX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Entre ces couches individualisées de symétrie quadratique s'intercalent des couches d'octaédres $\text{Nb}(\text{O},\text{F})_6$ partageant un seul sommet.

A ce type de structure se rattachent le tungstate de bismuth Bi_2WO_6 , le molybdate de bismuth Bi_2MoO_6 dans sa forme basse température (14) ainsi que les

STRUCTURE DE $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$ 

composés de terres rares Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Pr} \text{ à } \text{Dy}$) et Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{Sm} \text{ à } \text{Lu}$) (18).

2°) Structure de La_2MoO_6

Le molybdate de lanthane La_2MoO_6 a été étudié par L.G. SILLEN (24) : il est décrit dans le groupe d'espace $\text{I } \bar{4} 2 \text{ m}$.

Sa structure est constituée de couches $(\text{La}_2\text{O}_2)^{2+}$, de symétrie quadratique, identiques aux couches $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$. Entre ces couches viennent se placer des couches de tétraèdres MoO_4^{2-} n'ayant aucun oxygène en commun (figure 17).

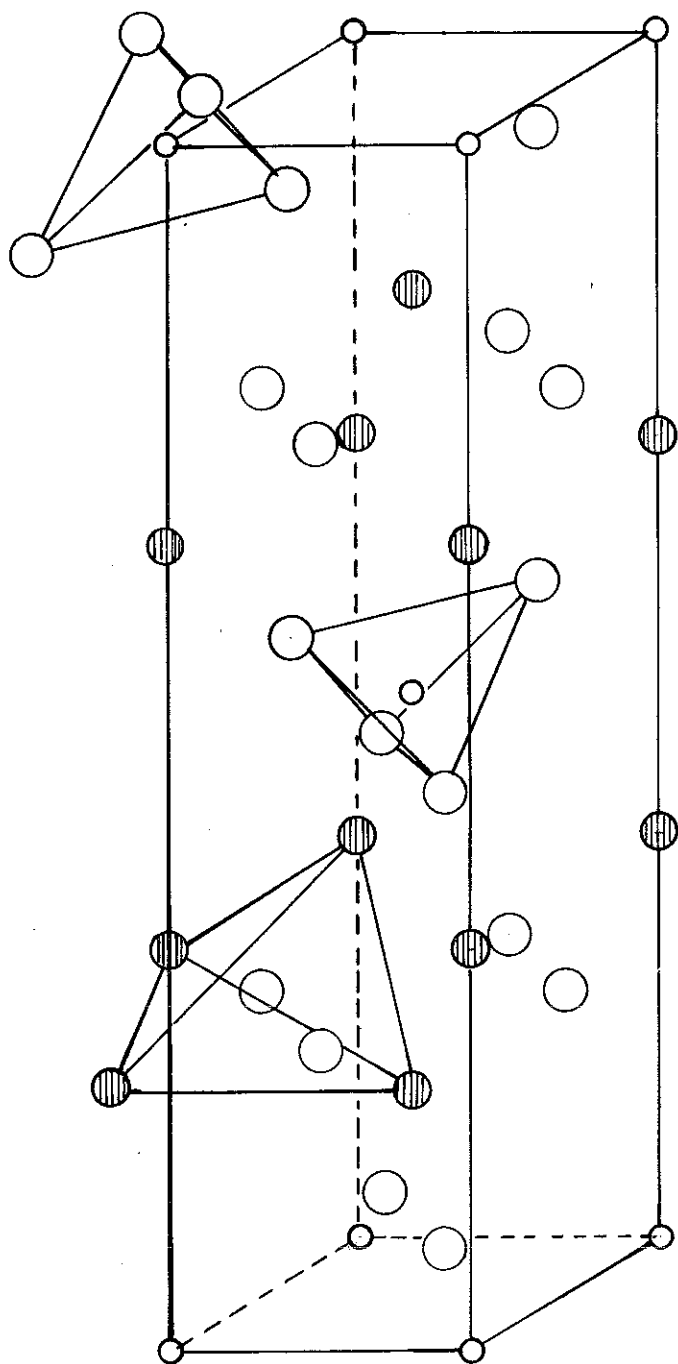
A ce type de structure appartient la forme haute température de Bi_2MoO_6 , les composés Ln_2WO_6 ($\text{Ln} = \text{Ho} \text{ à } \text{Lu}$) et Ln_2MoO_6 ($\text{Ln} = \text{La} \text{ à } \text{Nd}$) (18).

Le tableau suivant donne les paramètres de maille (en Å) et les volumes rapportés à une formule (en Å³) de quelques composés appartenant aux deux types de structure décrits précédemment.

