

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

pour obtenir le grade

DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Dimitri SAMARAS

SUJET

**ETUDE STRUCTURALE ET MAGNETIQUE
D'UNE SERIE NOUVELLE DE FERRITES
MIXTES D'ALCALINOTERREUX ET DE TERRE
RARE DE FORMULE $Al_n_2 Fe_2 O_7$**

Soutenue le 30 JANVIER 1976 devant la commission d'Examen

MM.	L. NÉEL	Président
	G. AUBERT	} Examineurs
	E.F. BERTAUT	
	J. CHAPPERT	
	J.C. JOUBERT	
	G. LE FLEM	

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

M. Michel SOUTIF : Président
M. Gabriel CAU : Vice-président

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Paul	Chimie
	AUBERT Guy	Physique
	AYANT Yves	Physique approfondie
Mme	BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM.	BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
	BARBIER Reynold	Géologie appliquée
	BARJON Robert	Physique nucléaire
	BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
	BARRA Jean-René	Statistiques
	BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
	BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BRAVARD Yves	Géographie
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARLIER Georges	Biologie végétale
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
	CHATEAU Robert	Thérapeutique (Neurologie)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique

MM.	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERBER Robert	Mathématiques Pures
	GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
	GIRAUD Pierre	Géologie
	JANIN Bernard	Géographie
	KAHANE André	Physique générale
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHEKOV Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LONGUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	MULLER Jean Michel	Thérapeutique (néphrologie)
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	RINALDI Renaud	Physique
	DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SIBILLE Robert	Construction mécanique
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLANT François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	CHEEKE John	Thermodynamique
	COPPENS Philip	Physique
	CORCOS Gilles	Mécanique
	CRABBE Pierre	CERMO
	GILLESPIE John	I.S.N.
	ROKAFELLAR Ralph	Mathématiques appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle	AGNIUS-DELOD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BILLET Jean	Géographie
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BRUGEL Lucien	Energétique
	CONTE René	Physique
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GAUTRON René	Chimie
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Méd. Préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	JOLY Jean-René	Mathématiques pures
	JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	KUHN Gérard	Physique
	LOISEAUX Jean	Physique nucléaire
	LUU-DUC-Cuong	Chimie Organique
	MAYNARD Roger	Physique du solide
	PELMONT Jean	Biochimie
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle	PIERY Yvette	Physiologie animale
MM.	RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM.	VIALON Pierre	Géologie
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	ARMAND Gilbert	Géographie
	ARMAND Yves	Chimie
	BARGE Michel	Neurochirurgie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme	BERIEL Hélène	Pharmacodynamique
M.	BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHARDON Michel	Géographie
	CHERADAME Hervé	Chimie papetière
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)

MM.	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CORDONNIER Daniel	Néphrologie
	COULOMB Max	Radiologie
	CROUZET Guy	Radiologie
	CYROT Michel	Physique du solide
	DELOBEL Claude	M.I.A.G.
	DENIS Bernard	Cardiologie
	DOUCE Roland	Physiologie végétale
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
	GAUTIER Robert	Chirurgie générale
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROS Yves	Physique (stag.)
	GUITTON Jacques	Chimie
	HICTER Pierre	Chimie
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	KOLODIE Lucien	Hématologie
	KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LEROY Philippe	Mathématiques
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
Mme	MINIER Colette	Physique
MM.	NEGRE Robert	Mécanique
	NEMOZ Alain	Thermodynamique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PERRET Jean	Neurologie
	PHÉLIP Xavier	Rhumatologie
	RACHAIL Michel	Médecine interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM.	ROBERT Jean Bernard	Chimie-Physique
	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
	SHOM Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	COLE Antony	Sciences nucléaires
	FORELL César	Mécanique
	MOORSANI Kishin	Physique

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BOST Michel	Pédiatrie
	CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
	FAURE Gilbert	Urologie
	MALLION Jean Michel	Médecine du travail
	ROCHAT Jacques	Hygiène et hydrologie

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSENEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanisme
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RABINS Michaël	Automatique
ROUXEL Roland	Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
FOULARD Claude	Automatique
LANCIA Roland	Electronique
VEILLON Gérard	Informatique fondamentale et appliquée
ZADWORN François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
BOUVARD Maurice	Génie mécanique
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
LACDUME Jean-Louis	Géophysique
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNAIRE Jean-Claude	Informatique fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique fondamentale et appliquée

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRE DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
PIERRARD Jean-Marie	Hydraulique

CHERCHEURS DU C.N.R.S.

M. FRUCHART Robert

Directeur de recherche

M. ANSARA Ibrahim

Maître de recherche

M. DRIOLE Jean

Maître de recherche

M. MATHIEU Jean-Claude

Maître de recherche

M. MUNIER Jacques

Maître de recherche

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble, et au Laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur le Professeur Néel, Membre de l'Institut, Prix Nobel de Physique, pour m'avoir fait l'honneur de présider cette commission d'examen.

Que Monsieur Bertaut, Directeur Scientifique au C. N. R. S., trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son Laboratoire. Je le remercie de ses conseils et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur Aubert en acceptant d'être Membre de ce Jury.

Je remercie vivement Monsieur Joubert, Maître de Conférences, de son aide, ses encouragements et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

La présence dans ce Jury de Monsieur Chappert, Responsable du Groupe d'Interactions Hyperfines du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, m'est particulièrement agréable. Je suis heureux de le remercier pour les discussions amicales, très enrichissantes pour moi, que nous avons eues.

Monsieur Le Flem, Maître de Recherches au C. N. R. S., a bien voulu accepter de faire partie de ce Jury de Thèse. Je l'en remercie bien sincèrement.

Je n'oublierai pas Messieurs Buisson, Chevalier, Collomb et Tchêou ; je les remercie pour leur collaboration efficace et fructueuse.

J'ai trouvé auprès de mes camarades, chercheurs et techniciens, une aide amicale très précieuse. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance et trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Mademoiselle Chabre a assumé avec beaucoup de goût, de soin et de compétence, la présentation et la dactylographie de ce mémoire ; je veux lui exprimer ici toute ma gratitude.

Madame Trévisson s'est acquittée avec compétence de l'impression de ce mémoire ; je l'en remercie sincèrement.

[illegible]

I N T R O D U C T I O N		1
<u>CHAPITRE I - SYNTHÈSES - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES</u>		7
I - SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX POLYCRISTALLINS		7
A - SYNTHÈSE DIRECTE		7
B - RÉACTIONS D'ÉCHANGE		8
II - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLINES		8
III - PRÉPARATION DE MONOCRISTAUX		12
A - PARTIE EXPÉRIMENTALE		12
B - DIAGRAMME DE PHASES SrO-NdFeO_3 DANS Bi_2O_3		13
C - ÉTUDE DES PRODUITS OBTENUS		14
D - PRÉPARATION DE CRISTAUX DE SrNdFeO_4 ET $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$		15
<u>CHAPITRE II - STRUCTURES CRISTALLINES</u>		17
I - DÉTERMINATION DES STRUCTURES		17
A - STRUCTURES DE $\text{SrTB}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ET $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ DÉTERMINÉES SUR POUDRE		17
B - STRUCTURE DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ DÉTERMINÉE SUR MONOCRISTAL		25
II - DESCRIPTION ET DISCUSSION DES STRUCTURES		28
A - LES EMPILEMENTS DE BLOCS PEROVSKITE		28
B - DISCUSSION SUR LA STRUCTURE DES COMPOSÉS $\text{AlN}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$		31
<u>CHAPITRE III - ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES</u>		43
I - MESURES DE SUSCEPTIBILITÉ		43
II - MESURES D'AIMANTATION SUR $\text{SrTB}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$		51
III - DISCUSSION		54

CHAPITRE	IV - STRUCTURES MAGNÉTIQUES	59
I	- GÉNÉRALITÉS	59
II	- PRINCIPE DE LA THÉORIE MACROSCOPIQUE	60
III	- STRUCTURES MAGNÉTIQUES DE $\text{SrTB}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	60
A	- STRUCTURE MAGNÉTIQUE À 300 K	63
B	- STRUCTURE MAGNÉTIQUE À 4,2 K	64
IV	- STRUCTURES MAGNÉTIQUES DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ET $\text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	66
A	- STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ À 77 K ET 300 K	66
B	- STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ À 4,2 K	68
C	- STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $\text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ À 300 K ET 4,2 K	69
D	- STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ À 4,2 K ET 77 K	71
E	- ANISOTROPIE DE L'ION Fe^{3+}	71
CHAPITRE	V - RÉORIENTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES	77
I	- ROTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DANS $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	77
A	- ÉTUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE	77
B	- ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE AUX RAYONS X	80
C	- CONSIDÉRATIONS DE SYMÉTRIE	81
D	- MODÈLE DE LA RÉORIENTATION	81
II	- ROTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DANS $\text{SrTB}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ET $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	83
A	- ÉTUDE PAR MESURES MAGNÉTIQUES SUR MONOCRISTAL DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	83
B	- ÉTUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE À TEMPÉRATURE VARIABLE DE $\text{SrTB}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	87
CHAPITRE	VI - ÉTUDE DES RÉORIENTATIONS DES MOMENTS MAGNÉTIQUES PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER	93
I	- EFFET MÖSSBAUER ET STRUCTURES HYPERFINES DU ^{57}Fe	93
A	- DÉPLACEMENT ISOMÉRIQUE	94
B	- INTERACTION QUADRUPOLAIRE	94
C	- STRUCTURE MAGNÉTIQUE HYPERFINE	95
D	- COEXISTENCE D'INTERACTION QUADRUPOLAIRE ÉLECTRIQUE ET DIPOLAIRE MAGNÉTIQUE	96

II - ÉTUDE DE LA RÉORIENTATION SUR MONOCRISTAL DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_{207}$	97
A - SPECTRE À L'ÉTAT PARAMAGNÉTIQUE	97
B - RÉORIENTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES	99
III - ÉTUDE SUR DES ÉCHANTILLONS POLYCRISTALLINS	99
A - SPECTRES À L'ÉTAT PARAMAGNÉTIQUE	100
B - SPECTRES À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE	107
C - STRUCTURES MAGNÉTIQUES À 300 K	108
D - RÉORIENTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES	110
E - ÉTUDE DE LA RÉORIENTATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	113
F - AUTRES MÉTHODES D'OBSERVATION DE LA RÉORIENTATION	114
 <u>CHAPITRE VII - LE CHAMP CRISTALLIN SUR LA TERRE RARE ET LES INTERACTIONS FER - TERRE RARE</u>	 117
I - LE CHAMP CRISTALLIN SUR LA TERRE RARE	117
A - $\text{SrTb}_2\text{Fe}_{207}$	117
B - $\text{SrNd}_2\text{Fe}_{207}$	120
II - ORDRE DU SOUS-RÉSEAU DE LA TERRE RARE	120
III - RÉORIENTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DU FER	123
A - MODÈLE DE RÉORIENTATION	124
 RESUME ET CONCLUSION	 131

INTRODUCTION

Le but du présent travail a été la recherche de nouveaux matériaux magnétiques contenant des ions de terre rare et des ions de la première série de transition.

Nous nous sommes intéressés aux oxydes ternaires du système Fe_2O_3 - Ln_2O_3 -AO (où Ln représente un ion de terre rare et A un ion alcalinoterreux tel que Ba, Sr) et plus particulièrement à la bissectrice LnFeO_3 -AO du système ternaire (figure 1).

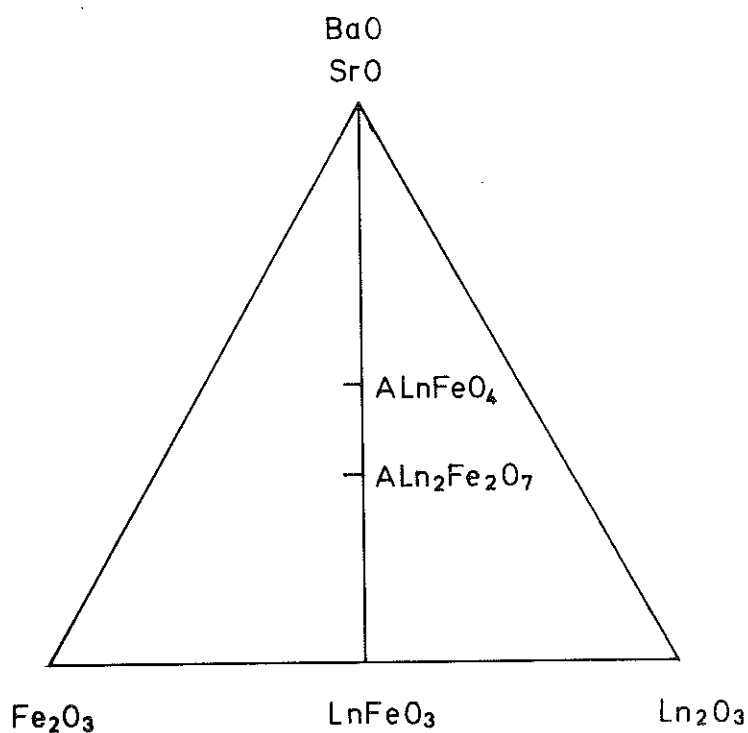


FIGURE 1

A l'une des extrémités de ce système pseudobinaire, on trouve les composés LnFeO_3 , les orthoferrites de terre rare, possédant une structure de type pérovskite. Cette structure étant formée par une charpente d'ions oxygène et de gros cations formant un empilement cubique compact, il est possible de la combiner avec d'autres structures possédant le même empilement d'oxygènes et de cations : c'est le cas de la structure de type NaCl des oxydes d'alcalinoterreux BaO, SrO. On forme ainsi des composés à empilement de blocs pérovskite et de couches AO.

Les composés LnBO_3 (où B est un ion de la première série de transition) ont suscité de très nombreuses études, cristallographiques ⁽¹⁾ et magnétiques ^(2 - 11).

La structure pérovskite accepte de nombreuses déformations par rapport à la symétrie cubique : quadratique BaTiO_3 ⁽¹²⁾, rhomboédrique LaCoO_3 ⁽¹³⁾, orthorhombique LnFeO_3 ⁽¹⁴⁾, monoclinique LaCrO_3 ⁽¹⁵⁾. Elle admet des jeux de valences respectives des gros cations et des ions B très variés. On rencontre dans cette structure des exemples de distorsions Jahn-Teller (B = Mn, Cu), ainsi que des exemples de passage progressif entre structure d'électrons localisés et structure de bandes ⁽¹⁶⁾ (B = V, Ti). Du point de vue magnétique, elle présente enfin des couplages très variés (B-B, Ln-Ln, B-Ln).

Les orthoferrites LnFeO_3 ont fait l'objet de nombreuses études de leurs propriétés magnétiques aussi bien par leur intérêt théorique que technologique. Ils sont caractérisés par une configuration antiferromagnétique de spins avec une faible composante ferromagnétique ($\sim 10^{-2} \mu_B/\text{Fe}$) et une température d'ordre élevée du fer. Des phénomènes très variés ont été observés : métamagnétisme, réorientations des moments magnétiques.

On peut représenter les composés du système LnFeO_3 -AO par la formule générale : $\text{AO}-n\text{LnFeO}_3$.

Pour $n = 1$, on a les composés ALnFeO_4 ⁽¹⁷⁾ qui possèdent la structure type K_2NiF_4 et présentent un ordre bidimensionnel du sous-réseau du fer ⁽¹⁸⁾.

Nos recherches ont porté sur le second membre de cette série ($n = 2$) : $\text{ALn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, plus riche en orthoferrite que les composés précédents.

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

Dans le chapitre I, nous exposons les méthodes qui permettent de mettre en évidence ces composés sous forme de poudres et de monocristaux.

Le chapitre II est consacré à l'étude de leur structure cristallographique.

L'étude des propriétés magnétiques constitue une deuxième partie.

Le chapitre III est consacré à l'étude des composés par des mesures magnétiques (susceptibilité, aimantation).

Dans le chapitre IV, nous étudions leurs structures magnétiques au moyen de la diffraction neutronique.

Ensuite nous exposons les résultats de nos observations sur les réorientations des moments magnétiques à l'aide de la diffraction neutronique, dilatométrie aux rayons X, mesures magnétiques sur monocristaux (chapitre V) et spectrométrie Mössbauer (chapitre VI).

Enfin, nous discutons les réorientations des moments magnétiques observées, dans le chapitre VII.

R É F É R E N C E S

- 1 - M. MAREZIO, J.P. REMEIKA, P.D. DERNIER
Acta Cryst., B 26, 2008 (1970)
- 2 - R.M. BOZORTH, H.J. WILLIAMS, D.E. WALSH
Phys. Rev., 103, 572 (1956)
- 3 - W.C. KOEHLER, E.O. WOLLAN, M.K. WILKINSON
Phys. Rev., 118, 58 (1960)
- 4 - E.A. TUROV, V.A. NAISH
Trans. Phys. Metals and Metallogr., U.R.S.S., 9, 10 (1960)
11, 161 et 321 (1961)
- 5 - D. TREVES
Phys. Rev., 125, 1843 (1962)
- 6 - E.F. BERTAUT
Treatise of Magnetism, vol. III, Ed. Rado & Suhl, Academic Press, N.Y. (1963)
- 7 - R. ALEONARD, J. MARESCHAL, R. PAUTHENET, J.P. REBOUILLAT, M. ZARUBICA
C.R. Acad. Sci., 262, 799 (1966)
- 8 - M. EIBSCHÜTZ, S. STRIKMAN, D. TREVES
Phys. Rev., 156, 562 (1967)
- 9 - J. MARESCHAL
Thèse, Grenoble (1968)
- 10 - J. SIVARDIERE
Thèse, Grenoble (1970)
- 11 - R.M. HORNREICH, I. YAEGER
Int. J. Magnetism, 4, 71 (1973)

- 12 - J.G. DICKSON, L. KATZ, R. WARD
J. Am. Chem. Soc., 83, 3026 (1961)
- 13 - F. ASKHAM, I. FRANKUCHEN, R. WARD
J. Am. Chem. Soc., 72, 3799 (1950)
- 14 - S. GELLER
J. Chem. Phys., 24, 1236 (1956)
- 15 - A. RUGGIERO, R. FERRO
Gazz. Chim. Ital., 85, 892 (1955)
- 16 - J.B. GOODENOUGH
J. Appl. Phys., 37, 1415 (1966)
- 17 - J.C. JOUBERT, A. COLLOMB, D. ELMALAH, G. LE FLEM, G. OLLIVIER
J. Sol. State Chem., 2, 343 (1970)
- 18 - G. OLLIVIER
Thèse, Grenoble (1974)

CHAPITRE I

SYNTHÈSES - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES

I - SYNTHÈSE DES MATÉRIAUX POLYCRISTALLINS

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

A - SYNTHÈSE DIRECTE À PARTIR DES OXYDES Fe_2O_3 - Ln_2O_3 ET DU CARBONATE CORRESPONDANT $SrCO_3$ ($BaCO_3$)

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

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

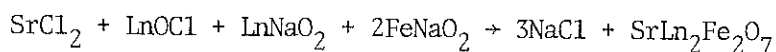
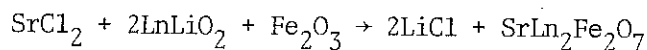
Les frittages ont été effectués à l'air libre ou sous courant d'argon, pendant 4 à 5 jours et entrecoupés de plusieurs broyages.

Cette méthode, qui a donné les produits les plus purs et les mieux cristallisés, a encore l'avantage d'être plus simple que les autres méthodes.

Le remplacement du carbonate de strontium par du nitrate n'améliore pas la qualité des produits obtenus.

B - RÉACTIONS D'ÉCHANGE

Elles ont été essayées dans un tube en Pt scellé, suivant les deux schémas réactionnels :



Ces deux méthodes ont fourni, par réaction dans un flux de chlorure alcalin, quelques cristaux, mais de dimensions trop petites pour être exploitables.

A l'aide de ces différentes méthodes, nous avons obtenu, avec Sr, les composés pour la série des terres rares allant du La au Tb ; avec Ba pour les terres rares du La au Gd. Cependant, seuls les composés du strontium, ainsi que le composé $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, ont été obtenus suffisamment purs pour pouvoir faire l'objet d'une étude de leurs propriétés physiques. Les autres composés de Ba contiennent des traces d'impuretés : soit de l'orthoferrite LnFeO_3 , soit une phase pérovskite cubique de formule $\text{Ba}_x\text{Ln}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, dont nous parlerons dans le paragraphe consacré à la préparation des monocristaux.

II - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLINES

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de clichés sur chambre à focalisation de circonférence 360 mm, à la radiation $\text{K}\alpha_1$ du fer, isolée à l'aide d'un monochromateur à cristal de quartz courbé.

Dans la plupart des composés, les clichés ont été indexés dans une maille quadratique de dimensions $a \approx 5,5 \text{ \AA} = a_0 \sqrt{2}$ ($a_0 = 3,9 \text{ \AA}$ étant le paramètre de maille de la pérovskite), $c \approx 20 \text{ \AA}$. Le nombre d'unités de formule par maille est $Z = 4$. Seuls les composés $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ont pu être indexés dans une maille quadratique de base celle de la pérovskite, avec $Z = 2$.

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

La loi de contraction des lanthanides n'est pas rigoureusement suivie. Ce phénomène pourrait être expliqué par une substitution, en faible quantité, d'ions terre rare par des ions alcalinoterreux, compensée soit par une faible quantité de Fe^{4+} soit par une défectuosité en oxygène.

Dans les tableaux I-2 et I-3, nous donnons à titre d'exemple les indexations systématiques des composés $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Dans ce dernier, on observe la prépondérance des raies du type "h, k, l, de même parité" (indexables dans une maille de base pérovskite), sur les raies de surstructure. En négligeant ces dernières, tous les diagrammes présentent une très forte analogie avec celui de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁽²⁾.

TABLEAU I-1

Paramètres de mailles des composés $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

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

Le groupe d'espace pour les composés $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ a été déterminé au moyen des clichés de poudre sur chambre à focalisation. Les extinctions observées $h + k + l \neq 2n$ conduisent aux groupes d'espace $I4/mmm$, $I4_2m$, $I4m2$, $I4mm$, $I422$, $I4/m$, $I4$ et $I4$.

Dans une note antérieure ⁽¹⁾, nous avons suggéré la possibilité d'une maille non centrée pour les composés $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et leur

isomorphie possible avec les autres composés de la série ; en effet, la faible différence entre les pouvoirs diffusants des ions Ba^{2+} , La^{3+} et Nd^{3+} pourrait rendre les raies de surstructure extrêmement faibles. La mise en évidence entre temps du composé $SrLa_2Fe_2O_7$, isomorphe des précédents, dans lequel il existe une grande différence entre les pouvoirs diffusants de Sr^{2+} et La^{3+} , exclut cette hypothèse.

TABLEAU I-2

Diffractogramme de $BaLa_2Fe_2O_7$ effectué sur chambre à focalisation
 $\lambda_{FeK\alpha_1} = 1,93597 \text{ \AA}$

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

Pour les autres composés de la série, le groupe d'espace a été déterminé au moyen de clichés en chambre de précession d'un monocristal de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Les extinctions observées ($h\ 0\ l : h + 1 \neq 2n$), permettent de retenir comme seuls groupes d'espace possibles : $P4_2/\text{mmm}$, $P4_2\text{nm}$ et $P\bar{4}n2$. Le test de piézoélectricité s'étant avéré négatif, nous ne pouvons pas éliminer le groupe centrosymétrique.

TABLEAU I-3

Diffractogramme de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ effectué sur chambre à focalisation
 $\lambda\text{FeK}\alpha_1 = 1,93597\ \text{\AA}$

h k l	I	d _{obs.}	d _{cal.}	h k l	I	d _{obs.}	d _{cal.}
0 0 2	M	9,83	9,83	3 0 1	VW	1,828	1,828
1 0 1	W	5,30	5,30	2 2 4	VW	1,809	1,810
0 0 4	W	4,92	4,92	3 0 3	M-W	1,768	1,768
1 0 3	M-W	4,21	4,21	2 1 8	VW	1,739	1,739
1 1 1	M-S	3,82	3,82	3 1 1	M-W	1,734	1,734
1 1 3	M-S	3,35	3,35	3 1 2	VW	1,714	1,714
0 0 6	M	3,28	3,28	1 0 11	VW	1,699	1,670
1 0 5	W	3,20	3,20	3 1 3	M-W	1,682	1,683
1 1 5	VS	2,77	2,77	2 2 6	M-W	1,673	1,674
2 0 0	VS-S	2,75	2,75	3 0 5	M-W	1,663	1,663
2 0 2	M-W	2,65	2,65	0 0 12	W	1,638	1,638
1 0 7	W	2,50	2,50	1 1 11	M	1,624	1,624
2 1 0	M	2,462	2,462	2 2 7	M	1,600	1,600
0 0 8	W	2,457	2,457	3 1 5	S	1,593	1,592
2 0 4	M-W	2,401	2,402	3 0 7	VW	1,536	1,536
2 1 3	M-W	2,303	2,305	3 2 0	W	1,527	1,527
1 1 7	M-W	2,277	2,278	2 2 8	VW	1,525	1,526
2 0 6	S	2,109	2,108	3 2 3	W	1,488	1,487
2 1 5	W	2,086	2,087	3 1 7	W	1,481	1,480
2 1 6	M	1,977	1,979	3 2 5	M-W	1,424	1,424
0 0 10			1,976	1 1 13	VW	1,410	1,410
2 2 0	S	1,946	1,947	2 0 12	M-W	1,408	1,408
1 1 9	M	1,904	1,905	3 0 9	VW	1,405	1,405
2 0 8	M	1,833	1,833	0 0 14			1,404

III - PRÉPARATION DE MONOCRISTAUX (3)

La fusion des produits $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ est incongruente : l'examen aux rayons X du produit après fusion indique la présence soit de $\text{SrLn}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ si la fusion a eu lieu à l'air, soit de $\text{SrFeO}_{2,5}$ si elle a eu lieu dans le vide ou sous argon.

Nous avons donc entrepris la préparation de monocristaux en utilisant la méthode du flux. Le solvant choisi a été Bi_2O_3 . L'étude a été faite sur le composé du néodyme.

Par dissolution de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ dans ce solvant et refroidissement lent de la solution on n'obtient pas le produit de départ mais l'orthoferrite NdFeO_3 . Nous avons donc été amenés à étudier le diagramme de phases SrO-NdFeO_3 dans Bi_2O_3 .

A - PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les techniques expérimentales utilisées ont été la "croissance cristalline exploratoire" et l'analyse thermique différentielle. Toutes les expériences ont été effectuées à l'air.

Les produits de départ utilisés sont : Bi_2O_3 obtenu par décomposition du nitrate de bismuth hydraté, Fe_2O_3 , Nd_2O_3 et nitrate de strontium anhydre. Le mélange en proportion voulue est placé dans un creuset de platine de 100 ml et porté à fusion dans un four tubulaire vertical à résistance de Pt. Par un hublot en haut du four nous pouvons surveiller la cristallisation.

En effet, les premiers cristaux apparaissent à la surface du bain grâce au gradient de température avec point froid en haut et ils y sont maintenus longtemps à cause de la grande densité du bain et de la tension superficielle. Les cristaux sont retirés du bain au moment choisi et ils sont refroidis lentement dans le four. Les cristaux ainsi obtenus sont analysés aux rayons X (chambre à focalisation) pour identification.

La mesure de la température de cristallisation se fait à l'aide de deux thermocouples Pt-PtRh 10 % dont un trempe dans le bain et l'autre dans un bloc d'alumine selon le principe de l'analyse thermique différentielle. Au moment de la cristallisation nous enregistrons un pic défini avec une précision de 10°C .

B - DIAGRAMME DE PHASES SrO-NdFeO_3 DANS Bi_2O_3

Les résultats de ces expériences sont représentés sur la figure I-1. Le diagramme de phases est considéré comme pseudoternaire entre SrO , NdFeO_3 et Bi_2O_3 . Dans la partie du diagramme étudiée, nous avons mis en évidence 5 composés.

A faible concentration de SrO , nous obtenons l'orthoferrite NdFeO_3 à structure pérovskite déformée. Quand on augmente la concentration de SrO , on obtient des cristaux de $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ de structure pérovskite cubique ou orthorhombique. En se déplaçant vers les hautes températures de cristallisation (diminution de la proportion de Bi_2O_3) ou en augmentant la quantité de SrO , nous obtenons d'abord le composé $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et finalement le composé SrNdFeO_4 de structure type K_2NiF_4 . A basse température, une solution solide entre SrO , Bi_2O_3 et Nd_2O_3 cristallise, de formule voisine de $\text{Sr}(\text{NdBi}_2)\text{O}_{5,5}$.

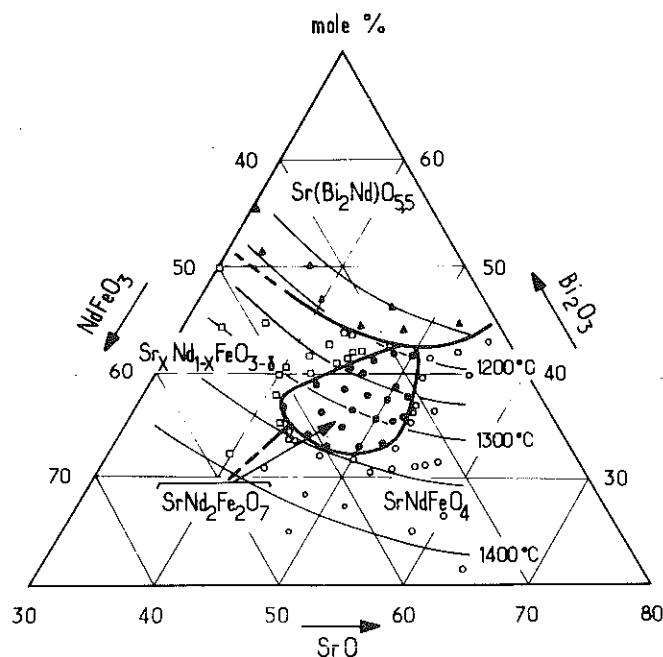


FIGURE I-1

Diagramme de phases du système $\text{SrO-NdFeO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$

TABLEAU I-4

Composés	Caractéristiques des cristaux
$\text{Sr}(\text{Nd}_x\text{Bi}_{3-x})\text{O}_{5,5}$	Plaquettes jaunes transparentes Rhomboédrique ; $a = 3,96 \text{ \AA}$, $c = 28,13 \text{ \AA}$
SrNdFeO_4	Plaquettes noires Quadratique $I4/mmm$ ⁽⁵⁾ ; $a = 3,84 \text{ \AA}$, $c = 12,60 \text{ \AA}$ Structure type K_2NiF_4
$\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	Plaquettes noires Quadratique $P4_2/mmm$ ⁽¹⁾ ; $a = 5,51 \text{ \AA}$, $c = 20,18 \text{ \AA}$ Structure type $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$
$\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$	Cubes noirs Cubique ; $a = 3,89 \text{ \AA}$ Structure pérovskite
NdFeO_3	Cubes noirs Structures pérovskite déformée orthorhombique

C - ÉTUDE DES PRODUITS OBTENUS

Les composés obtenus ainsi que leurs caractéristiques cristallographiques sont consignés dans le tableau I-4.

Les cristaux de la solution solide entre oxydes de Sr, Bi et Nd sont isotypes du composé $\text{SrBi}_3\text{O}_{5,5}$ décrit par Sillen et al. ⁽⁴⁾.

L'analyse, par spectrométrie de masse à laser, du cristal étudié conduit à la formule $\text{Sr}(\text{Nd}_{1,2}\text{Bi}_{1,8})\text{O}_{5,5}$.

Pour les deux composés à structure à empilement de blocs pérovskite,

SrNdFeO_4 et $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, les cristaux s'obtiennent sous forme de plaquettes carrées, avec l'axe $\vec{c}$ de la structure quadratique perpendiculaire à la surface de la plaquette. Le côté du carré correspond à la direction de l'axe $\vec{a}$ pour SrNdFeO_4 et à la diagonale de la base quadratique pour $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, ce qui, dans les deux cas, correspond à la direction des rangées d'octaèdres, FeO_6 à l'intérieur du bloc pérovskite. Dans ces cristaux, la teneur en bismuth, dosée par spectrométrie de masse à laser, est de l'ordre de 0,5 %.

Le composé de formule $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, de structure pérovskite cubique, est nouveau et correspond à la phase $\text{Sr}_x\text{La}_{1-x}\text{FeO}_3$ décrite par Yamamura et al. ⁽⁶⁾. Nous n'avons pas décelé de faible ferromagnétisme à la température ambiante, comme c'est le cas pour l'orthoferrite NdFeO_3 .

La ligne de séparation, sur le diagramme de phases, des deux composés à structure pérovskite, $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ et NdFeO_3 , n'a pu être déterminée. La solution solide $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$, pour des faibles quantités de Sr, possède aussi une maille orthorhombique comme NdFeO_3 . De ce fait, l'identification, sur chambre à focalisation, d'une phase à symétrie orthorhombique n'est pas sans ambiguïté.

D - PRÉPARATION DES CRISTAUX DE SrNdFeO_4 ET $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Si l'obtention de gros cristaux ($\sim 1 \text{ cm}^3$) de $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ se révèle facile, il n'en est pas de même pour les deux composés à empilement de blocs pérovskite.

Dans la partie du diagramme qui correspond à ces deux produits, cristallise en même temps une solution solide inconnue entre Bi_2O_3 et SrO , qui, d'après l'analyse par spectrométrie de masse, correspond grossièrement à la formule $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{O}_7$. Ce produit, déliquescent, se dégrade au cours du temps à la température ambiante, ce qui rend son étude très difficile. De plus, les cristaux sont maclés. Les diagrammes de rayons X semblent indiquer une structure monoclinique, pseudo-hexagonale.

En réalité, le bain dans lequel les cristaux se forment n'est pas Bi_2O_3 pur, mais il a une composition intermédiaire entre $\text{Bi}_3\text{SrO}_{5,5}$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{O}_7$ et Bi_2O_3 .

Nous nous sommes aperçu qu'après un long séjour à haute température,

les cristaux de SrNdFeO_4 et $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ se formaient plus facilement. Nous n'avons pu établir si ce fait était dû à une ségrégation des liquides composant le bain (avec un liquide moins riche en Bi_2O_3 près de la surface) ou à une évaporation du flux appauvrissant la surface du bain en Bi_2O_3 .

D'autre part, nous avons remarqué que la quantité de cristaux de $\text{Bi}_2\text{Sr}_4\text{O}_7$ était plus faible quand la cristallisation avait lieu à haute température et que de ce fait les cristaux des produits recherchés étaient plus épais.

En utilisant ces remarques, nous avons obtenu des cristaux d'une taille de $1 \text{ cm}^2 \times 1,5 \text{ mm}$ pour SrNdFeO_4 et de $2 \text{ cm}^2 \times 0,7 \text{ mm}$ pour $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Au cours de ces expériences, la vitesse de descente de température était de $0,5^\circ/\text{heure}$ et le gradient de $5^\circ/\text{cm}$ avec le point froid en surface.

Les cristaux ainsi obtenus ont été testés pour leur qualité par diffraction neutronique avec une longueur d'onde de $1,1 \text{ \AA}$. Nous avons étudié la réflexion (110) (200 pour $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$) par ω -scan. Les cristaux de $\text{Sr}_x\text{Nd}_{1-x}\text{FeO}_{3-\delta}$ et de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ donnent une réflexion de profil gaussien et de largeur à mi-hauteur de $0^\circ 38$ et $0^\circ 31$ respectivement, indiquant une mosaïque acceptable pour l'étude à laquelle ils sont destinés (mesures magnétiques, spectrométrie Mössbauer). A titre indicatif, nous signalons que la largeur à mi-hauteur d'un monocristal de Ge de très bonne qualité, mesurée dans les mêmes conditions, était de $0^\circ 10$. Par contre, les deux échantillons de SrNdFeO_4 étudiés donnent des réflexions très larges (3° à 4°) et d'un profil assez éloigné d'une gaussienne indiquant une mosaïque très importante.

Les quelques essais d'obtention de monocristaux dans un flux de PbO ont donné des cristaux de taille nettement inférieure à celle des cristaux obtenus dans le flux de Bi_2O_3 : nous n'avons jamais pu dépasser une épaisseur de $0,05 \text{ mm}$. Drofenik et al. (7), qui ont étudié ce flux plus en détail, arrivent à une épaisseur de $0,4 \text{ mm}$.

R É F É R E N C E S

- 1 - J.C. JOUBERT, D. SAMARAS, A. COLLOMB, G. LE FLEM, A. DAOUDI
Mat. Res. Bull., 6, 341 (1971)
- 2 - S.N. RUDDLESDEN, P. POPPER
Acta Cryst., 11, 54 (1958)
- 3 - D. SAMARAS, G. BUISSON
J. Crystal Growth, 32 (1976) sous presse
- 4 - L.G. SILLEN, B. AURIVILIUS
Z. Krist., 101, 483 (1939)
- 5 - J.C. JOUBERT, A. COLLOMB, D. ELMALEH, G. LE FLEM, A. DAOUDI, G. OLLIVIER
J. Sol. St. Chem., 2, 343 (1970)
- 6 - H. YAMAMURA, R. KIRIYAMA
Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 2702 (1972)
- 7 - M. DROFENIK, D. COLAR, L. GOLIC
J. Cryst., Growth, 20, 75 (1973)

CHAPITRE II

STRUCTURES CRISTALLINES

I - DÉTERMINATION DES STRUCTURES

A - STRUCTURES DE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ET $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ DÉTERMINÉES SUR POUDRES (1)

Pour la détermination de ces structures, nous avons utilisé des données recueillies sur poudres au moyen d'un diffractomètre C.G.R.-Théta 60 automatisé selon la technique développée dans le Laboratoire des Rayons X par Messieurs de Bergevin et Brunel. Cette technique consiste en un défilement pas à pas du compteur proportionnel, avec mesure du nombre de photons diffractés à chaque point, pendant un temps prédéterminé et enregistrement sur bande perforée. Les intervalles angulaires à exploiter et le pas de déplacement dans chacun de ces intervalles sont introduits au lecteur du goniomètre sur ruban perforé.

Les diffractogrammes ont été effectués aux radiations $\text{K}\alpha_1$ du fer et du cobalt isolées à l'aide d'un monochromateur à cristal de quartz courbé, avec des pas de déplacement de $0,01^\circ$ et des temps de comptage de 1 minute par point.

Les intensités mesurées ont été obtenues avec une précision de l'ordre de 5 % pour les réflexions les plus faibles. Pour les réflexions moyennes et fortes, la précision était supérieure à 1 %. Nous n'avons pas observé d'effets d'orientation des cristallites. Les différents diagrammes effectués en mélangeant nos poudres avec une solution d'amidon ou un diluant organique donnent les mêmes intensités, à la précision des mesures près, que ceux pour lesquels aucune précaution particulière n'a été prise.

Nous avons ainsi pu recueillir un nombre suffisant d'observations.

Nous avons mesuré l'intensité de 44 réflexions correspondant à 52 triplets $h k l$ pour $BaLa_2Fe_2O_7$ et de 70 réflexions correspondant à 98 triplets $h k l$ pour $SrTb_2Fe_2O_7$. Ces deux composés ont été choisis pour une étude cristallographique parce qu'ils sont représentatifs des deux types structuraux rencontrés. Ils constituent les deux termes extrêmes de cette nouvelle série de composés et ils se prêtent par ailleurs à une étude en diffraction neutronique tant du point de vue structural que magnétique.