Nous avons fait précéder d'un O les composés contenant des octaèdres (structure-type $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}$) et d'un T les composés contenant des tétraèdres du type MoO_4 (structure-type La_2MoO_6).

L'examen de ce tableau montre que des composés appartenant au même type de structure ont des volumes très voisins. D'autre part, le passage d'une structure contenant des octaèdres à une structure contenant des tétraèdres se fait avec une variation de volume de l'ordre de 10%.

La variation de volume correspondant au passage de Bi_2CrO_6 orthorhombique à Bi_2CrO_6 tétragonal est inférieure à 1% : il est donc raisonnable de penser que dans ces deux formes, le chrome possède la même coordination. La valeur du volume, 130 Å³ environ, est favorable à l'hypothèse d'une structure contenant des tétraèdres CrO_4^{2-} .

STRUCTURE DE La_2MoO_6 

○ Mo

⊖ La

○ O

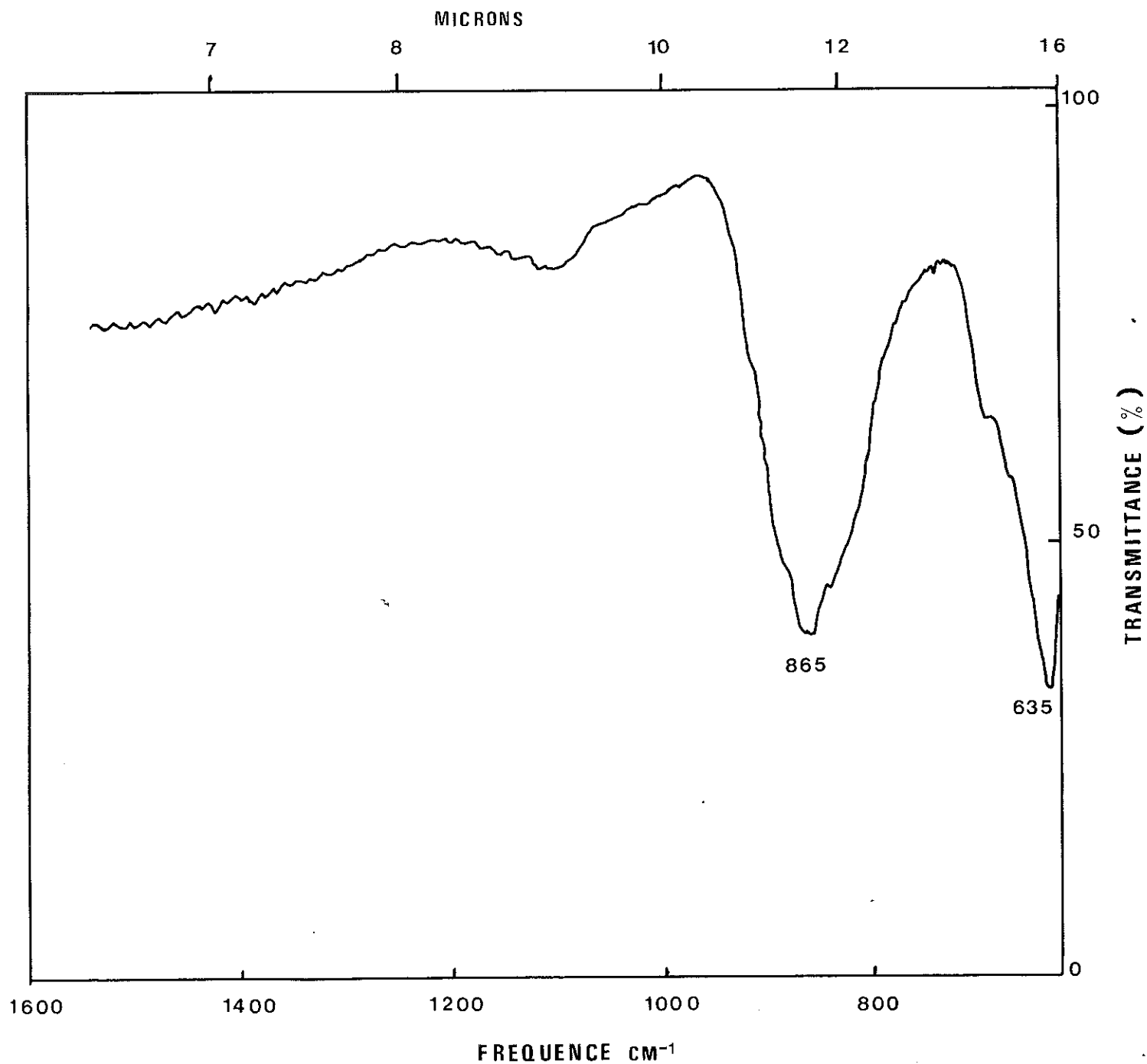
| | a | b | $a_T = \frac{a_o + b_o}{2\sqrt{2}}$ | c | V _{formule} |
|---|-------|-------|-------------------------------------|--------|----------------------|
| O - Bi ₂ NbO ₅ F | 3,835 | 3,835 | 3,835 | 16,63 | 121,9 |
| O - Bi ₂ WO ₆ | 5,457 | 5,436 | 3,851 | 16,427 | 121,8 |
| O - Bi ₂ MoO ₆ (forme BT) | 5,50 | 5,49 | 3,885 | 16,24 | 122,6 |
| T - La ₂ MoO ₆ | 4,089 | 4,089 | 4,089 | 15,99 | 133,7 |
| T - Bi ₂ MoO ₆ (forme HT) | 3,95 | 3,95 | 3,95 | 17,21 | 134,2 |
| Bi ₂ CrO ₆ (orthorhombique) | 5,609 | 5,577 | 3,95 | 16,59 | 129,7 |
| Bi ₂ CrO ₆ (tétragonal) | 3,95 | 3,95 | 3,95 | 16,78 | 130,7 |

Afin d'avoir des indications sur la présence de tétraèdres CrO_4^{2-} , nous avons utilisé la spectroscopie infra-rouge. Le spectre de vibration infra-rouge de Bi_2CrO_6 a été obtenu par la technique des pastilles de KBr (*figure 18*). On observe deux maxima d'absorption : l'un, très large, à 865 cm^{-1} , l'autre à 635 cm^{-1} .

Les fréquences de vibration du groupe CrO_4^{2-} dans les solutions sont :

| | | |
|---------|----------------------------|-------------------------|
| ν_1 | élongation symétrique | = 847 cm^{-1} |
| ν_3 | " antisymétrique | = 884 cm^{-1} |
| ν_4 | déformation antisymétrique | = 368 cm^{-1} |
| ν_2 | " symétrique | = 348 cm^{-1} |

La bande large observée à 865 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation du tétraèdre CrO_4^{2-} . Les vibrations de déformation n'ont pu être observées, le spectroscopie utilisé ne descendant pas au dessous de 600 cm^{-1} .

SPECTRE I-R DE Bi_2CrO_6 

La bande observée à 635 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de plus basse fréquence (19).

Les observations que nous avons pu faire jusqu'à présent nous suggèrent que les structures de Bi_2CrO_6 (phase orthorhombique et phase tétragonale) comportent des tétraèdres CrO_4^{2-} : elles se rattachent donc à la structure-type La_2MoO_6 . Nous nous proposons de résoudre prochainement la structure de ces deux variétés allotropiques.

TROISIEME PARTIE

Parmi les composés en couches de formule simple, on peut citer les oxyhalogénures mixtes de symétrie quadratique ou pseudo-quadratique (orthorhombique).

Le tableau suivant indique les paramètres de maille de quelques uns de ces composés (les paramètres a, b et a_T sont à comparer avec ceux de la page 38).

| | $a(\text{\AA})$ | $b(\text{\AA})$ | $a_T = \frac{a+b}{2\sqrt{2}} (\text{\AA})$ | $c(\text{\AA})$ |
|-----------------------|-----------------|-----------------|--|-----------------|
| PbSbO ₂ Cl | 5,605 | 5,451 | 3,908 | 12,255 |
| PbSbO ₂ Br | 5,668 | 5,498 | 3,947 | 12,678 |
| PbBiO ₂ Cl | 3,945 | 3,945 | 3,945 | 12,45 |
| CdBiO ₂ I | 3,970 | 3,970 | 3,970 | 13,24 |

L'existence de ces composés nous a incités à essayer de remplacer les cations trivalents Sb³⁺, Bi³⁺ par des terres rares à l'état trivalent. On peut donc envisager des combinaisons de formule générale TMO₂X où T = terre rare, M = métal bivalent et X = F, Cl, Br, I. Le métal bivalent M choisi a été le strontium pour la raison suivante : les propriétés chimiques et le rayon ionique de l'ion Sr²⁺ sont très voisins de ceux de l'euporium bivalent Eu²⁺. On a en effet, d'après SHANNON et PREWITT (20),

$$\left. \begin{array}{l} r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,16 \text{\AA} \\ r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,17 \text{\AA} \end{array} \right\} \text{ pour la coordinence 6}$$

et
$$\left. \begin{array}{l} r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,25 \\ r_{\text{Eu}^{2+}} = 1,25 \end{array} \right\} \text{ pour la coordinence } 8$$

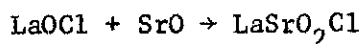
L'intérêt de substituer l'euporium bivalent au strontium réside dans les propriétés magnétiques (moment de $10 \mu_B$ par ion) et les propriétés de luminescence de l'ion Eu^{2+} .