Partant du modèle de structure idéalisé tel qu'il a été décrit pour $Sr_3Ti_2O_7$ par Ruddlesden et al. ⁽²⁾ et Lukaszewicz ⁽³⁾, nous avons placé les ions Fe^{3+} sur les positions occupées par les ions Ti^{4+} . Comme paramètres de position de départ pour tous les atomes, nous avons pris ceux proposés par Lukaszewicz ⁽³⁾. Les atomes d'alcalinoterreux et de terre rare ont été placés sur les positions occupées par le strontium. Deux modèles de distribution ont été envisagés :

a - Modèle de distribution ordonnée :

$I4/mmm$ $P4_2/mmm$

Ba : 2b Sr : 4f site à coordination 12 dans $Sr_3Ti_2O_7$

La : 4e Tb : 8j site à coordination 9

b - Modèle de distribution désordonnée : les ions alcalinoterreux et de terre rare sont considérés désordonnés sur les mêmes positions cristallographiques.

Les structures ont été affinées par une méthode de moindres carrés sur calculateur CAE 510 ; la fonction à minimiser est $f = \sum |w(I_{obs.} - I_{cal.})|$ (w étant le poids affecté à chaque triplet $h k l$). Pour le calcul des intensités nous avons utilisé les valeurs des facteurs de diffusion atomique f_o fournies par Thomas et Umeda ⁽⁴⁾ et pour les corrections de dispersion anormale, les parties réelle et imaginaire $\Delta f'$ et $\Delta f''$ calculées par Cooper ⁽⁵⁾ pour la radiation du cobalt et par Cromer ⁽⁶⁾ pour la radiation du fer. Nous avons introduit des facteurs de température estimés approximativement ; nous n'avons pas pu les affiner en raison du petit nombre d'observations.

Pour le composé $BaLa_2Fe_2O_7$, les intensités ont été pondérées de $\frac{1}{\sigma^2}$ (σ = écart type de la mesure). L'affinement de la structure au moyen des rayons X a conduit à un facteur de confiance $R = 6,8 \%$. Les atomes Ba et La étant indiscernables aux rayons X en raison de leur voisinage dans le tableau périodique, la question de distribution de ces atomes a été étudiée au moyen d'un diagramme

de diffraction neutronique, où les longueurs de Fermi sont très différentes ($b(\text{La}) = 0,83 \times 10^{-12} \text{ cm}$; $b(\text{Ba}) = 0,52 \times 10^{-12} \text{ cm}$). Seul le modèle de distribution désordonnée a donné satisfaction avec un facteur de confiance $R = 3,9 \%$. Néanmoins, une distribution partiellement ordonnée avec $(2 - x) \text{ Ba} + x \text{ La}$ en 2b et $(4 - x) \text{ La} + x \text{ Ba}$ en 4e avec une faible valeur de x n'est pas exclue ; seule une étude sur monocristal par diffraction neutronique permettrait de résoudre ce problème. Les atomes de Sr et La sont désordonnés aussi dans la structure de $\text{SrLa}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ ⁽²⁹⁾. Il semble que la distribution désordonnée existe aussi pour les atomes Sr et La dans le cas du composé $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ⁽⁷⁾. Toutefois, comme les résultats sont basés sur une comparaison des intensités mesurées sur poudres avec celles calculées pour les positions atomiques de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, un affinement de la structure du composé en vue d'une confirmation de la distribution mérite d'être fait.

Dans le tableau II-1, sont consignés les paramètres de positions affinés pour $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Il est à noter que les paramètres déterminés au moyen des neutrons sont sensiblement différents de ceux déterminés aux rayons X. Ceci peut être dû au fait que les deux diagrammes n'ont pas été effectués à la même température : celui de diffraction neutronique a été enregistré à 450°C , température à laquelle le fer se trouve à l'état paramagnétique et les raies magnétiques ne viennent pas perturber le diagramme nucléaire. Les tableaux II-2 et II-3 permettent d'établir une comparaison entre les intensités observées et calculées aux rayons X et aux neutrons.

TABLEAU II-1

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

Atome	Position	$\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$		$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$
		z	T	z
$\frac{1}{3}(\text{Ba}, 2\text{La})$	2(b) 00 $\frac{1}{2}$	0.5	0.3	0.5
$\frac{1}{3}(\text{Ba}, 2\text{La})$	4(e) 00z	0.3181 ± 0.0003 0.323 ± 0.004	0.3	0.312
Fe	4(e) 00z	0.0967 ± 0.001 0.103 ± 0.003	0.4	0.094
O ₁	2(a) 000	0.0	0.5	0.0
O ₂	8(g) 0 $\frac{1}{2}$ z	0.107 ± 0.0005 0.105 ± 0.003	0.5	0.094
O ₃	4(e) 00z	0.204 ± 0.004 0.216 ± 0.006	0.5	0.188

^a Commentaire: 1^{er} Paramètre: déterminé aux RX à la température ambiante. 2^e Paramètre: déterminé aux neutrons à 450°C .

TABLEAU II-2

COMPARAISON DES INTENSITES OBSERVEES ET CALCULEES AUX RAYONS-X POUR LE COMPOSE $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
002	0	~0	301	*	50
004	0	~0	0.0.16 }	174	177
101	4	7	2.0.12 }		
006	41	60	2.2.6 }	480	520
103	22	29	2.1.11 }		
105	610	577	303	*	18
110	429	408	305	303	314
112	0	4	310	424	417
008	0	5	312	*	3
114	51	41	228	*	15
107	98	74	314	*	29
116	383	343	307	*	35
0.0.10	147	145	2.0.14	*	64
109	37	55	2.1.13	*	4
200	578	514	1.1.16	130	160
202	0	~0	316 }	658	677
118	66	62	1.0.17 }		
204	0	1	0.0.18	*	7
211	134	115	2.2.10	246	268
0.0.12	60	47	309	*	23
206	192	175	318	*	63
1.0.11 }	288	275	2.1.15 }	127	157
213 }			321 }		
1.1.10	280	263	2.0.16 }	232	244
215	845	812	2.2.12 }		
208	0	~0	3.0.11 }	169	192
217	103	96	323 }		
0.0.14	0	22	1.1.18	*	5
1.0.13	0	3	3.1.10	294	312
1.1.12	166	185	1.0.19 }	633	568
2.0.10	358	366	325 }		
219	*	67	0.0.20	*	3
220	382	342	327	*	57
222	*	~0	2.2.14	*	51
224	*	~0	3.0.13	*	2
1.1.14	*	22	3.1.12	175	236
1.0.15	*	42	2.1.17	516	499
			2.0.18	*	22

^a p: multiplicité de la réflexion.

^b *: intensité non mesurable.

TABLEAU II-3

COMPARAISON DES INTENSITES OBSERVEES ET CALCULEES
AUX NEUTRONS POUR LE COMPOSE $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
002	2.0	1.7
004	35	41
101	44	29
006 }	4.4	3.5
103 }		
105 }	340	342
110 }		
112	20	14
114	136	139
107	102	102
116	194	198
0.0.10	288	299

Pour le composé $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, présentant une surstructure de celle de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, il n'a pas été possible d'obtenir un affinement convergent en utilisant comme paramètres de départ ceux de la structure type. Les atomes étant manifestement trop écartés de leurs positions idéales, nous avons été obligés de déterminer approximativement les positions des atomes lourds en effectuant une projection de Fourier sur le plan (100) ⁽⁸⁾. Les atomes d'oxygène ont été placés de façon à respecter les coordinations de la structure type et à fournir des distances cations-oxygènes raisonnables. Plusieurs cycles d'affinement ont été entrepris avec des jeux appropriés de pondération des observations, ceci pour éviter que les raies fortes, raies de la structure fondamentale, attirent les paramètres vers les valeurs idéales de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Nous avons ainsi exclu du premier cycle les raies fortes ; pour le second les intensités ont toutes été pondérées de $\frac{1}{I}$ et pour le dernier, une pondération en $\frac{1}{\sigma^2}$ a été utilisée.

Seul le modèle de distribution ordonnée a conduit à un accord satisfaisant, les facteurs de confiance aux rayons X et aux neutrons étant respectivement de 7 % et 2 %.

Les tableaux II-4 et II-5 permettent d'établir une comparaison entre les intensités observées et calculées. Le tableau II-6 donne les positions cristallographiques occupées par les ions et les paramètres correspondants. Les distances interatomiques, calculées à partir des paramètres de position déterminées aux rayons X, sont consignées dans les tableaux II-7 et II-8.

TABLEAU II-4

COMPARAISON ENTRE INTENSITES CALCULEES ET OBSERVEES AUX NEUTRONS POUR LE COMPOSE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
002	3.6	3.8	116}	282	293
101	~0	3.1	107}		
004	107	103	008}	575	573
103	11	15	204}		
111	131	137	212}		
112	5	2.5	213}	540	542
113	~0	0.8	117}		
006}	46	43	206}	536	532
105}			215}		
114	37	35	118}		
115}	1240	1250	0010}	4210	4250
200}			220}		
202			221}		
	20	16	222}		
			119	1035	1044

TABLEAU II-5

COMPARAISON ENTRE INTENSITES CALCULEES ET OBSERVEES AUX RAYONS-X POUR LE COMPOSE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
0 0 2	26	19	3 2 5	239	271
1 0 1	11	12	3 1 8	*	~0
0 0 4	25	13	1.1.13		
1 0 3	19	28	2.0.12		
1 1 0	0	1	3.0.9	601	556
1 1 1	137	124	0.0.14		
1 1 2	0	1	2 3 6		
1 1 3	273	286	2.2.10	962	913
0 0 6	246	174	4 0 0	744	795
1 0 5	36	39	4 0 2		
1 1 4	0	2	3 1 9	364	436
1 1 5	2000	1950	3 2 7	*	9
2 0 0	1270	1270	4 1 0		
2 0 2	95	77	4 1 1	197	244
1 0 7			4 0 4	*	16
1 1 6	28	13	4 1 2	*	45
0 0 8			1.1.14	*	~0
2 1 0	169	150	2.2.11	*	~0
2 1 1	0	14	4 1 3	*	10
2 0 4	53	41	3.1.10	*	~0
2 1 2	0	14	3 3 0	*	24
2 1 3	64	54	3 2 8	*	45
1 1 7	113	100	3 3 1	*	47
2 1 4	0	~0	4 1 4	*	~0
2 0 6	809	818	2.1.13	*	18
2 1 5	73	47	3 3 2	*	7
1 1 8	0	12	3.0.11	90	126
1 0 9	0	7	1.0.15	*	~0
2 1 6			3 3 3	*	6
0.0.10	621	582	4 0 6	240	200
2 2 0	1565	1495	4 1 5	*	19
2 2 1	*	1	3 3 4		
2 2 2	*	20	2.2.12		
1 1 9	448	438	3 2 9	510	506
2 2 3	0	5	2.0.14		
2 1 7	0	~0	3.1.11		
2 0 8			1.1.15	890	930
3 0 1	325	334	4 1 6	400	430
2 2 4	0	24	3 3 5		
3 0 3	119	166	4 2 0		
1.1.10	0	9	4 2 1	1663	1657
2 2 5	0	3	0.0.16		
2 1 8			4 2 2	*	7
3 1 1	186	237	2.1.14	*	69
3 1 3	250	263	4 2 3	*	25
3 1 2	*	11	3 3 6	*	9
1.0.11	*	24	4 1 7	*	1
2 2 6	360	357	3.2.10	*	27
3 0 5	180	180	4 0 8	*	37
3 1 4	0	~0	4 2 4	*	10
0.0.12	101	95	2.2.18	*	3
2 1 9	*	~0	3.1.12	*	8
1.1.11	749	695	3 3 7	*	40
2 2 7			4 2 5	*	19
2.0.10	846	840	4 1 8	*	18
3 1 5	2281	2320	1.1.16	*	6
3 0 7			3.0.13	*	45
2.1.10	51	77	3.2.11		
3 1 6			2.1.15	170	236
2 2 8			4 2 6		
3 2 0	186	150	3 3 8	455	500
			3.1.13	*	60

Tableau II-5 (suite)

$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$	$h k l$	$p F_o ^2$	$p F_c ^2$
3 2 1	*	90	4.1.9	230	243
1.1.12	0	10	2 2 14		
3 2 2	0	10	4.0.10		
3 2 3	133	200	2.0.16	300	292
3 1 7	95	110	3.2.12	*	35
3 2 4	*	~0	3 3 9	*	120
1 0 13	*	~0	1.1.17	639	642
2 2 9	*	~0	4.1.10	*	100
2 1 11	*	25	4 3 2	*	32
4 3 0	478	550	3.1.14	*	~0
4 2 8			0.0.18	*	7
4 3 1			2.2.15	*	~0
5 0 1					
2.1.16					

* *: intensité non mesurable.

TABLEAU II-6

PARAMETRES DES POSITIONS ATOMIQUES DE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7^a$

Atome	Position	$\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$			$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$	
		x	z	T	x	z
Sr	4(f)	0.264 ± 0.002	0.0	0.35	0.250	0.0
	$x x 0$	0.263 ± 0.002				
Tb	8(j)	0.276 ± 0.001	0.1823 ± 0.0003	0.30	0.250	0.188
	$x x z$	0.276 ± 0.001	0.1823 ± 0.0003			
Fe	8(j)	0.248 ± 0.004	0.4006 ± 0.0009	0.40	0.250	0.406
	$x x z$	0.250 ± 0.002	0.4020 ± 0.0005			
O_1	4(g)	0.784 ± 0.016	0.0	0.50	0.750	0.0
	$x x 0$	0.808 ± 0.010				
O_2	8(j)	0.207 ± 0.009	0.285 ± 0.003	0.50	0.250	0.312
	$x x z$	0.179 ± 0.004	0.292 ± 0.001			
O_3	8(h)	0.0	0.126 ± 0.004	0.50	0.0	0.094
	$0 \frac{1}{2} z$		0.118 ± 0.003			
O_4	4(e)	0.0	0.108 ± 0.009	0.50	0.0	0.094
	$0 0 z$		0.118 ± 0.003			
O_5	4(e)	0.0	0.408 ± 0.009	0.50	0.0	0.406
	$0 0 z$		0.421 ± 0.002			

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

TABLEAU II-7

DISTANCES INTERATOMIQUES (en Å)
DANS LE COMPOSE $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Coordination de l'ion en 2(b)

A-O₁: 2.78×4

A-O₂: 2.93×8

Coordination de l'ion en 4(e)

A-O₂: 2.52×4

A-O₃: 2.80×4

A-O₃: 2.37×1

Coordination de Fe³⁺

Fe-O₂: 1.97×4

Fe-O₁: 1.99×1

Fe-O₃: 2.25×1

Distances Fe-Fe

Fe-Fe(Oz): 4.03×1

(Ox): 3.93×4

(xx): 5.56×4

(xxz): 5.62×4

} dans le même
double bloc

: 6.97×4 entre blocs

TABLEAU II-8

DISTANCES INTERATOMIQUES (en Å)
DANS LE COMPOSE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Coordination de Sr²⁺

Sr-O₁: 2.66×2

Sr-O₁[']: 2.88×2

Sr-O₅: 2.58×2

Sr-O₄: 2.96×2

Sr-O₃: 3.15×4

Coordination de Tb³⁺

Tb-O₂: 2.15×1

Tb-O₂[']: 2.45×2

Tb-O₅: 2.55×1

Tb-O₃: 2.24×2

Tb-O₄: 2.64×1

Tb-O₂^{''}: 3.20×2

Coordination de Fe³⁺

Fe-O₁: 1.97×1

Fe-O₃: 2.02×2

Fe-O₄: 1.96×1

Fe-O₅: 1.96×1

Fe-O₂: 2.28×1

Distances Fe-Fe

Fe-Fe(Oz): 3.87×1

(xx): 3.89×4

(Ox, xz): $5.50 - 8$

} dans le même
double bloc

: 6.56×4 entre blocs

B - STRUCTURE DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_{20}\text{O}_{27}$ DÉTERMINÉE SUR MONOCRISTAL

Les mesures d'intensités ont été effectuées sur diffractomètre automatique à quatre cercles Hilger and Watts à la radiation $\text{MoK}\alpha$. La procédure de collection des intensités a été décrite ailleurs ⁽⁹⁾. L'échantillon était une sphère de 0,072 mm orientée avec l'axe [100] parallèle à l'axe du diffractomètre. Toutes les réflexions contenues entre $\theta = 2^\circ$ et $\theta = 35^\circ$ ont été mesurées. Les réflexions avec une hauteur de pic inférieure à 10 fois le fond continu n'ont pas été retenues. Le nombre de réflexions utilisées dans l'affinement a été de 243. Les facteurs de structure ont été déduits après corrections de Lorentz - polarisation et absorption.

L'affinement a été effectué à l'aide du programme LINEX écrit par P. Coppens, permettant l'affinement de l'extinction d'après ⁽¹⁰⁾. Les facteurs de diffusion ont été ceux de l'atome neutre fournis par Doyle et Turner ⁽¹¹⁾ et les coefficients de dispersion anormale ceux de Cromer et Liberman ⁽¹²⁾.

Les réflexions ont été pondérées de $w = \frac{1}{\sigma^2}$, avec :

$$\sigma = 0,5 \sqrt{1/pF^2 + \alpha^2 F^2}$$

où p est le poids statistique de la mesure d'intensité et α un paramètre empirique, qui a été choisi égal à 0,05.

Les valeurs initiales pour les paramètres de position et les facteurs isotropes de température ont été celles déterminées pour $\text{SrTb}_2\text{Fe}_{20}\text{O}_{27}$ ⁽¹⁾. Dans un premier temps, les ions Sr et Nd ont été considérés ordonnés et occupant les sites 4f (xx0) et 8j (xxz) respectivement du groupe $P4_2/\text{mm}$. Un affinement sur les taux d'occupation de ces sites a abouti à des valeurs supérieures à 1 pour Sr et inférieures à 1 pour Nd, ce qui équivaut à un désordre partiel de Sr et Nd (les courbes $f_0 + \Delta f'(\theta)$ pour Sr et Nd sont sensiblement homothétiques dans le domaine angulaire où nous avons collecté des intensités).

Enfin, les paramètres de position et de désordre entre Sr et Nd étant constants, les facteurs de température anisotropes ont été affinés pour les cations. Les oxygènes étant très légers par rapport aux cations, nous n'avons pu affiner leurs facteurs de température anisotropes. De plus, il existe de fortes corrélations entre le facteur d'échelle, paramètres de désordre, facteurs de tempéra-

ture et extinction ce qui limite la précision de l'affinement. Pour les cations, nous avons tenu compte du fait que dans la structure idéale de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, ces ions occupent des sites à symétrie telle que les tenseurs des vibrations sont diagonaux. Seuls les termes diagonaux ont donc été affinés.

Les facteurs de confiance R et wR étaient de 0,034 et 0,027 respectivement. Les paramètres de position et thermiques finaux sont consignés dans le tableau II-9. Les distances interatomiques et leurs écarts types figurent dans le tableau II-10. Enfin, une comparaison des facteurs de structure observés et calculés est fournie en annexe.

La distribution des ions Sr^{2+} et Nd^{3+} sur les sites est :

$$4f : 0,8 \text{ Sr} + 0,2 \text{ Nd} ; 8j : (0,2 \text{ Sr} + 0,8 \text{ Nd}) \times 2$$

Cette distribution entraîne une quantité de Sr > 1 qui doit être compensée soit par un déficit d'oxygène de l'ordre de 1,5% (à comparer à $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$ ⁽¹³⁾) soit par la présence de 10 % de fer à l'état tétravalent. L'étude par effet Mössbauer (chapitre VI) montre la présence de Fe^{4+} dans une proportion comparable (15%).

TABEAU II-9

Paramètres de position et thermiques de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

	x	z	U_{11}^*	U_{33}
Sr	0,2549(3)	0,0	0,0119(6)	0,0080(8)
Nd	0,2631(1)	0,18245(5)	0,0099(3)	0,0068(4)
Fe	0,2541(2)	0,4038(1)	0,0061(7)	0,0075(9)
O(1)	0,7855(15)	0,0	0,021(5)	
O(2)	0,2143(8)	0,2953(4)	0,021(4)	
O(3)	0,0	0,1027(5)	0,008(3)	
O(4)	0,0	0,1154(9)	0,009(4)	
O(5)	0,0	0,4107(8)	0,014(5)	

* les paramètres thermiques des oxygènes sont les U isotropes.