Nous avons donc commencé par synthétiser le composé LaSrO_2Cl : les résultats ont été positifs. Par contre, et malgré de nombreux essais, il ne nous a pas été possible de mettre en évidence des composés de ce type avec une terre rare autre que le lanthane.

Nous allons dans cette troisième partie exposer les méthodes de préparation de LaSrO_2Cl et donner une description de sa structure.

1 - PREPARATION

Le schéma de réaction utilisé est :

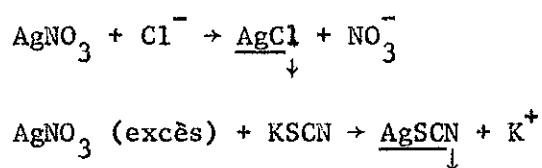


Le SrO figurant dans cette réaction peut être fourni par $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ou SrCO_3 . Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le nitrate de strontium.

Le mélange des réactifs, LaOCl et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, est broyé puis chauffé à l'air. Une température de 600°C n'aboutit à aucun résultat et une température de 1000°C décompose les réactifs en donnant de l'oxyde de lanthane La_2O_3 hexagonal. La température optimum d'obtention de LaSrO_2Cl est 950°C (pendant 4 à 5 heures).

La difficulté principale de préparation de ces oxychlorures est leur tendance à perdre leur chlore dans des conditions difficiles à contrôler. Aussi,

pour vérifier que le composé obtenu contenait un pourcentage de chlore conforme à la formule LaSrO_2Cl , nous avons procédé à un dosage de chlore. Nous avons utilisé la méthode argentométrique classique : elle consiste à dissoudre le composé à doser dans une solution aqueuse d'acide nitrique et à précipiter le chlore par un excès de solution titrée de AgNO_3 . On dose ensuite le nitrate d'argent qui n'a pas réagi à l'aide d'une solution titrée de thiocyanate de potassium en présence d'alun ferrique. Le virage se manifeste par une couleur rouge due à $\text{Fe}(\text{SCN})_3$: on a schématiquement les réactions :



Les résultats de deux dosages nous confirment que le chlore contenu initialement dans les réactifs de départ est entièrement resté dans le produit de la réaction. On peut en conclure que nous avons obtenu le composé cherché, LaSrO_2Cl .

II - DONNEES DIFFRACTOMETRIQUES

Contrairement aux oxyhalogénures signalés au début de cette troisième partie, tels PbSbO_2Cl et PbBiO_2Cl , la symétrie de LaSrO_2Cl est hexagonale. Nous sommes donc en présence d'un arrangement de couches métal-oxygène totalement différentes des couches quadratiques rencontrées jusqu'à présent. L'indexation du spectre X de LaSrO_2Cl a été facilitée par l'utilisation d'une abaque de Hull et surtout par analogie avec une série de composés voisins étudiés par ZACHARIASEN ⁽²¹⁾, $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$.

Les données diffractométriques ainsi que les distances interréticulaires de LaSrO_2Cl sont consignées dans le *Tableau 6* : leur analogie avec celles de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$ nous permettent de conclure à un isomorphisme. D'autre

Tableau VI

| h k l | $10^6 \sin^2 \theta_{\text{obs.}}$ | $10^6 \sin^2 \theta_{\text{cal.}}$ | $d_{\text{obs.}} (\text{\AA})$ |
|-------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|
| 0 0 1 | 11384 | 11381 | 7.2199 |
| 0 0 2 | 45564 | 45525 | 3.6100 |
| 1 0 0 | 47959 | 47954 | 3.5174 |
| 1 0 1 | 59555 | 59335 | 3.1621 |
| 1 0 2 | 93450 | 93480 | 2.5192 |
| 0 0 3 | 102528 | 102432 | 2.4066 |
| 1 1 0 | 143987 | 143862 | 2.0308 |
| 1 0 3 | 150480 | 150386 | 1.9862 |
| 1 1 2 | 189768 | 189388 | 1.7699 |
| 2 0 1 | 203291 | 203198 | 1.7087 |
| 1 0 4 | 229880 | 230056 | 1.6059 |
| 2 0 2 | 237264 | 237342 | 1.5810 |
| 1 1 3 | 246231 | 246295 | 1.5520 |
| 2 0 3 | 294243 | 294249 | 1.4199 |
| 1 0 5 | 332274 | 332488 | 1.3358 |
| 2 1 1 | 347152 | 347060 | 1.3075 |
| 2 0 4 | 373965 | 373910 | 1.2596 |
| 2 1 2 | 381073 | 381204 | 1.2475 |
| 1 1 5 | 428686 | 428396 | 1.1768 |
| 3 0 0 | 431278 | 431587 | 1.1725 |
| 2 1 3 | 438199 | 438111 | 1.1637 |
| 1 0 6 | 457726 | 457683 | 1.1385 |
| 3 0 2 | 476975 | 477113 | 1.1151 |
| 2 1 4 | 517450 | 517781 | 1.0704 |
| 3 0 3 | 534183 | 534019 | 1.0540 |
| 2 2 0 | 575630 | 575450 | 1.0154 |

Données diffractométriques de
 LaSrO_2Cl ($\lambda \text{CuK}\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$)

part, l'absence de raies de surstructures indique que le lanthane et le strontium doivent occuper statistiquement les mêmes positions.

La structure de LaSrO_2Cl est donc hexagonale et ses paramètres de maille sont :

$$\begin{aligned} a &= 4,061 \pm 0,001 \text{ \AA} \\ c &= 7,219 \pm 0,003 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Ces valeurs sont à rapprocher de celles de $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$,

$$\begin{aligned} a &= 4,00 \text{ \AA} \\ c &= 6,82 \text{ \AA} \end{aligned}$$

et de celles de $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$,

$$\begin{aligned} a &= 4,03 \text{ \AA} \\ c &= 6,88 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Par analogie avec les oxysulfures étudiés par ZACHARIASEN, le groupe d'espace probable est $P\bar{3}m$, le nombre de formules par maille est $Z = 1$ et les positions atomiques sont :

$$\left\{ \begin{array}{lll} (\text{LaSr}) & \text{en} & \pm \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} u \right) \\ 2 \text{ O} & \text{en} & \pm \left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} v \right) \\ \text{Cl} & \text{en} & (0 \ 0 \ 0) \end{array} \right.$$

III - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure des oxysulfures $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$, $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Pu}_2\text{O}_2\text{S}$ est décrite sur la

figure 19. Celle de LaSrO_2Cl est identique : il suffit de mettre (La,Sr) sur les positions de La, Ce ou Pu et Cl à la place de S.

On constate facilement sur la figure 19 que ces composés sont constitués de couches T_2O_2 ($\text{T} = \text{La, Sr, Ce, Pu}$) séparées par des couches d'ions Cl^- ou S^{--} assurant la cohésion de l'ensemble.

Chaque couche métal-oxygène est formée de tétraèdres T_4O partageant trois de leurs arêtes, ce qui donne à l'ensemble une symétrie trigonale, et chaque sommet est commun à quatre tétraèdres (figure 18). La succession des plans d'ions métalliques T et des plans d'oxygène O dans la couche est $\text{T} - \text{O} - \text{O} - \text{T}$: la symétrie globale est $\text{P } 3 \text{ m}$.