TABLEAU II-10

Distances interatomiques (en Å) dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Coordination de l'ion en 4f : 0,8 Sr + 0,2 Nd

Sr-O(1) : 2,581(12) x 2
Sr-O(1)' : 2,946(12) x 2
Sr-O(3) : 2,828(7) x 4
Sr-O(4) : 2,596(13) x 2
Sr-O(5) : 3,107(14) x 2

Coordination de l'ion en 8j : 0,8 Nd + 0,2 Sr

Nd-O(2) : 2,322(9) x 1
Nd-O(2)' : 2,509(7) x 2
Nd-O(2)'' : 3,077(7) x 2
Nd-O(3) : 2,547(5) x 2
Nd-O(4) : 2,670(12) x 1
Nd-O(5) : 2,426(10) x 1

Coordination de Fe^{3+}

Fe-O(1) : 1,963(2)
Fe-O(3) : 1,950(1) x 2
Fe-O(4) : 1,988(3)
Fe-O(5) : 1,967(4)

Fe-O(2) : 2,214(9)

II - DESCRIPTION ET DISCUSSION DES STRUCTURES

A - LES EMPILEMENTS DE BLOCS PÉROVSKITE

La structure pérovskite, que nous représentons par la formule ABX_3 , est un empilement cubique compact d'atomes d'oxygène et de gros cations A, dans les interstices octaédriques duquel se placent les petits cations B. Les cations A ont un voisinage de 12 anions équidistants. Les octaèdres des cations B sont unis par leurs sommets et forment une charpente à trois dimensions.

Nous pouvons aussi décrire la structure pérovskite comme une succession de couches bidimensionnelles de composition AX et BX_2 . Nous appelons "bloc bidimensionnel de type pérovskite" une succession de trois plans AX- BX_2 -AX de composition A_2BX_4 et d'épaisseur une maille pérovskite.

La structure type de K_2NiF_4 est un empilement de tels blocs bidimensionnels pérovskite, translatés l'un par rapport à l'autre de $\vec{a}_0/2 + \vec{b}_0/2$, $\vec{a}_0$ et $\vec{b}_0$ étant les paramètres de périodicité dans la couche (figure II-1). Il en résulte une structure quadratique centrée où les couches sont perpendiculaires à la direction [001] (figure II-2).

Le glissement des blocs pérovskite amène des cations A en face des anions et donne ainsi naissance à une couche de raccordement de ces blocs dont la structure est du type NaCl.

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

La structure type $Sr_3Ti_2O_7$ est un empilement comparable des blocs bidimensionnels ayant cette fois une épaisseur de deux mailles pérovskite. Il en résulte toujours une structure quadratique centrée. Pour les gros cations A, deux sites sont à envisager : ceux qui occupent le milieu du double bloc sont entourés de 12 voisins oxygène, comme dans la structure pérovskite, tandis que ceux qui font partie de la couche de raccordement ont un entourage de 9 voisins.

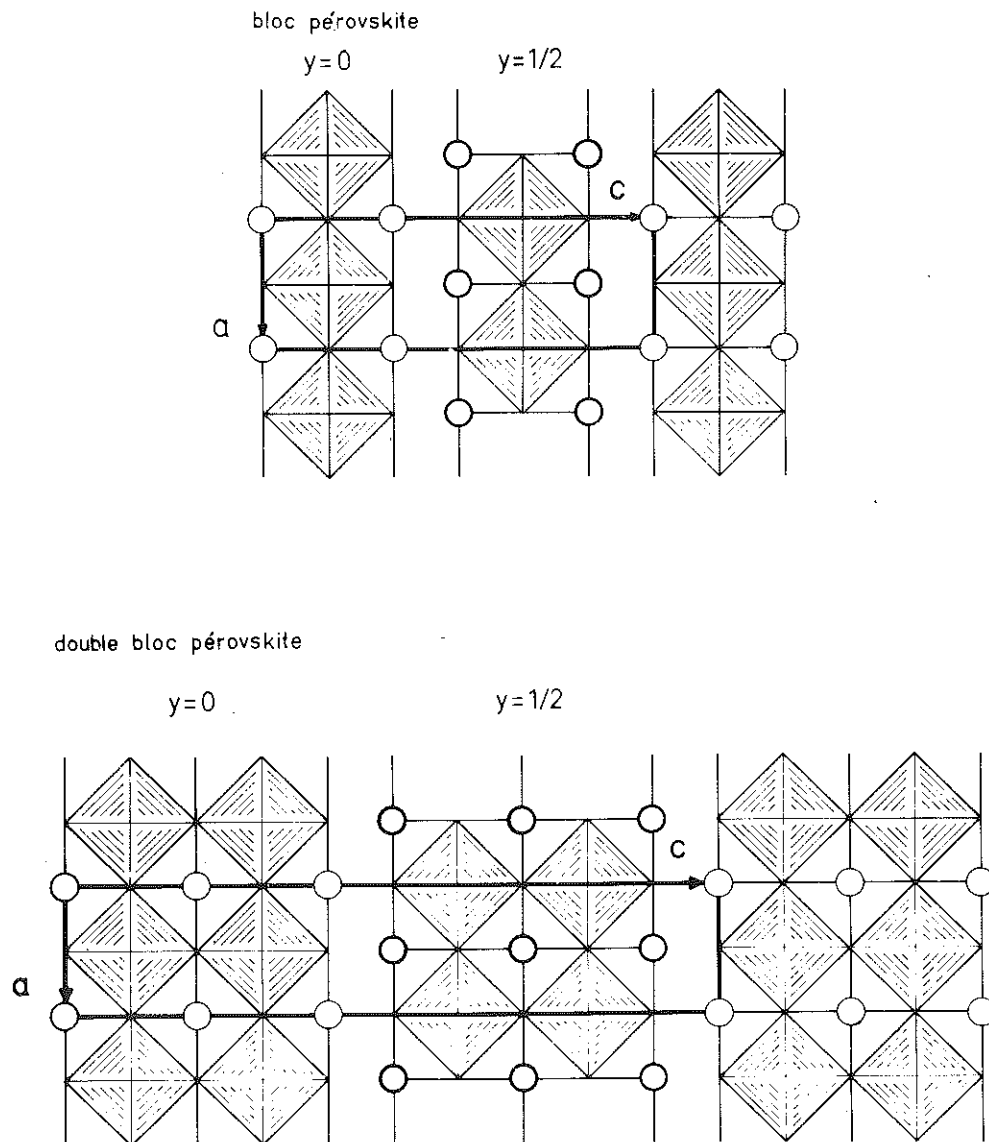


FIGURE II-1

Empilements de simples et doubles blocs à structure pérovskite
rencontrés respectivement dans les structures de type Sr_2TiO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$
(y représente la cote des différents blocs dans la direction b)

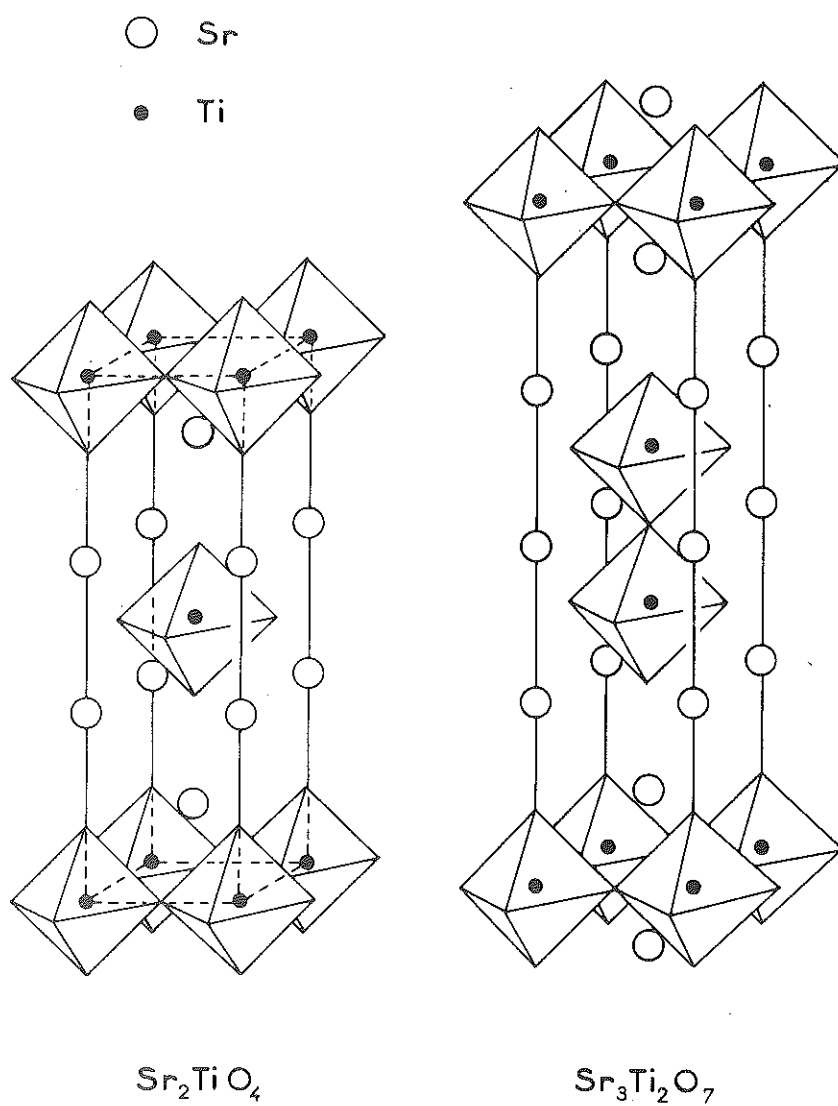


FIGURE II-2

Structures de type Sr_2TiO_4 et $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$

On rapporte aussi l'existence du composé $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ⁽²⁾, qui serait un empilement de blocs d'épaisseur trois mailles pérovskite.

Nous signalons aussi l'existence d'empilements de blocs bidimensionnels du type pérovskite taillés de façon différente. C'est le cas des composés BaZnF_4 ⁽¹⁴⁾ et NaNbO_2F_2 ⁽¹⁵⁾ où les blocs sont taillés suivant une diagonale de face de la maille pérovskite, avec formation de sites à coordination 8 dans le cas idéal, plus ou moins déformés dans les structures réelles. Le composé $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ⁽¹⁶⁾ est un autre exemple d'empilement du même type avec des blocs d'épaisseur double des précédents.

B - DISCUSSION SUR LA STRUCTURE DES COMPOSÉS $\text{AlN}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Les composés étudiés possèdent une structure très analogue à celle de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Ils présentent toutefois quelques différences significatives (figure II-3).

Le polyèdre de coordination de l'ion Fe^{3+} n'est pas un octaèdre. En effet dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, cet ion est entouré de 5 voisins oxygène sous forme de pyramide quadratique. Cependant, les quatre oxygènes de la base de cette pyramide ne sont pas situés rigoureusement au même plan ; il y a une tendance pour que la pyramide quadratique devienne une bipyramide triangulaire. Pour $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, cette pyramide quadratique est parfaite (figure II-4) tandis que pour $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, c'est une bipyramide triangulaire (figure II-5). La moyenne des 5 distances Fe-O est de 1,964(2) Å pour $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (1,97 Å pour $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et 1,98 Å pour $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$) valeur intermédiaire entre les distances moyennes de 1,890 et 2,045 caractéristiques des entourages tétraédrique et octaédrique de Fe^{3+} d'après Shannon et Prewitt ⁽¹⁷⁾ ; elle est caractéristique d'un entourage à 5 voisins. Le sixième voisin est éloigné à une distance de 2,214 Å (2,28 pour $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et 2,25 pour $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$). On rencontre ce type de coordination à cinq voisins, sous forme de bipyramide, dans la structure de l'hexaferrite de baryum, pour le fer en position 2b ⁽¹⁸⁾.

La coordination du fer à cinq voisins, ainsi que la distribution des atomes de terre rare et d'alcalinoterreux ont été confirmées par l'étude en spectrométrie Mössbauer (chapitre VI). La valeur du couplage quadrupolaire ΔE dans l'état paramagnétique est de l'ordre de 0,6 à 0,7 mm/s ; ce sont des valeurs très grandes pour qu'un ion sphérique tel que Fe^{3+} se trouve dans un site à symétrie cubique.

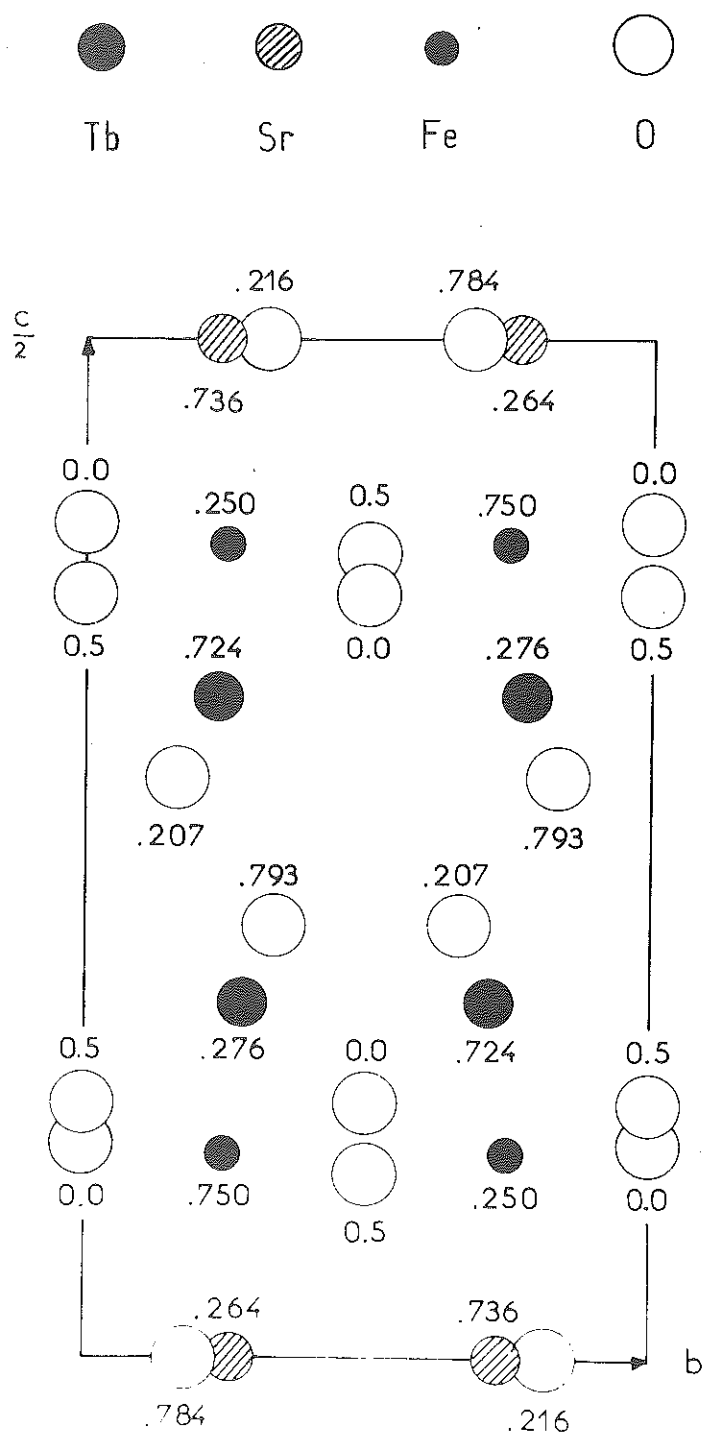


FIGURE II-3

Projection de la structure de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ sur le plan (100)

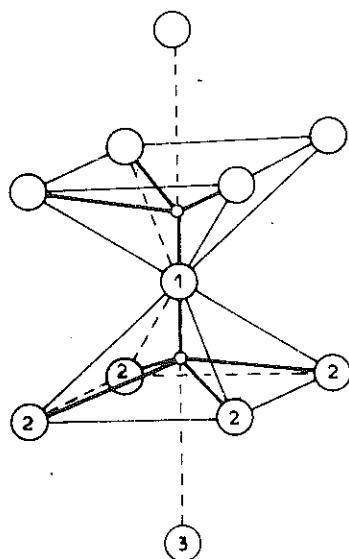


FIGURE II-4

Polyèdre de coordination de Fe^{3+} en forme de pyramide quadratique dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$
En pointillé le sixième voisin O_3 éloigné

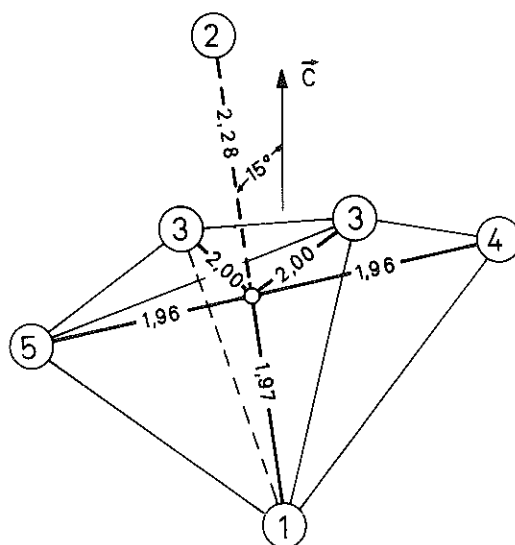


FIGURE II-5

Polyèdre de coordination de Fe^{3+} en forme de bipyramide dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$
En pointillé le sixième voisin, $\text{O}(2)$, éloigné

La largeur des raies Mössbauer pour $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et pour tous les autres composés excepté $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ est presque égale à la largeur minimale naturelle. Par contre, pour les deux derniers, les raies sont larges. Ceci confirme l'ordre des atomes Sr et Tb et le désordre de Ba et La et de Sr et Nd. Pour les autres composés, non étudiés aux rayons X, on doit conclure que la terre rare et l'alcalinoterreux sont vraisemblablement ordonnés.

Dans tous les cas étudiés, bien qu'on soit en présence de deux types structuraux relativement distincts, le fer possède une coordination de 5 voisins. Tous les composés du type $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ mis en évidence jusqu'à ce jour, dont les structures restent d'ailleurs à déterminer en détail, contiennent à la place du Ti^{4+} des cations susceptibles d'accepter un voisinage octaédrique très déformé, comparable à celui que nous avons rencontré pour le fer.

On rencontre, dans la littérature, les composés $\text{Sr}_3(\text{Ba}_3)\text{Zr}_2\text{O}_7$ ⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾, $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ ⁽²¹⁾, $\text{K}_3\text{Zn}_2\text{F}_7$ ⁽²²⁾, $\text{K}_3\text{Mn}_2\text{F}_7$ ⁽²³⁾, $\text{K}_3\text{Fe}_2\text{F}_7$ ⁽²⁴⁾. Par contre, pour les cations qui admettent difficilement des entourages octaédriques déformés, les composés correspondants sont très difficiles à préparer. Ainsi le composé $\text{K}_3\text{Ni}_2\text{F}_7$ n'a été préparé qu'en utilisant une très forte pression de 65 Kbar ⁽²⁵⁾ ; de même, le composé $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ ⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ n'est pas stoechiométrique et n'a pu être préparé que sous forte pression d'oxygène. Nos essais de préparation de composés de formule $\text{Ba}(\text{Sr})\text{Ln}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ se sont avérés infructueux. Par contre, dans les composés $\text{SrLn}_2\text{Al}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Gd) qui ont été étudiés ⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾, l'ion Al^{3+} possède le même environnement que le fer dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Aussi, les composés correspondants avec les cations V^{3+} , Mn^{3+} , Ga^{3+} ont été mis en évidence ⁽³⁰⁾ ; or ces cations sont bien connus pour accepter des voisinages octaédriques déformés ainsi que des voisinages pentacoordinés.

Les descriptions de la structure type de $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ⁽²⁾⁽³⁾ n'étant basées sur aucun calcul précis d'intensités, celle-ci mérite d'être affinée pour confirmation de l'entourage octaédrique du titane.