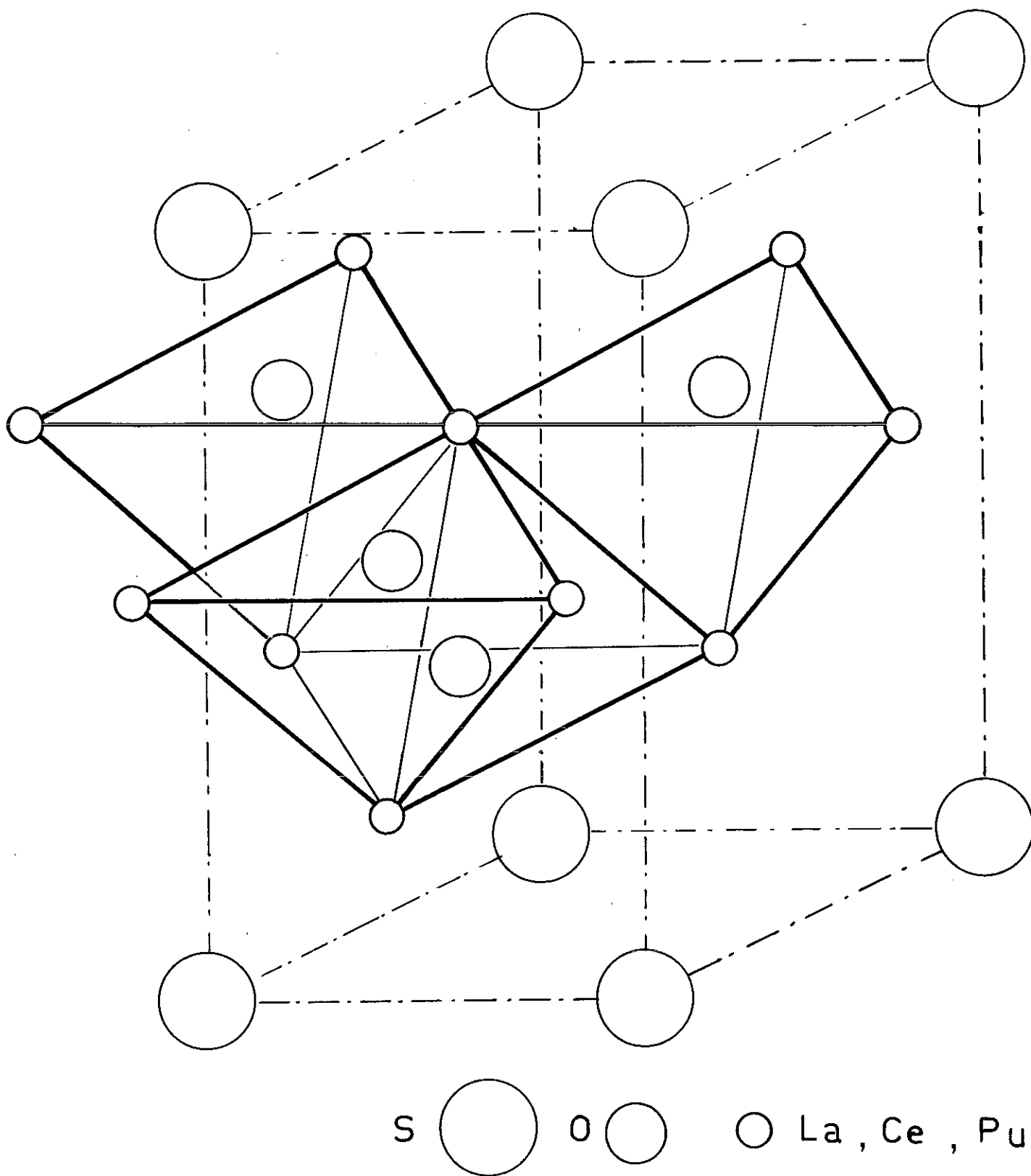
On retrouve un agencement identique dans la forme hexagonale des oxydes de terres rares T_2O_3 dont la formule peut s'écrire $(\text{TO})_2\text{O}^{(22)}$.

Cet arrangement structural est à comparer à celui des couches quadratiques rencontrées dans la première et seconde parties de ce travail. Dans ce cas, les tétraèdres T_4O partageant quatre de leurs arêtes, ont un sommet commun à quatre tétraèdres et la succession des plans $\text{T} - \text{O}$ est $\text{T} - \text{O} - \text{T}$: la symétrie d'une telle couche quadratique est $\text{P } 4 \text{ m m}$.

Les couches quadratiques et trigonales peuvent être reliées par l'intermédiaire de la structure cubique faces centrées de la fluorine.

Dans la structure de la fluorine, CaF_2 , les atomes de calcium sont entourés de huit atomes de fluor disposés au sommet d'un cube et les atomes de fluor sont entourés d'un tétraèdre d'atomes de calcium. L'ensemble peut être considéré comme un empilement de tétraèdres Ca_4F partageant leurs six arêtes avec les tétraèdres centrés sur les six atomes de fluor voisins.

FIGURE 19

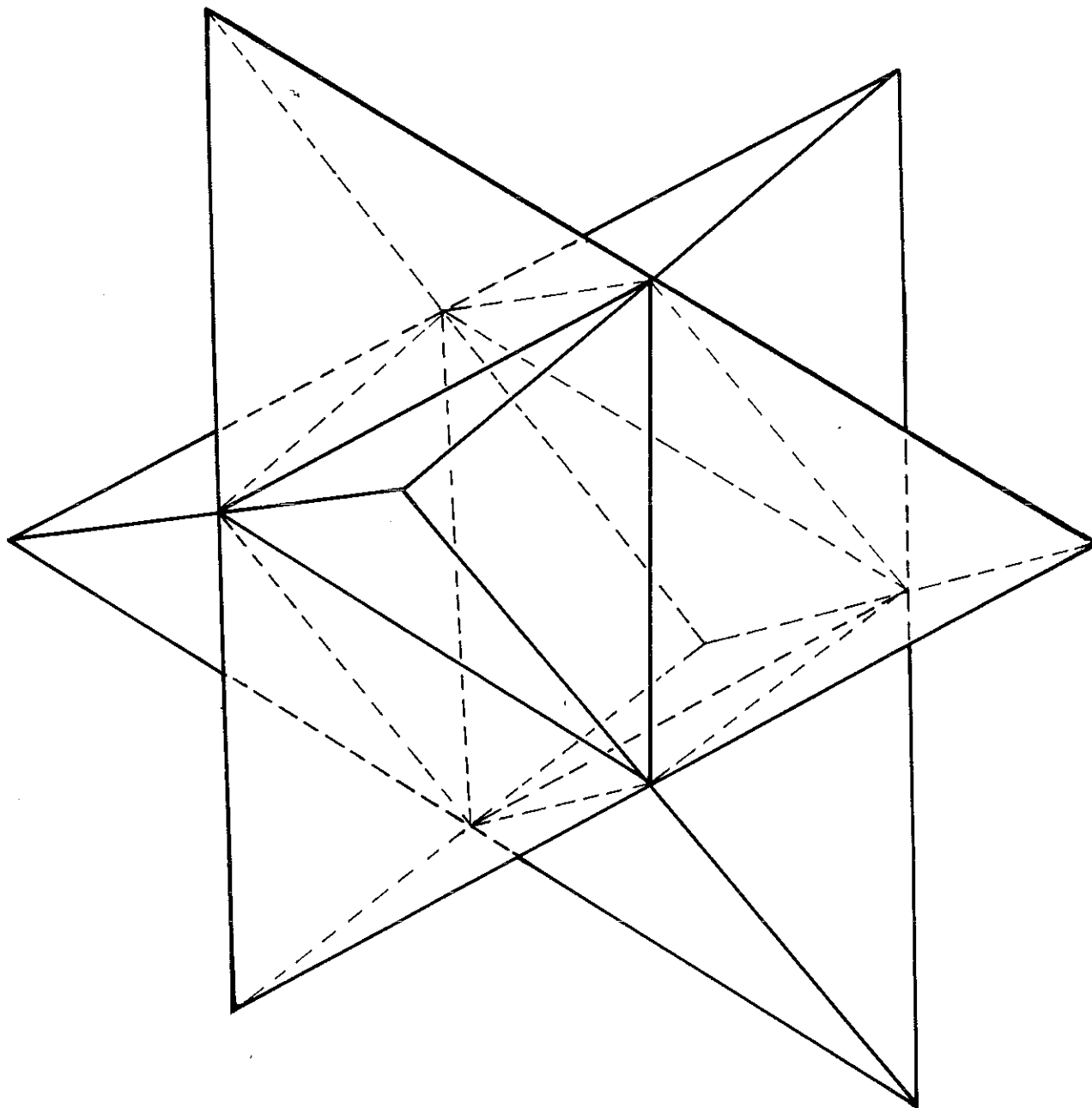


Perpendiculairement à un axe quaternaire, les atomes de fluor se disposent suivant deux réseaux carrés plans identiques de paramètre $\frac{a}{2}$ aux cotes $\frac{1}{4}$ et $\frac{3}{4}$ (a = paramètre de la maille cubique). Un atome de fluor étant entouré de quatre atomes de calcium, chaque réseau carré plan de fluor est en fait un assemblage de tétraèdres Ca_4F partageant quatre de leurs arêtes : nous avons là une couche de symétrie quadratique identique à celles que nous avons déjà rencontrées (cf. oxyhalogénures de bismuth et de terres rares).

En fait, nous avons deux réseaux carrés plans de fluor, donc deux couches de tétraèdres qui mettent en commun leurs deux arêtes restées libres.

Sur un plan perpendiculaire à la direction (1 1 1) de la maille cubique, les atomes de fluor se projettent dans les positions A, B, C comme dans l'empilement cubique compact classique. Un atome de fluor en B, par exemple, a trois voisins fluor dans le plan A, trois autres dans le plan C (le tout formant un octaèdre) et aucun dans le plan B : cette circonstance marque la différence avec l'empilement cubique compact dans lequel chaque atome a douze voisins de même nature. Toujours suivant la direction (1 1 1) les atomes de calcium se projettent aussi dans des positions A, B, C mais avec des distances entre plans doubles de celles des plans de fluor. Cela correspond à une succession de plans atomiques, Ca-F-F-Ca identique à celle que nous avons rencontrée dans l'étude de LaSrO_2Cl . La structure de la fluorine, vue suivant l'axe ternaire, est donc une succession de couches de tétraèdres de symétrie trigonale, accolées les unes aux autres (figure 20).

Jusqu'à présent, nous n'avons rencontré que des composés en couches possédant soit la symétrie quadratique, soit la symétrie trigonale. Il existe des composés ayant une forme basse température à structure en couches quadratiques et une forme haute température à structure en couches trigonales : tels sont les oxyfluorures LaOF et YOF étudiés par ZACHARIASEN ⁽²³⁾.