Dans la structure des composés $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, l'ion de terre rare ne forme plus avec les oxygènes un réseau carré, comme c'est le cas pour $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Cette disposition l'éloigne de deux voisins $\text{O}(2)''$, qui se trouvent écartés à une distance de 3,077(7) Å (3,20 Å pour $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$). La variation de la distance des huitième et neuvième voisins $\text{O}''(2)$ en fonction du rayon du cation central (compte-tenu du désordre entre la terre rare et l'alcalinoterreux) est représentée sur la figure II-6. On remarque que cette distance varie en sens

inverse du rayon ionique de l'ion central, ce qui indique que l'on ne peut considérer ces oxygènes comme des premiers voisins que dans le composé $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Les distances des 7 premiers voisins varient proportionnellement au rayon ou bien elles restent stables. La distance moyenne des 7 voisins dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ est de $2,50(1) \text{ \AA}$ qui est à comparer à la valeur de $2,49 \text{ \AA}$ calculée d'après le taux de désordre entre Sr et Nd trouvé lors de l'affinement.

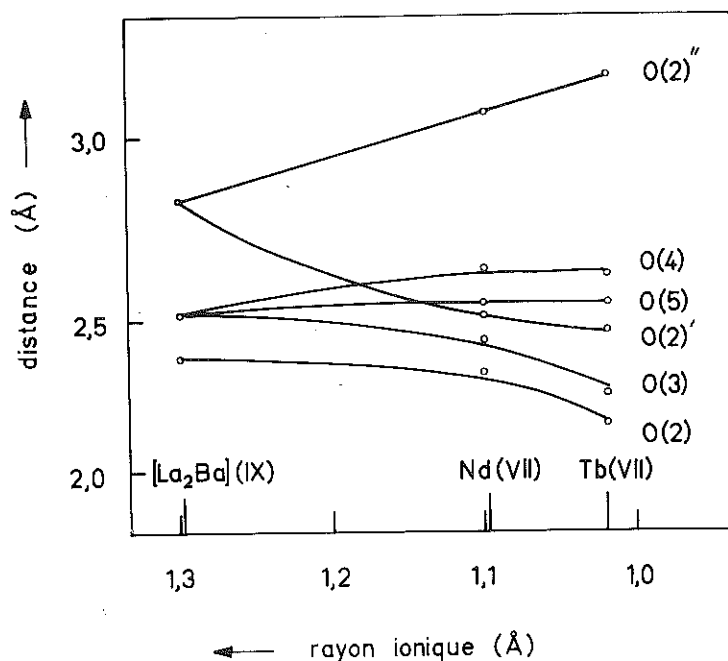


FIGURE II-6

Distances des voisins oxygènes de la terre rare en fonction de son rayon ionique

Le phénomène de diminution du nombre de premiers voisins en fonction du rayon de la terre rare est analogue à celui observé dans le cas des orthoferrites des terres rares ^(31 - 33). Marezio et al., par une étude des distances interatomiques, ont démontré que c'est surtout la coordination de la terre rare qui varie avec le rayon de celle-ci, la coordination du fer n'étant pas affectée. En effet, la coordination de la terre rare dans les orthoferrites est de 8 voisins pour la série du Nd au Tb. Entre Dy et Lu, les septième et huitième voisins ont tendance à s'éloigner, bien qu'ils puissent encore être considérés comme des premiers voisins. Le neuvième atome d'oxygène, qui est un second voisin pour les ions terres rares du Lu^{3+} au Nd^{3+} , se rapproche brusquement à partir du Pr^{3+} et devient un premier voisin pour La^{3+} . Il semble que le même phénomène existe aussi dans le cas des orthogallates ⁽³²⁾, orthochromites ^{(33) (34)}, orthovanadites ^{(35) (36)}, et orthorhodites ⁽³⁷⁾.

Les voisins O(2)" qui sont rejetés du voisinage d'un ion néodyme se rapprochent d'un autre. Ainsi la distance moyenne des O(2) autour d'un néodyme est de 4 % plus courte que les autres distances Nd-O.

Le voisin O(2) qui s'éloigne de l'ion fer est précisément celui qui se rapproche de l'ion néodyme à une distance de 2,32 Å. La somme des distances de cet oxygène du néodyme et du fer est de 4,53 Å, très comparable à la somme des distances moyennes Nd-O et Fe-O qui est de 4,47 Å.

Des sept voisins de la terre rare, six sont disposés aux sommets d'un octaèdre déformé ; le septième, O(4), commun à deux polyèdres de coordination de terre rare, occupe aussi un des sommets de la bipyramide triangulaire de l'ion Fe^{3+} (figure II-7). Ce type de coordination à 7 voisins ainsi que la liaison des octaèdres par un septième voisin faisant partie de la bipyramide triangulaire est aussi rencontré dans les structures de La_2TiO_5 ⁽³⁸⁾ et Y_2TiO_5 ⁽³⁹⁾.

En ce qui concerne les facteurs de température anisotropes, on remarque que pour l'ion fer $\beta_{11} < \beta_{33}$, tandis que pour le néodyme, on a $\beta_{11} > \beta_{33}$. C'est une conséquence du fait que le voisin O(2), très rapproché de Nd et très éloigné de Fe, se situe sensiblement sur la même verticale que ces ions.

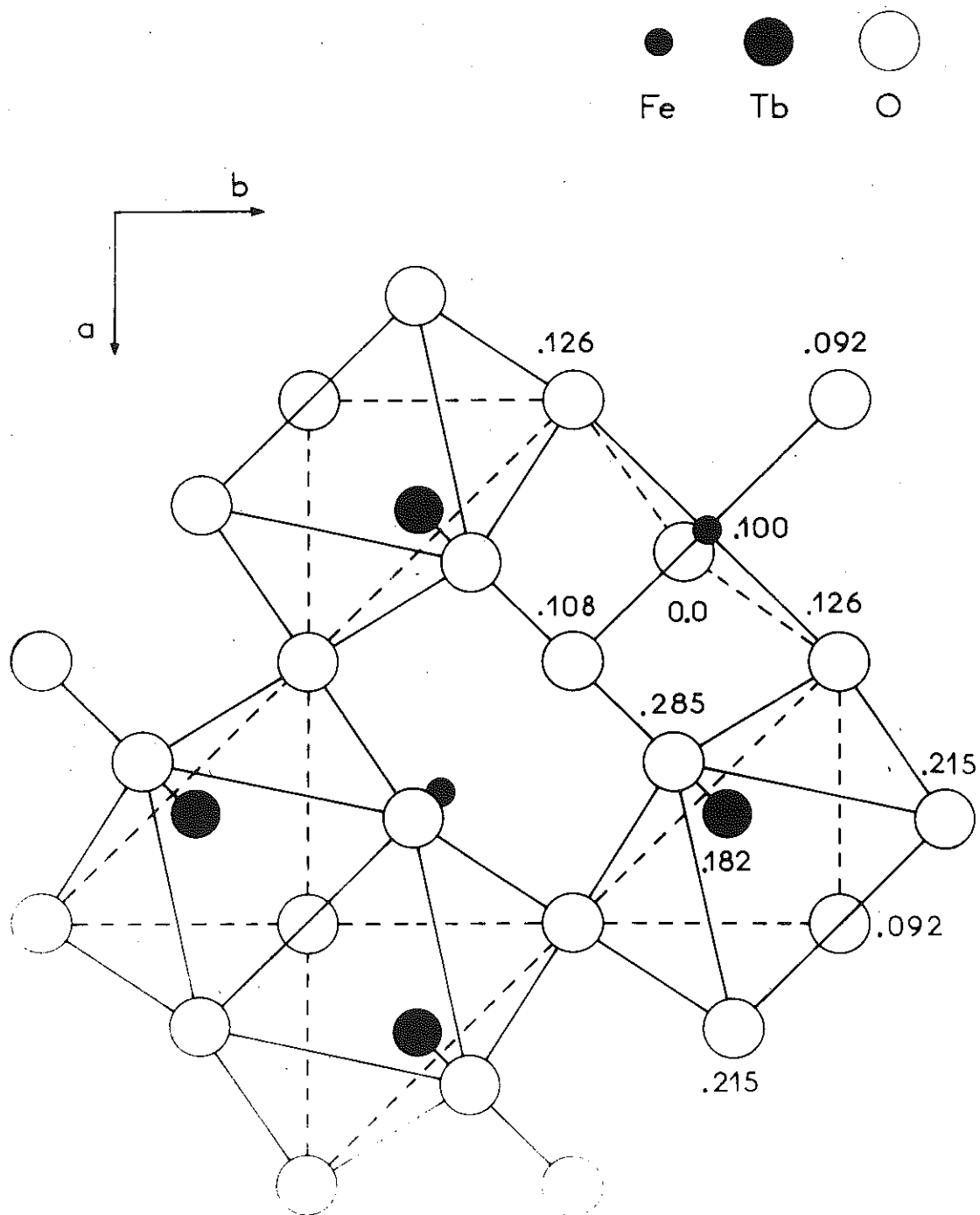


FIGURE II-7

Projection d'une partie de la structure de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$
illustrant l'enchaînement des polyèdres de coordination de Tb^{3+}

R É F É R E N C E S

- 1 - D. SAMARAS, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT
J. Solid State Chem., 7, 337 (1973)
- 2 - S.N. RUDDLESDEN, P. POPPER
Acta Cryst., 11, 54 (1958)
- 3 - K. LUKASZEWICZ
Rocz. Chem., 33, 239 (1959)
- 4 - L.H. THOMAS, K. UMEDA
J. Chem. Phys., 26, 293 (1957)
- 5 - M.J. COOPER
Acta Cryst., 16, 1067 (1963)
- 6 - D.T. CROMER
Acta Cryst., 18, 17 (1965)
- 7 - C. BRISI, P. ROLLANDO
Lincei-Rend. Sc. Fis. Mat. Nat., L, 33 (1971)
- 8 - D. SAMARAS
Thèse 3e cycle, Grenoble (1972)
- 9 - G. BASSI
J. Appl. Cryst., 6, 280 (1973)
- 10 - P. BECKER, P. COPPENS
Acta Cryst., A 30, 129 (1974)
- 11 - P.A. DOYLE, P.S. TURNER
Acta Cryst., A 24, 390 (1968)

- 12 - D.T. CROMER, D. LIBERMAN
J. Chem. Phys., 53, 1891 (1970)
- 13 - P.K. GALLAGHER, C.R. KURKJIAN
Inorg. Chem., 5, 214 (1966)
- 14 - H.G. von SCHNERING, P. BLECKMANN
Naturwiss., 55, 342 (1968)
- 15 - S. ANDERSON, J. GALT
Acta Cryst., 25, 847 (1969)
- 16 - J.K. BRANDON, H.D. MEGAW
Phylos. Mag., 21, 189 (1970)
- 17 - R.D. SHANNON, C.T. PREWITT
Acta Cryst., B 25, 925 (1969)
- 18 - V. ADELSKJOLD
Ark. Kemi Min. Geol., 12 A, N° 29, 1 (1938)
- 19 - M. PEREZ Y JORBA, G. TILLOCA, R. COLLONGUES
C.R. Acad. Sci., 260, 170 (1965)
- 20 - P. APPENDIDO, G. RAMONDA
Ann. Chim. (Roma), 61, 61 (1971)
- 21 - P. APPENDIDO, G. RAMONDA
Ann. Chim. (Roma), 61, 54 (1971)
- 22 - C. BRISI, P. ROLANDO
Ric. Sci., 36, 48 (1965)
- 23 - J.C. COUSSEINS
Rev. Chim. Min., 1, 573 (1964)
- 24 - R. DE PAPE
Bull. Soc. Chim. fr., N° 12, 3489 (1965)

- 25 - J.A. KAFALAS, J.M. LONGO
J. Solid State Chem., 4, 55 (1972)
- 26 - C. BRISI
Ann. Chim. (Roma), 51, 1399 (1961)
- 27 - J.B. MacCHESNEY, J.F. POTTER, R.C. SHERWOOD, H.J. WILLIAMS
J. Chem. Phys., 43, 1907 (1965)
- 29 - J. FAVA, G. LE FLEM
Mat. Res. Bull., 10, 75 (1975)
- 30 - J.C. JOUBERT, M.N. DESCHIZEAUX
(à paraître)
- 31 - P. COPPENS, M. EIBSCHÜTZ
Acta Cryst., 19, 524 (1965)
- 32 - M. MAREZIO, J.P. REMEIKA, P.D. DERNIER
Acta Cryst., B 26, 2008 (1970)
- 33 - M. MAREZIO, P. DERNIER
Mat. Res. Bull., 6, 23 (1971)
- 34 - S. GELLER
Acta Cryst., 10, 243 (1957)
- 35 - S. QUEZEL-AMBRUNAZ, M. MARESCHAL
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 86, 204 (1963)
- 36 - B. RENTER
Bull. Soc. Chim. France, 1053 (1965)
- 37 - R. CHAZALON, E.F. BERTAUT, D. TRAN QUI
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 87, 98 (1964)
- 38 - M. GUILLEN, E.F. BERTAUT
C.R. Acad. Sci. Paris, 262, 962 (1966)
- 39 - W.G. MUMME, A.D. WADSLEY
Acta Cryst., B 24, 1327 (1968)

CHAPITRE III

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES

I - MESURES DE SUSCEPTIBILITÉ (1)

Les susceptibilités magnétiques ont été mesurées sur des balances de translation ou sur magnétomètre à échantillon vibrant entre la température de l'hélium liquide et 1200 K dans des champs de 5 et 10 KOe. Les mesures ont été corrigées du diamagnétisme.

Quelques courbes de susceptibilité en fonction de la température sont montrées sur les figures III-1 à III-4.

Pour les composés contenant du lanthane, on observe un maximum de susceptibilité, caractéristique d'un ordre antiferromagnétique, aux températures de 540 et 545 K respectivement pour $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Dans la région paramagnétique, nous n'avons pas observé une loi de Curie-Weiss : un incident se produit aux environs de 650 K dont la cause pourrait être une impureté ou une oxydation partielle du composé (ces composés ont été préparés sous courant d'argon).

Pour les composés contenant une terre rare magnétique, les courbes $1/\chi(T)$ présentent en général un point anguleux, plus ou moins accentué à la température T_N . Cette température a été déterminée comme le point d'inflexion de la courbe de variation de la constante de Curie en fonction de la température (figure III-5). Les valeurs de T_N ainsi déterminées peuvent, dans certains cas, être assez imprécises.

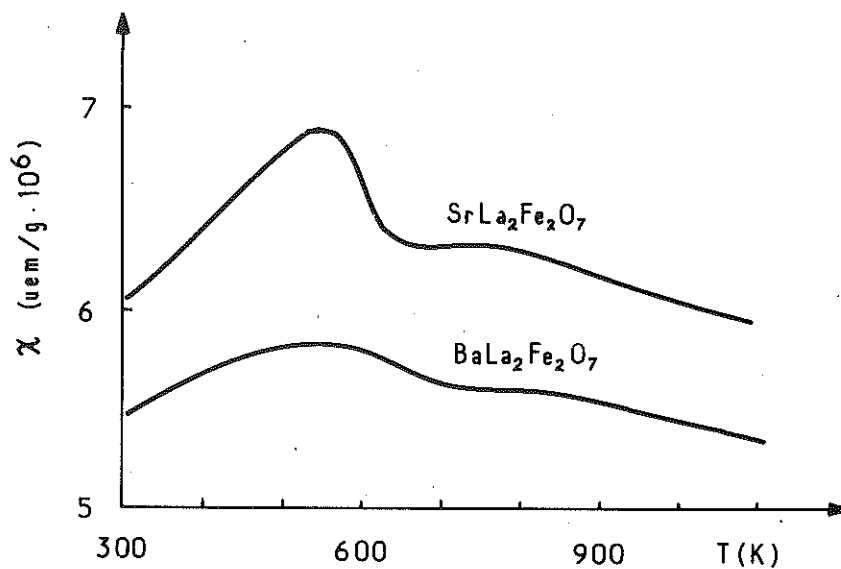


FIGURE III-1

Susceptibilité magnétique des composés $\text{SrLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$
en fonction de la température

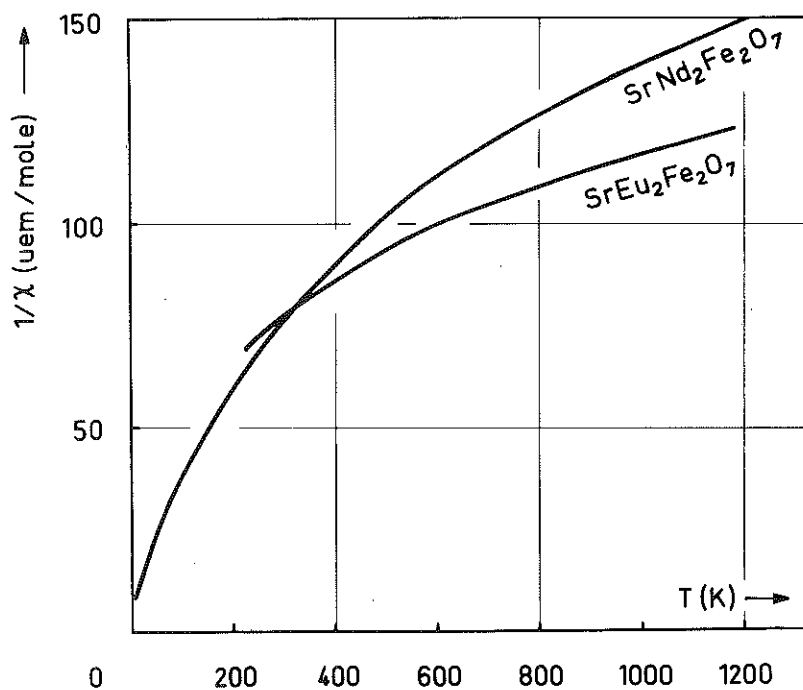


FIGURE III-2

Inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température
pour les composés $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

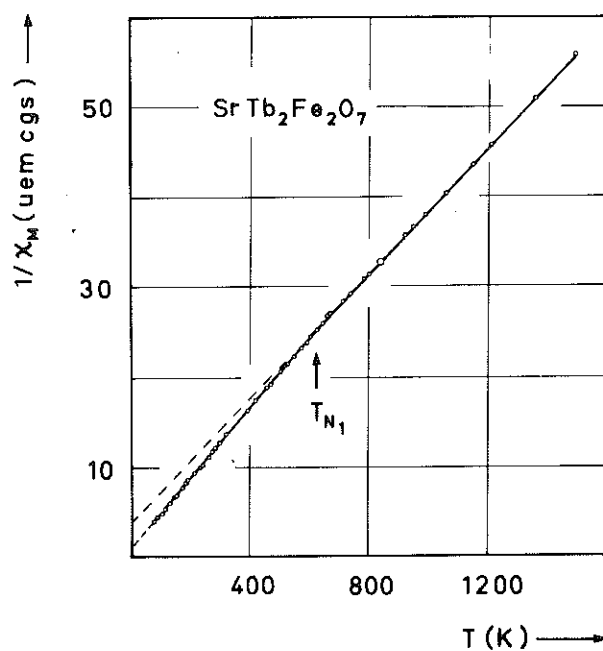


FIGURE III-3

Inverse de la susceptibilité molaire de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température

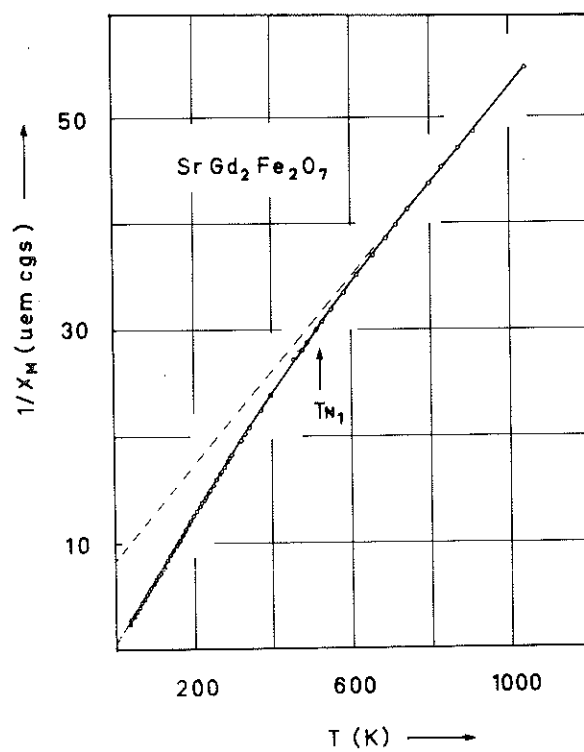


FIGURE III-4

Inverse de la susceptibilité molaire de $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température

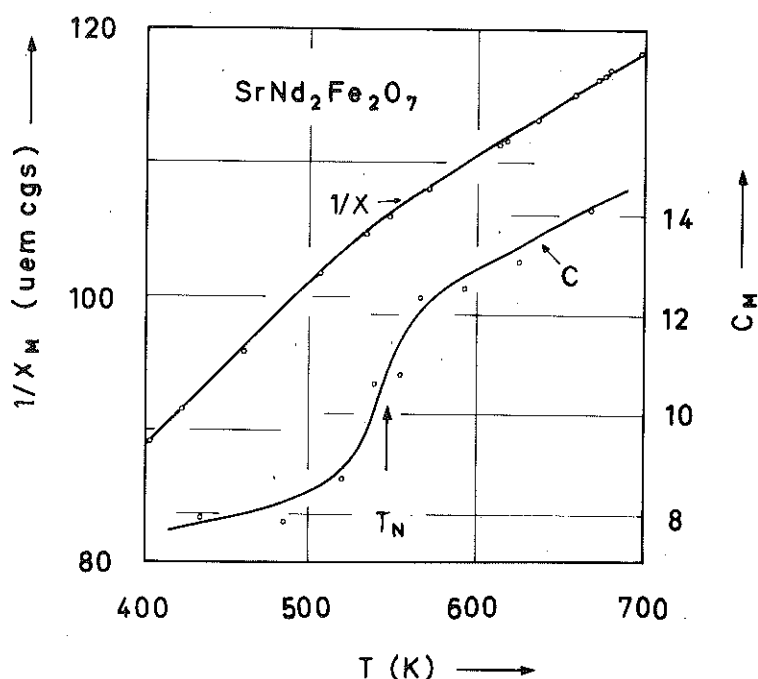


FIGURE III-5

Variation thermique de l'inverse de susceptibilité
et de la constante de Curie au voisinage de T_N

Au-dessus de la température de Néel, $1/\chi(T)$ est une droite pour Tb, une courbe très légèrement incurvée pour Gd et Pr, et une courbe à forte courbure pour Nd, Sm et Eu.

Pour les terres rares, Nd, Sm, Eu, la courbure de $1/\chi(T)$ dans le domaine paramagnétique peut s'expliquer par le paramagnétisme de Van Vleck provenant des termes supérieurs au terme de Hund (pour l'ion libre Eu^{3+} , l'écart énergétique entre le terme fondamental et le premier excité est de 320 K), ce qui se traduit par une variation thermique de la constante de Curie. La courbure très prononcée sur $\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ne nous a pas permis de déterminer une constante de Curie. Pour Nd, Sm, nous avons pu déterminer graphiquement la constante de Curie dans l'intervalle des températures 600-700 K où $1/\chi(T)$ n'est pas très incurvée. Toutefois, la valeur de la constante de Curie ainsi déterminée est simplement indicative.

L'incurvation de $1/\chi(T)$ pour le composé $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ est due aux lois du paramagnétisme des substances à deux ions. On démontre que dans ce cas, la susceptibilité paramagnétique suit une loi hyperbolique :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{1}{\chi_0} + \frac{T}{C} - \frac{a}{T-\theta} \quad (\text{III-1})$$

Pour les valeurs de T suffisamment grandes, $\frac{1}{\chi}$ tend vers une droite. Sur notre courbe expérimentale $1/\chi(T)$, pour des températures d'environ 1000 K, cette droite n'est pas atteinte. Nous avons déterminé la constante de Curie en recherchant la coïncidence des valeurs expérimentales avec l'équation (III-1) selon une méthode graphique décrite ailleurs ⁽²⁾⁽³⁾. La coïncidence a été recherchée pour les T > 650 K où les valeurs de susceptibilité ne sont pas contaminées par l'ordre à courte distance. La constante de Curie ainsi déterminée est en très bon accord avec la valeur théorique calculée (tableau III-1).

TABLEAU III-1

Composé	T_{N1}^b (K)	θ_{p1} (K)	C_1 (uem/mole)	θ_{p2} (K)	C_2 (uem/mole)	T_{N2}^b (K)
BaLa ₂ Fe ₂ O ₇	545	-	-	-	-	-
SrLa ₂ Fe ₂ O ₇	540	-	-	-	-	-
SrPr ₂ Fe ₂ O ₇	545	-120	11,21(11,64 ^a)	- 28	1,88(1,60 ^a)	-
SrNd ₂ Fe ₂ O ₇	545	-	12,00(12,30)	-	4,00(3,50)	14
SrSm ₂ Fe ₂ O ₇	540	-	10,0 (10,92)	-	~0,4 (0,09)	-
SrEu ₂ Fe ₂ O ₇	~540	-	-	-	-	-
SrGd ₂ Fe ₂ O ₇	~550	-130	24,05(24,52)	- 15	17,2 (15,8)	-
SrTb ₂ Fe ₂ O ₇	628	-112	29,75(31,00)	- 13	24,58(23,64)	17

- a) les nombres entre parenthèses des colonnes C_1 et C_2 sont les constantes de Curie théoriques calculées pour un ion Fe³⁺ en ⁶S_{5/2} et un ion Ln³⁺ libre.
b) T_{N1} et T_{N2} sont les températures d'ordre des sous-réseaux Fe³⁺ et Ln³⁺ respectivement.

Cette constante est sensiblement égale à la somme des constantes de Curie du fer et de la terre rare.

Au-dessous de la température T_N , la courbe $1/\chi(T)$ est incurvée vers l'axe des T pour Nd, Sm, Eu (figure III-6) (à cause du paramagnétisme de Van Vleck). Elle est une droite pour Pr, Gd, Tb (figure III-7) dont la pente est comparable à celle correspondant à la constante de Curie de l'ion Ln³⁺.

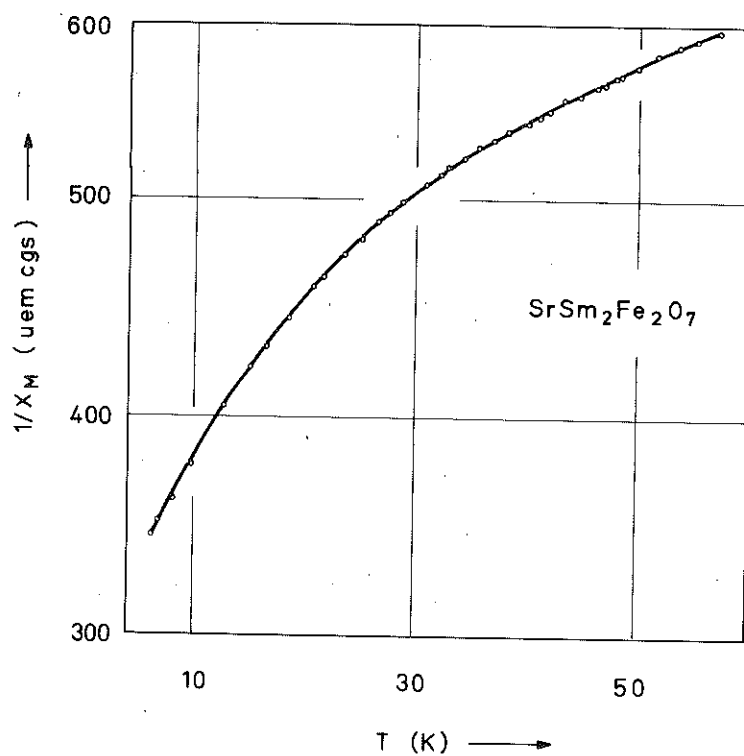


FIGURE III-6

Inverse de la susceptibilité molaire de $\text{SrSm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température

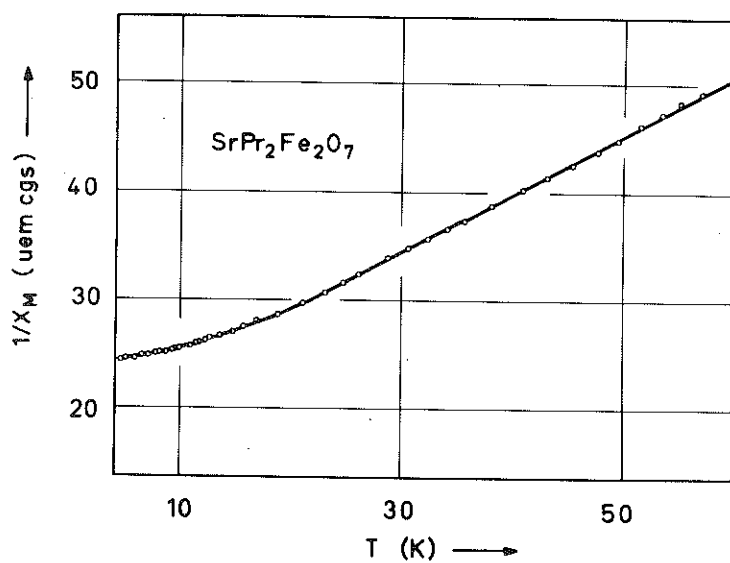


FIGURE III-7

Inverse de la susceptibilité molaire de $\text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température

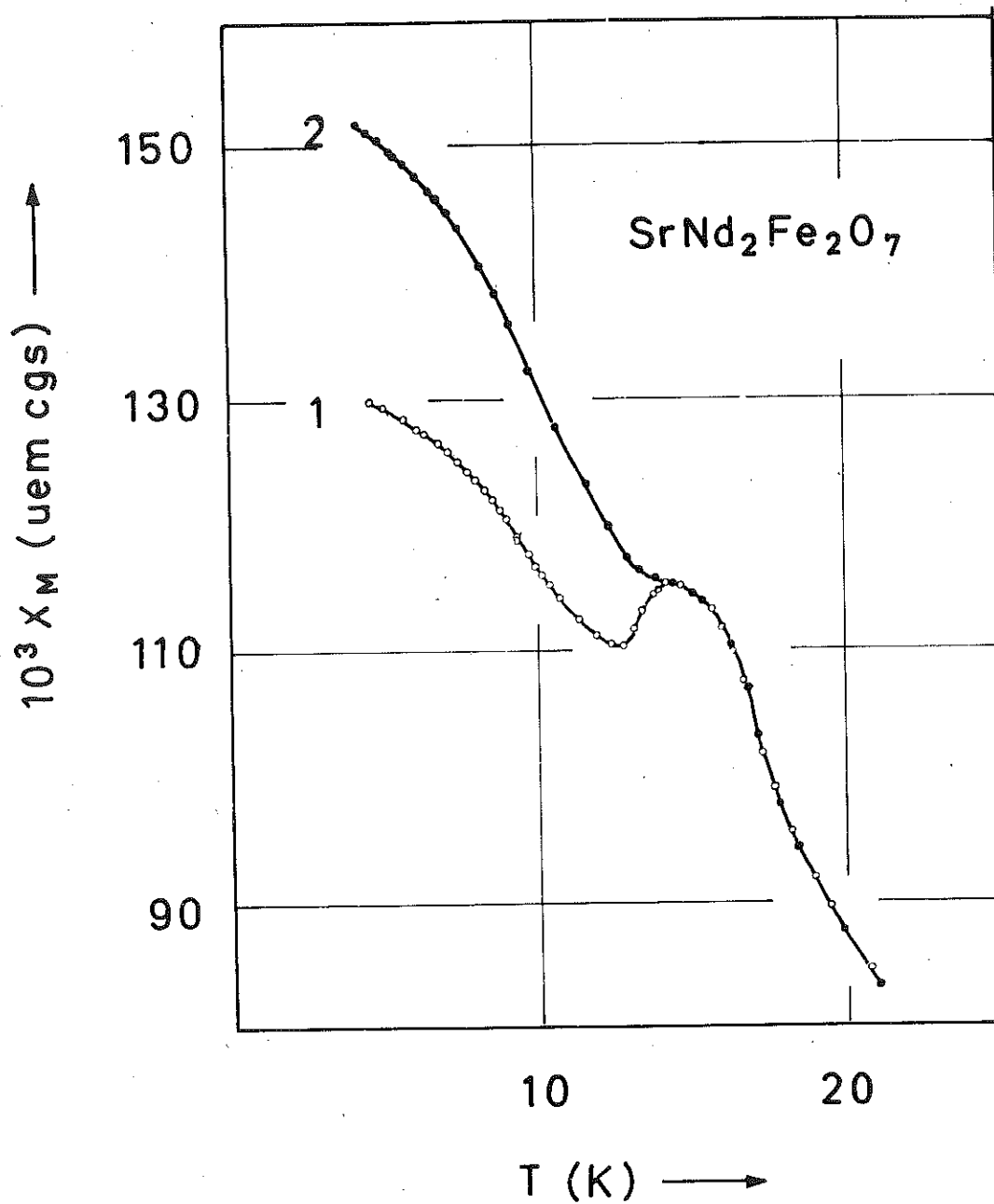


FIGURE III-8

Susceptibilité de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température sous champ de 10 KOe

1. Première montée en température
2. Echantillon refroidi sous champ de 10 KOe depuis 21 K

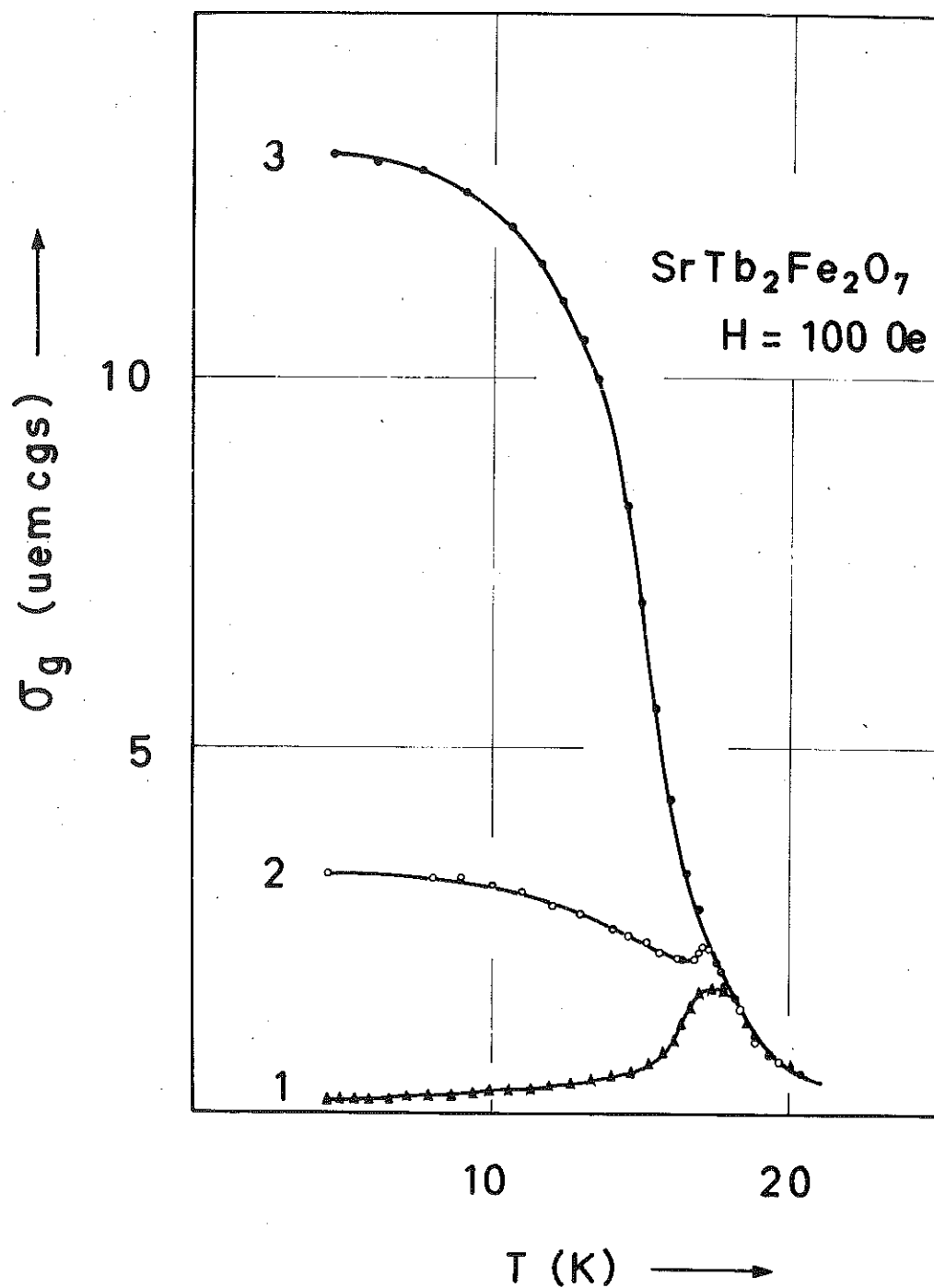


FIGURE III-9

Aimantation de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ sous champ de 100 Oe

1. Echantillon refroidi en absence de champ
2. Echantillon refroidi sous champ de 1 KOe depuis 21 K
3. Echantillon aimanté auparavant sous 20 KOe à 4,2 K

L'ion Ln^{3+} a un comportement paramagnétique jusqu'à des températures d'environ 30 K. Au voisinage de cette température, nous observons l'apparition d'un moment ferromagnétique, faible pour Nd, fort pour Tb, présentant des phénomènes de thermorémanence, indiquant ainsi une forte anisotropie de l'ion terre rare (figures III-8 et III-9).

Pour les composés avec Pr, Sm, Eu, Gd, aucun incident indiquant un ordre de la terre rare n'a été observé à basse température jusqu'à 4,2 K (figures III-6, III-7).

II - MESURES D'AIMANTATION SUR $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (4)

Aux basses températures, entre 4,2 et 77 K, les aimantations ont été mesurées en fonction du champ au moyen d'une méthode balistique, en appliquant des champs jusqu'à 26 KOe.

L'aimantation se décompose en un terme ferromagnétique d'aimantation spontanée σ_s et un terme linéaire avec le champ χH (figure III-10). Entre 77 et 30 K, l'aimantation spontanée ne dépasse pas $10^{-2} \mu_B/\text{mole}$; au-dessous de 30 K, elle atteint des valeurs importantes ($\sigma_s = 2,25 \mu_B/\text{mole}$ à $T = 20,16 \text{ K}$).