EMPILEMENT DE TETRAEDRES DANS CaF_2

IV - AUTRES ESSAIS

Nous avons réussi à préparer un oxyfluorure, de formule LaSrO_2F , par chauffage à 900°C du mélange $\text{LaF}_3 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

Le diagramme de diffraction aux rayons X du composé obtenu est très net : il présente des analogies avec celui de LaSrO_2Cl . Néanmoins nous n'avons pu l'indexer que dans une maille monoclinique de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 3,856 \pm 0,002 \text{ \AA} \\ b &= 12,225 \pm 0,005 \text{ \AA} \\ c &= 3,771 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ \beta &= 117,999 \pm 0,001 \text{ degrés} \end{aligned}$$

Cette maille monoclinique a un angle β proche de 120° et des paramètres a et c assez voisins : c'est une déformation de la structure hexagonale des oxydes de terres rares.

C O N C L U S I O N

La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude cristallographique et magnétique des oxychlorures de terres rares : leur structure en couches est à priori favorable à l'établissement d'un ordre magnétique bidimensionnel. La persistance d'un ordre coopératif bien au dessus de la température de Néel, mise en évidence par Effet Mössbauer sur DyOCl , pourrait être due à un phénomène de magnétisme bidimensionnel. Nous essayons actuellement de préparer des monocristaux de DyOCl par synthèse hydrothermale afin de poursuivre cette étude.

Le chromate basique de bismuth Bi_2CrO_6 , étudié dans la seconde partie, est membre d'une famille d'oxydes dont certains sont ferroélectriques : nous vérifierons s'il possède cette propriété. Nous essaierons également de synthétiser des monocristaux d'oxydes mixtes ferroélectriques, à structure en couches.

Si l'on considère les oxychalcogénures de terres rares, à structure en couches, on constate que les oxysulfures et les oxysélénures sont hexagonaux tandis que les oxytellurures sont quadratiques : le passage d'une symétrie à l'autre semble donc dépendre de la taille de l'anion qui s'intercale entre les couches métal-oxygène. L'oxychlorure LaSrO_2Cl , étudié dans la troisième partie est hexagonal : la synthèse de LaSrO_2Br et LaSrO_2I permettrait sans doute de déceler le passage à une symétrie quadratique. D'autre part, la symétrie du site des cations dans ces structures en couches, favorise l'apparition d'une fluorescence intense par un dopage approprié.

REFERENCES

1. - F.A. BANNISTER et M.H. HEY *The Mineralogical Magazine* n° 149 (1935)
p. 49 - 58
2. - L.G. SILLEN *Zeit. für Anorg. und allgemeine Chemie*
Band 242 (1939) p. 41 - 46
3. - L.G. SILLEN et E. JORNSTAD *Zeit. für Anorg. und allgemeine Chemie*
Band 250 (1942) p. 173 - 197
4. - B. AURIVILLIUS *Arkiv för Kemi - Band 1* n°58 (1940)
p. 499 - 512
5. - D.H. TEMPLETON et C.H. DAUBEN *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953) p. 6069
6. - E.F. BERTAUT *Acta Cryst. A* 24 (1968) p. 217 - 231
7. - G.T. TRAMZELL *Phys. Rev.* vol. 92 n°6 (1953) p. 1387 - 1393
8. - I. NEEL *C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris*, 203
(1936) p. 309
9. - K. OLERYCHSKI *Physica Statu Solidi* 3 - (1963)
p. 1800 - 1875
10. - K. OLERYCHSKI *Physica Statu Solidi* 3 - (1963)
p. 2143 - 2154
11. - BLUME - FREEMAN - WATSON *Journal of Chem. Physics* 37 (1962)
p. 1245
12. - B. BLEANEY *Journal of Applied Physics* 34 n° 4 (1963)
13. - E.F. BERTAUT *Journal de Physique et le Radium* 13 (1958)
p. 499
C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, 246
(1959) p. 3335

14. - G. BLASSE *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) p. 1124
15. - R.W. WOLFE et al. *Crystal structure of Bi_2WO_6 - document -*
16. - PASCAL *Nouveau Traité de Chimie Minérale - Tome XI - p. 806*
17. - B. AURIVILLIUS et J. JOHNSON *Arkiv för Kemi Band 19 (1961) p. 271*
18. - G. BLASSE *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28 (1966) p. 1488
19. - O. MULLER *Thèse de Doctorat (1968) - The Pennsylvania - State Université*
20. - R.D. SHANNON et C.T. PREVITT *Acta Cryst. B-25 (1969) p. 925*
21. - W.H. ZACHARIASEN *Acta Cryst. 2 (1949) p. 60*
22. - P.E. CARO *Sixth Rare Earth Research Conference Gatlinburg - Tennessee (May 3-6, 1967)*
23. - W.H. ZACHARIASEN *Acta Cryst. 4 (1951) p. 231*
24. - L.G. SILLEN et K. LUNDBORG *Zeit. für Anorg. Chemie Band 252 (1943) p. 2.*

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