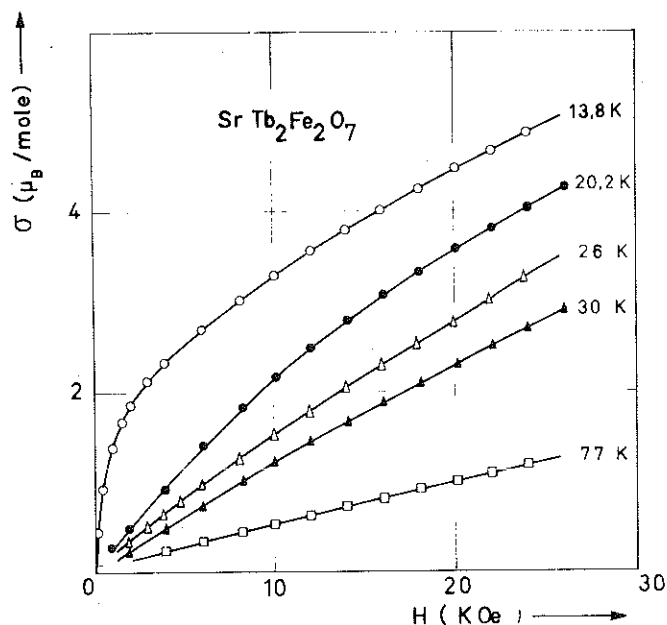


FIGURE III-10

Aimantation de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction du champ appliqué
pour différentes températures

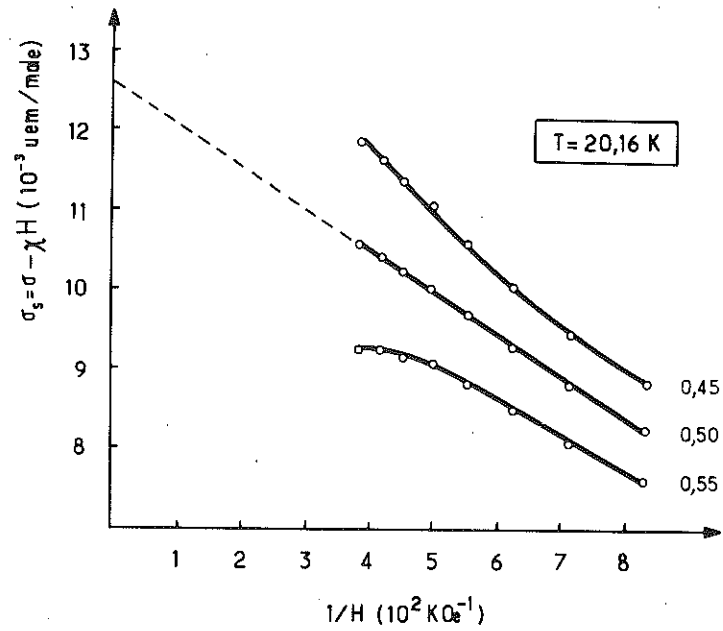


FIGURE III-11

Détermination graphique de l'aimantation spontanée
et de la susceptibilité de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

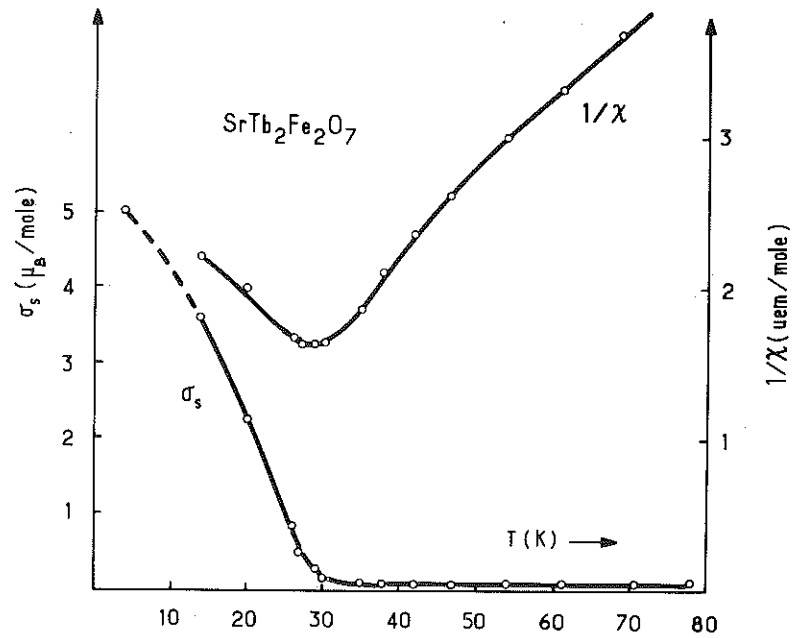


FIGURE III-12

Aimantation spontanée et inverse de la susceptibilité
en fonction de la température.

La valeur de σ_s à 4,2 K est celle déterminée
par affinement de la structure magnétique.

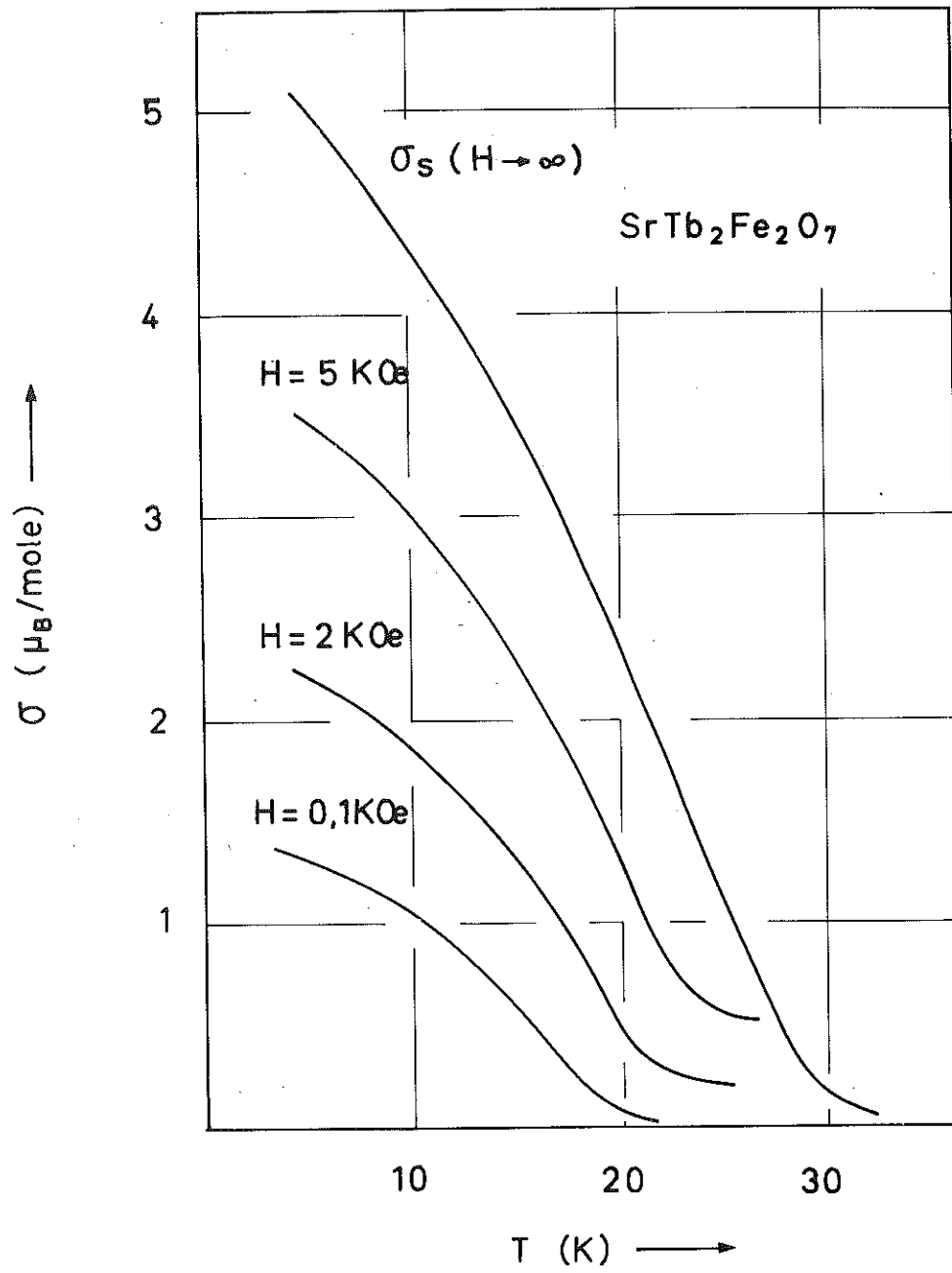


FIGURE III-13

Aimantation de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température
pour différents champs de mesure

Nous avons déterminé à partir des courbes $\sigma(H)$ les quantités σ_s et χ jusqu'aux températures de l'ordre de 25 K, la saturation étant atteinte pour les champs utilisés. La saturation est atteinte pour des valeurs du champ d'autant plus élevées que la température est plus basse. Ce comportement est caractéristique d'une forte anisotropie magnétocristalline aux basses températures.

Au-dessous de 25 K, la saturation n'est pas atteinte pour les champs utilisés. Pour déterminer σ_s et χ nous avons supposé une approche de la saturation de σ_s linéaire en fonction de $1/H$ et nous avons recherché simultanément les valeurs de σ_s et χ par une méthode graphique. Parmi les différentes courbes $\sigma_s = \sigma - \chi H$ en fonction de $1/H$, avec χ comme paramètre, nous avons choisi celle correspondant à une droite et adopté pour σ_s la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée (figure III-11). Les valeurs de χ et σ_s sont obtenues avec une précision de l'ordre de 10 % jusqu'à la température de 13,8 K. Sur la figure III-12, sont représentées en fonction de la température les variations de σ_s et $1/\chi$. Nous remarquons une rapide augmentation de σ_s à partir de 30 K. A la même température, la courbe de l'inverse de susceptibilité présente un minimum caractéristique ; un comportement antiferromagnétique du sous-réseau Tb^{3+} commence à se manifester à partir de cette température.

La température d'ordre T_{N_2} de la terre rare dépend du champ appliqué pour la mesure. Nous rapportons sur la figure III-13 les courbes $\sigma(T)$ pour différents champs. Nous avons représenté sur la même figure la courbe de $\sigma_s(T)$.

III - DISCUSSION

L'interprétation de ces résultats est classique.

L'ordre du sous-réseau du fer, dont la température est presque indépendante de la terre rare, provient des interactions d'échange entre ions Fe^{3+} .

Les structures cristallines des trois séries de composés $LnFeO_3$, $SrLnFeO_4$ et $SrLn_2Fe_2O_7$ sont étroitement liées. Elles contiennent toutes des réseaux d'octaèdres FeO_6 réunis par leurs sommets. Chaque ion Fe^{3+} est ainsi couplé à 6, 5 ou 4 ions de même nature dans $LnFeO_3$, $SrLn_2Fe_2O_7$ et $SrLnFeO_4$ respectivement.

Les températures de Néel moyennes dans ces trois séries (~ 650 K pour $LnFeO_3$, ~ 550 K pour $SrLn_2Fe_2O_7$ et ~ 450 K pour $SrLnFeO_4$) sont proportionnelles

au nombre de premiers voisins Fe^{3+} . Ceci traduit le rôle prépondérant de l'échange isotrope entre ions Fe^{3+} . Cet échange, comme on doit s'y attendre, est toujours négatif : tous ces composés sont des antiferromagnétiques.

En ce qui concerne les composés de la série SrLnFeO_4 , la température d'ordre de 450 K correspond à l'ordre à 2 dimensions ⁽⁵⁾. Bien que la structure des composés $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ soit constituée aussi par des couches d'octaèdres séparées par des couches LnO , nous n'avons en aucun cas observé des phénomènes laissant supposer l'existence d'un ordre bidimensionnel.

Les deux sous-réseaux sont très faiblement couplés à haute température. A basse température, dans certains cas (Nd, Tb), le couplage des deux sous-réseaux devient fort. L'ordre de la terre rare provient de ce couplage et non pas des interactions à l'intérieur du sous-réseau de la terre rare ; en effet l'ordre de ce sous-réseau dépend du champ appliqué.

R É F É R E N C E S

- 1 - D. SAMARAS, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT
Mat. Res. Bull., 9, 639 (1974)
- 2 - L. NEEL
Ann. Phys., 3, 137 (1948)
- 3 - R. ALEONARD
Thèse, Grenoble (1958)
- 4 - D. SAMARAS, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT, E.F. BERTAUT
J. Solid State Chem., 12, 127 (1975)
- 5 - G. OLLIVIER
Thèse, Grenoble (1974)

CHAPITRE IV

STRUCTURES MAGNÉTIQUES

I - GÉNÉRALITÉS

Les études ont été faites sur le réacteur SILOE du C.E.N.-G., sur des échantillons polycristallins ; la longueur d'onde du faisceau de neutrons utilisé a été de 1,14 Å ou de 2,23 Å.

Dans la diffraction cohérente des neutrons, il existe deux processus élémentaires : une diffraction nucléaire, due à l'interaction noyau-neutron, et une diffraction magnétique, due à l'interaction du moment de spin du neutron et du moment magnétique électronique de l'atome. Dans l'état magnétiquement ordonné, une diffraction purement magnétique se superpose donc à la diffraction nucléaire. L'intensité globale observée pour un plan (hkl), au-dessous de la température d'ordre, affranchie des différentes corrections, s'écrit : $I = I_N + I_M$, avec :

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

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

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

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

$\vec{H}$ est le vecteur de diffusion du plan (hkl) : $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$.

$\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ sont les paramètres du réseau réciproque, $d(hkl)$ la distance réticulaire des plans (hkl).

II - PRINCIPE DE LA THÉORIE MACROSCOPIQUE ⁽¹⁾⁽²⁾

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

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

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

où $S_{\alpha}(R)$ est la composante α d'un spin localisé en R et $A_{\alpha\beta}(R, R')$ un tenseur d'ordre 2.

La théorie macroscopique de l'ordre magnétique utilise, dans le cas où les mailles magnétique et chimique sont identiques, la propriété d'invariance de l'hamiltonien $\mathcal{H}$, sous les opérations de symétrie du groupe d'espace G . Par conséquent, les combinaisons linéaires des spins, susceptibles de représenter la configuration observée, doivent se transformer selon une représentation irréductible du groupe G ; ou encore, les combinaisons linéaires des spins sont les vecteurs de base des représentations irréductibles du groupe G . L'hamiltonien $\mathcal{H}$ est alors une fonction quadratique de ces vecteurs de base, et les invariants d'ordre 2 de $\mathcal{H}$ sont obtenus en formant les produits scalaires des vecteurs de base d'une même représentation.

Dans le cas où les mailles magnétique et chimique ne sont pas identiques (le vecteur de propagation $\vec{k}$ de la structure n'est pas nul, mais à l'intérieur ou à la surface de la première zone de Brillouin), une généralisation de cette méthode montre que le groupe à considérer n'est plus le groupe cristallographique G mais le groupe G_k associé au vecteur de propagation $\vec{k}$. Ce dernier est obtenu à partir du groupe ponctuel G_{ok} , constitué par l'ensemble des éléments de symétrie ponctuelle du groupe d'espace G_k , qui conservent le vecteur $\vec{k}$ à un vecteur entier du réseau réciproque près. G_k est obtenu en complétant les rotations pures ($\alpha|000$) de G_{k0} par leurs parties translatives τ_{α} , ($\alpha|\tau_{\alpha}$) étant dans G .

III - STRUCTURES MAGNÉTIQUES DE $\text{SrTB}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Trois diagrammes de diffraction neutronique ont été utilisés, aux températures de 700, 300 et 4,2 K. Le diagramme à 700 K, dans la région paramagnétique, ne contient que les raies nucléaires. Les raies magnétiques présentes

dans les deux autres diagrammes ont été indexées dans une maille magnétique identique à la maille cristallographique.

Les ions Fe^{3+} , Tb^{3+} en position 8j du groupe sont numérotés de 1 à 8 dans l'ordre suivant :

$$\begin{aligned} (1) \quad & x \quad x \quad z \quad ; \quad (2) \quad \bar{x} \quad \bar{x} \quad z \\ (3) \quad & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + z \quad ; \quad (4) \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + z \\ (5) \quad & x \quad x \quad \bar{z} \quad ; \quad (6) \quad \bar{x} \quad \bar{x} \quad \bar{z} \\ (7) \quad & \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - z \quad ; \quad (8) \quad \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - z \end{aligned}$$

Nous avons choisi la numérotation des atomes de façon à pouvoir utiliser pour les vecteurs de base appartenant à chaque représentation (tableau IV-1) une notation proche de celle déjà décrite (F, G, C, A⁽¹⁾) dans le cas de structures à quatre atomes magnétiques par site (cf. tableau IV-2).

Dans les représentations bidimensionnelles du tableau IV-1, les vecteurs sont équivalents par paires, une paire équivalente étant obtenue par permutation des axes x et y.

Pour la position 8j, la partie géométrique du facteur de structure magnétique s'écrit dans l'approximation $x(\text{Fe}) \approx x(\text{Tb}) \approx \frac{1}{4}$,

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

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

L'expression du facteur de structure magnétique est ainsi directement liée aux modes. Il y a une correspondance entre les réflexions magnétiques et les modes, illustrée par le tableau IV-3.

TABLEAU IV-1

MATRICES REPRÉSENTATIVES DES GÉNÉRATEURS DU GROUPE $P4_2/mmm$ ET VECTEURS DE BASE DE CHAQUE REPRÉSENTATION POUR LA POSITION 8(j)

	2_{1x}	2_{xx}	2_z	$\bar{1}$		
A_{1g}	1	1	1	1	$A_x^- - G_y^-$	—
A_{2g}	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	1	$G_x^- + A_y^-$	F_z^+
B_{1g}	1	$\bar{1}$	1	1	$A_x^- + G_y^-$	C_z^+
B_{2g}	$\bar{1}$	1	1	1	$G_x^- - A_y^-$	—
A_{1u}	1	1	1	$\bar{1}$	$G_x^+ + A_y^+$	F_z^-
A_{2u}	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$A_x^+ - G_y^+$	—
B_{1u}	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	$G_x^+ - A_y^+$	—
B_{2u}	$\bar{1}$	1	1	$\bar{1}$	$A_x^+ + G_y^+$	C_z^-
E_g	$\begin{pmatrix} 1. \\ .\bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} .1 \\ 1. \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1. \\ .1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1. \\ .1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} F_x^+ \\ F_y^+ \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} C_y^+ \\ C_x^+ \end{pmatrix}$
E_u	$\begin{pmatrix} 1. \\ .\bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} .1 \\ 1. \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1. \\ .\bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 1. \\ .\bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} C_x^- \\ -C_y^- \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -F_y^- \\ F_x^- \end{pmatrix}$

TABLEAU IV-2

CONFIGURATIONS MAGNÉTIQUES

$F^\pm = (S_1 + S_2 + S_3 + S_4) \pm (S_5 + S_6 + S_7 + S_8)$
$G^\pm = (S_1 - S_2 + S_3 - S_4) \pm (S_5 - S_6 + S_7 - S_8)$
$C^\pm = (S_1 + S_2 - S_3 - S_4) \pm (S_5 + S_6 - S_7 - S_8)$
$A^\pm = (S_1 - S_2 - S_3 + S_4) \pm (S_5 - S_6 - S_7 + S_8)$

TABLEAU IV-3

FACTEURS DE STRUCTURE MAGNÉTIQUES POUR LA POSITION 8(j) DU GROUPE $P4_2/mmm^a$

hkl	F^+	F^-	G^+	G^-	C^+	C^-	A^+	A^-
00 2n	α	$i\beta$						
00 2n+1					α	$i\beta$		
10 2n							$i\alpha$	$-\beta$
10 2n+1			$i\alpha$	$-\beta$				
21 2n			$-i\alpha$	β				
21 2n+1							$-i\alpha$	β

^a A titre d'exemple, le facteur de structure de la réflexion (0, 0, 2n) est $F_M(0, 0, 2n) = F^+\alpha + F^-i\beta$.

A - STRUCTURE MAGNÉTIQUE À 300 K

À la température ambiante, seuls les cations Fe^{3+} sont ordonnés. Les raies magnétiques appartiennent toutes à des modes du type A ou G. L'absence de la réflexion (105) exclut le mode G^+ dont le coefficient α est maximum et nous oblige à retenir le mode G^- dont le coefficient α est nul. Une comparaison des intensités observées à celles calculées pour les modes $G_X^- \pm A_Y^-$, $A_X^- \pm G_Y^-$, A_Z^- , G_Z^- susceptibles d'exister permet de retenir comme seules configurations possibles les modes $(G_X^- \pm A_Y^-)$ qui, dans le cas de spins dirigés suivant la diagonale de base, fournissent les mêmes intensités calculées*. La figure IV-1 représente la structure dans le cas du mode $G_X^- + A_Y^-$.

La valeur du moment de l'ion Fe^{3+} est trouvée, après affinement, égale à $4 \mu_B$ avec un facteur de véracité $R = 4 \%$. Le tableau IV-4 permet une comparaison entre intensités observées et calculées.

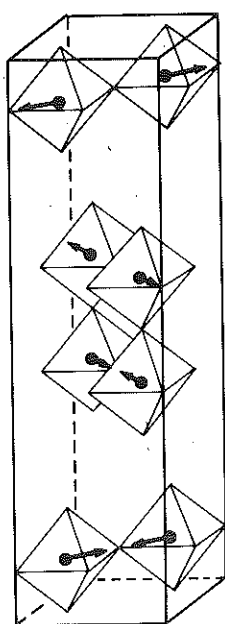


TABLEAU IV-4
INTENSITÉS MAGNÉTIQUES OBSERVÉES ET CALCULÉES
DE $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ À 295 K

hkl	I_{obsd}	I_{calcd}
100	0,0	0,0
101	4 ^a	5,3
102	170 ^a	185
103	69	73
104	64	68
105	~0	0,4
106	30 ^a	36
107	72	74
211	113	101
213 } 108 }	232	234

^a Intensité mal définie.

FIGURE IV-1 : Structure magnétique du fer dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ à la température ambiante ; mode $G_X^- + A_Y^-$

* Une direction de spins différente de la diagonale de base peut s'exprimer par un mélange de modes $\alpha (A_X^- \pm G_Y^-) + \beta (G_X^- \pm A_Y^-)$

Cette expression permet de décrire une rotation de spins dans le plan de base (phénomène observé dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (chapitre V) et $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (chapitre VI)).

B - STRUCTURE MAGNÉTIQUE À 4,2 K

Sur le diagramme enregistré à la température de l'hélium liquide on constate l'apparition de nouvelles raies très fortes dues à l'établissement d'un ordre sur le sous-réseau du terbium. En même temps les intensités de certaines raies du diagramme à la température ambiante, en particulier celles des réflexions (102) et (103), sont fortement modifiées : ceci implique un réarrangement de la structure magnétique du fer, car ces modifications ne peuvent pas se justifier par la seule contribution du terbium à l'intensité.

L'apparition de réflexions du type 00l est caractéristique d'un mode F lorsque $l = 2n$, et d'un mode C lorsque $l = 2n + 1$. Les résultats des mesures magnétiques, où une forte composante ferromagnétique a été observée, conduisent au mode F^+ , confirmé d'ailleurs par la nullité de la raie 004 (coefficient α de F^+ presque nul, cf. tableau IV-3). Ce mode est couplé à C^+ dans la représentation E_g bidimensionnelle (tableau IV-1).

Les raies fortes (101), (104), (211) sont toutes dues à un mode A. La très faible intensité de la raie (105) exclut le mode A^+ et ne permet que le mode A^- dont les coefficients $\beta(\text{Fe})$ et $\beta(\text{Tb})$ sont très petits. Ce mode est en effet couplé à F^+ et C^+ dans la représentation E_g .

La très faible intensité de la raie (102) rend nécessaire la considération d'un mode A_z^- décrivant les structures du terbium et du fer suivant l'axe Oz. En effet l'expression du facteur de structure montre que cette raie n'est nulle que dans le cas de contributions en signes opposés de Fe^{3+} et de Tb^{3+} le long de cet axe.

Un affinement des composantes du moment suivant chaque axe fournit un bon accord entre intensités observées et calculées (tableau IV-5) avec un facteur de véracité $R = 6,5 \%$. Cette structure est représentée par la figure IV-2.

Les composantes des moments magnétiques résultant de l'affinement sont :

$$\left. \begin{aligned} S_z(\text{Fe}) &= 4,9 \mu_B \text{ mode } A_z^- \\ S_x(\text{Tb}) &= 2,6 \mu_B \text{ mode } F_x^+ \\ S_y(\text{Tb}) &= 2,5 \mu_B \text{ mode } C_y^+ \\ S_z(\text{Tb}) &= 6,5 \mu_B \text{ mode } A_z^- \end{aligned} \right\} S(\text{Tb}) = 7,5 \mu_B$$

TABLEAU IV-5

INTENSITÉS MAGNÉTIQUES OBSERVÉES ET CALCULÉES DE
 $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ À 4.2 K

hkl	I_{obsd}	I_{calcd}
001	7	10
002	23	27
003	52	49
100	1020	1104
101		
102		
004	10 ^a	8
005	185 ^a	129
110		
111		
112	506	510
104		
113		
006	105 ^a	91
105		
114		
106	280 ^a	223
200		
115		
202	27 ^a	67
203	—	
116	1693	1691
107		
210		
211	228 ^a	181
008		
204		
212	1185	1106
213		
117		
205	337 ^a	290
108		
214		
206	394 ^a	515
215		
118		
216		
207		
0010		
220		
221		
222		
119		

^a Intensité mal définie.

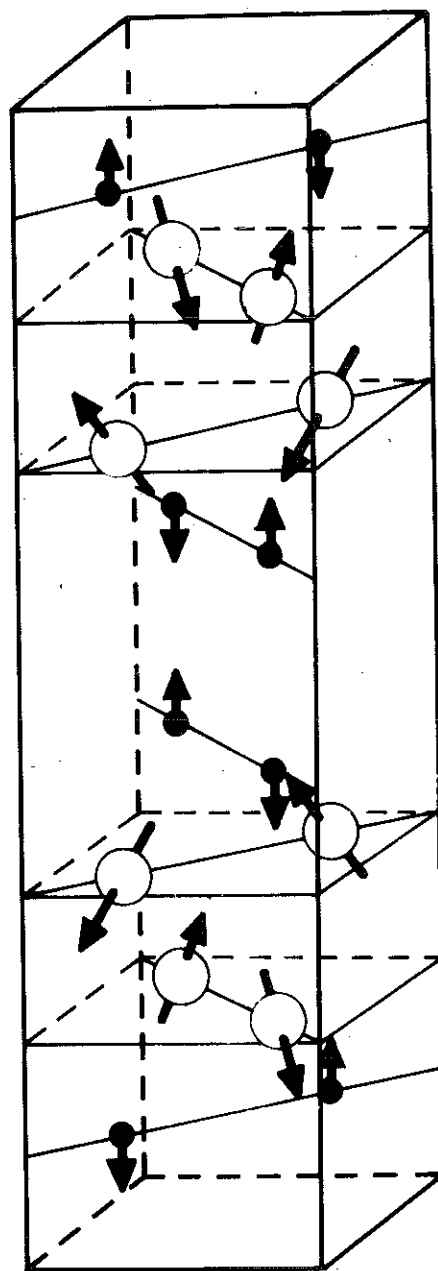


FIGURE IV-2

Structures magnétiques du fer et du
terbium dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ à 4,2 K.

Fe : mode A_z^-

Tb : modes F_x^+, C_y^+, A_z^-

Dans le cas d'une structure décrite par des modes magnétiques appartenant à une représentation unidimensionnelle réelle d'un groupe d'espace, il y a correspondance directe entre cette représentation et un groupe de Shubnikov, les éléments à caractère - 1 de la représentation étant les anti-éléments du groupe de Shubnikov ⁽²⁾. Pour les représentations irréductibles à plusieurs dimensions, la correspondance est fournie en considérant les seuls éléments de symétrie dont les matrices représentatives sont sphériques. Dans notre cas, les seules matrices sphériques sont celles représentant les éléments : identité, antiaxe de symétrie $2z'$ en OOz , centre de symétrie $\bar{1}$ en (OOO) , et par conséquent l'antimiroir m' en Oxy (tableau IV-1). Le groupe de Shubnikov est donc $P2'/m'$, monoclinique.

IV - STRUCTURES MAGNÉTIQUES DE $SrNd_2Fe_2O_7$ ET $SrPr_2Fe_2O_7$

A - STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $SrNd_2Fe_2O_7$ À 77 K ET 300 K

La structure est décrite par un des modes $A_x^- \pm G_y^-$. La valeur du moment de l'ion Fe^{3+} est trouvée, après affinement, égale à $4,7 \mu_B$, avec un facteur de véracité $R = 7 \%$ à $T = 77 K$. Le tableau IV-6 permet une comparaison entre intensités observées et calculées. La figure IV-3 représente cette structure.

Une structure magnétique décrite par le mode $A_x^- + G_y^-$ (cas de $SrNd_2Fe_2O_7$ et $SrPr_2Fe_2O_7$) correspond à des interactions d'échange, entre blocs bidimensionnels, de signe opposé à celles d'une structure décrite par le mode $G_x^- + A_y^-$ (cas de $SrTb_2Fe_2O_7$).

Dans tous les cas, les moments magnétiques sont contenus soit dans le plan miroir du site (modes $G_x^- + A_y^-$, $A_x^- + G_y^-$), soit perpendiculairement à celui-ci (modes $G_x^- - A_y^-$, $A_x^- - G_y^-$). L'étude par spectroscopie Mössbauer (cf. chapitre VI) permet de retenir la direction dans le plan m . L'axe de la bipyramide triangulaire est également contenu dans ce plan et forme un angle très faible avec la direction des moments magnétiques.

Nous ne pouvons donc pas exclure l'hypothèse de spins quittant la diagonale $[110]$ pour s'aligner avec l'axe de la bipyramide. La modification des intensités des réflexions magnétiques qui en résulte n'est pas observable.

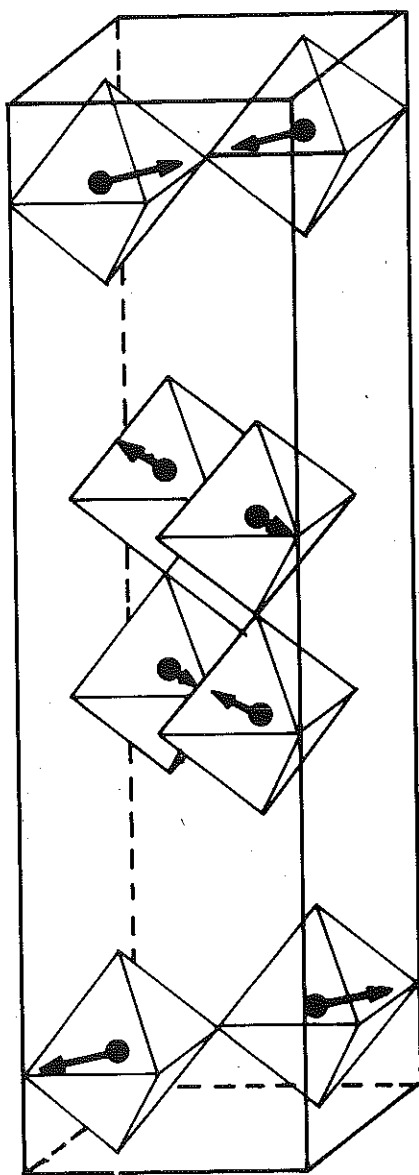


FIGURE VI-3

Structure magnétique du fer
dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$; mode $A_x^- + G_y^-$

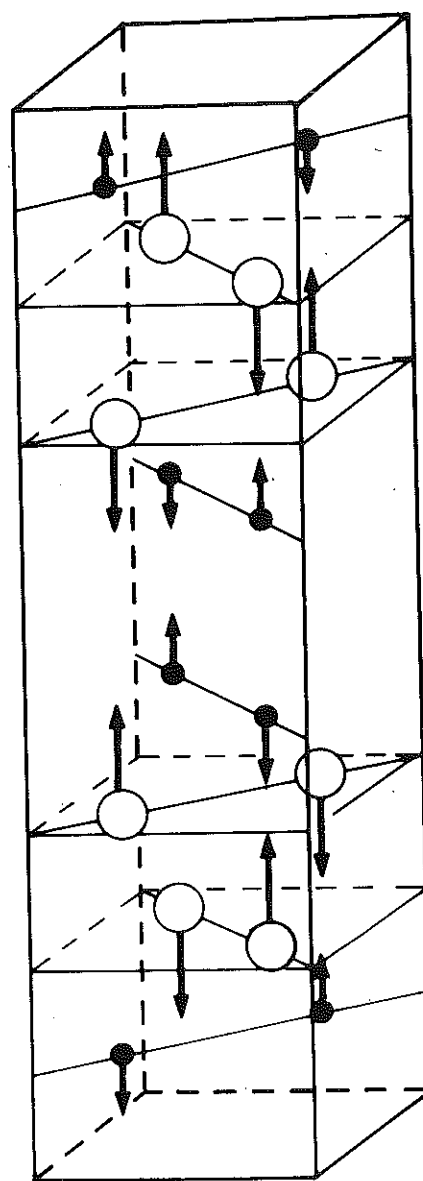


FIGURE IV-4

Structure magnétique du fer et
du néodyme dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Fe : mode A_z^-
Nd : mode $-A_z^-$

TABLEAU IV-6

Intensités magnétiques observées et
calculées de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ à 77 K

h k l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1 0 1 } 1 0 2	72	89
1 0 3	127	144
1 0 4	20	33
1 0 5	~ 0	1
1 0 7	70	70
2 1 1 } 2 1 2	138	126
1 0 8 } 2 1 3	125	104

TABLEAU IV-7

Intensités magnétiques observées et
calculées de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ à 4,2 K

h k l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1 0 1 } 1 0 2	180	217
1 0 3	109	106
1 0 4	~ 0	~ 0
1 0 5	~ 0	~ 0
1 0 7	42	44
2 1 1 } 2 1 2	314	290
1 0 8 } 2 1 3	200	185

La structure magnétique déterminée à la température ambiante est identique à celle déterminée à 77 K. Le moment magnétique du fer est de $3,7 \mu_B$. Cette valeur est plus faible que celle déterminée pour les autres composés. Elle est aussi inférieure à celle prévue par une courbe de Brillouin $B_{5/2}$. Elle peut s'expliquer par la présence d'environ 10 % de Fe^{4+} non ordonné, comme nous l'avons observé par effet Mössbauer (cf. Chapitre VI).

B - STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ À 4,2 K

Le diagramme de diffraction neutronique à cette température est très différent de celui à 77 K, ce qui indique une réorientation des moments magnétiques du fer et l'établissement d'un ordre magnétique sur le sous-réseau du néodyme.

L'affinement de la structure aux rayons X a indiqué que 20 % des atomes du site 4f sont des néodymes et que 10 % des ions Nd^{3+} du site 8j sont remplacés par des Sr^{2+} . Pour la détermination de la structure magnétique nous ne tenons pas compte de ce désordre. Le désordre partiel des ions Sr^{2+} et Nd^{3+} , comme nous l'avons vérifié par le calcul, n'est pas en mesure de provoquer de grandes modifications des intensités magnétiques. Il introduit une imprécision

sur le moment magnétique de l'ion néodyme, du même ordre de grandeur que l'imprécision de l'affinement.

La comparaison entre intensités observées et calculées conduit au mode A_z^- pour la configuration des spins du fer et au mode $-A_z^-$ pour les spins du néodyme. Les valeurs des moments magnétiques, après affinement, sont : $S(Fe) = 5 \mu_B$, $S(Nd) = 1,5 \mu_B$. Sur le tableau IV-7 est fournie une comparaison entre intensités observées et calculées. La structure magnétique est représentée par la figure IV-4.

C - STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $SrPr_2Fe_2O_7$ À 300 K ET 4,2 K

Aussi bien à 300 K qu'à 4,2 K la structure est représentée par le mode $A_x^- \pm G_y^-$ avec des moments de $5 \mu_B$ à 4,2 K et $4 \mu_B$ à 300 K. Aucune réorientation des moments magnétiques du fer ni un quelconque ordre de la terre rare n'a été observé.

Les intensités calculées et observées sont comparées sur le tableau IV-8.

TABEAU IV-8

Intensités magnétiques observées et calculées
de $SrPr_2Fe_2O_7$ à 300 K

h k l	$I_{obs.}$	$I_{cal.}$
1 0 1	43	48
1 0 2	29	28
1 0 3	105	110
1 0 4	28	21
1 0 5	~ 0	~ 0
1 0 6	24	21

TABLEAU IV-9

Représentations irréductibles du groupe $G_k = \text{Immm}$ ($K = \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$)
et vecteurs de base pour la position 4(e)

		2_z	2_{xx}	$\bar{1}$	Vect. de base
Γ_{1g}	+	+	+	+	
Γ_{2g}	+	+	-	+	
Γ_{3g}	+	-	+	+	
Γ_{4g}	+	-	-	+	
Γ_{1u}	+	+	+	-	A_z
Γ_{2u}	+	+	-	-	
Γ_{3u}	+	+	+	-	$A_x - A_y$
Γ_{4u}	+	-	-	-	$A_x + A_y$

TABLEAU IV-10

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées
pour le mode $A_x + A_y$ ($T = 4,2 \text{ K}$)

$h k l$	I_{obs}	I_{calc}
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$	0	0
$-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1$	21*	23
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 2$	12	13
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 3$	54	55
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 4$	*	11
$-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 5$	0	0
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 6$	*	9
$-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 7$	34	32
$-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$		
$\frac{1}{2} \frac{3}{2} 1$		
$-\frac{1}{2} \frac{3}{2} 2$	100*	90
$\frac{1}{2} \frac{1}{2} 8$		
$\frac{1}{2} \frac{3}{2} 3$		

* Intensité mal définie.

D - STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ A 4,2 K ET 77 K (4)

Les raies magnétiques ont toutes été indexées dans une maille doublée suivant $\vec{a}$ et $\vec{b}$ avec des indices h et k impairs. Le vecteur de propagation de la structure est $\vec{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$. Nous avons utilisé la méthode macroscopique (1)(2) pour dénombrer les configurations possibles des spins : ce sont les vecteurs de base des représentations du groupe $G_k = \text{Immm}$, défini comme l'ensemble des opérations de symétrie du groupe $G = \text{I4/mmm}$ qui laissent $\vec{k}$ invariant.

La direction des spins $\vec{S}_3$ et $\vec{S}_4$ en $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + z$ et $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - z$ est opposée à celle des $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ en $00z$ et $00\bar{z}$, car la translation cristallographique $\vec{\tau} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$ est une antittranslation magnétique.

Le tableau IV-9 groupe l'ensemble des représentations irréductibles de G_k et leurs vecteurs de base ; $\vec{A}$ est défini comme $\vec{S}_1 - \vec{S}_2$.

Pour les diagrammes à 4,2 K et 77 K une comparaison des intensités observées avec celles calculées pour les trois modes $A_x \pm A_y$ et A_z autorisés par le groupe G_k permet de retenir le mode $A_x + A_y$ pour décrire la structure (tableau IV-10). C'est un mode dirigé suivant la diagonale de base*. Le facteur de véracité est $R = 7,5 \%$. Le moment magnétique de l'ion Fe^{3+} , après affinement, est trouvé égal à $4,90 \mu_B$ et $4,75 \mu_B$ à 4,2 et 77 K respectivement.

E - ANISOTROPIE DE L'ION Fe^{3+}

Dans tous les cas étudiés, au moins à haute température quand seul l'ion Fe^{3+} est ordonné, les moments magnétiques sont situés sur le plan de base : mode $A_x + A_y$ dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$; $G_x^- \pm A_y^-$ dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$; $A_x^- \pm G_y^-$ dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

*Le fait que l'on puisse déterminer la direction des spins, dans un plan perpendiculaire à l'axe $\vec{c}$, n'est pas en contradiction avec le théorème de Shirane (5) puisque le groupe magnétique $I_{\text{p}}^{\text{m'mm}}$ est orthorhombique et non pas quadratique. De plus, l'ambiguïté signalée par Shirane n'existe que pour des structures collinéaires.

Nous calculons l'énergie dipolaire pour les différents modes prévus par la théorie macroscopique*

$$\begin{aligned} E_d (G_x^- \pm A_y^-) &= 1,18 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3 \\ E_d (A_x^- \pm G_y^-) &= 0,95 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3 \\ E_d (G_x^+ \pm A_y^+) &= 2,95 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3 \\ E_d (A_x^+ \pm G_y^+) &= 3,18 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3 \\ E_d(A_z^-) = E_d(G_z^-) &= - 2,14 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3 \end{aligned}$$

Les modes suivant z sont de beaucoup favorisés par l'énergie dipolaire. L'orientation observée n'a donc pas l'énergie dipolaire comme origine, mais le champ cristallin, et notamment la distorsion de la couche 3d dans le site bipyramidal ; en effet cette distorsion peut conduire à une anisotropie suffisante pour expliquer les phénomènes observés. Pour ce site, des termes axiaux apparaissent dans l'expression du champ cristallin, comparables aux termes cubiques. On démontre que dans ce cas une anisotropie non négligeable est créée ⁽⁶⁾.

En ce qui concerne la magnétoplumbite $BaFe_{12}O_{19}$, l'anisotropie est presque uniquement créée par le site bipyramidal à symétrie trigonale et la constante d'anisotropie $K = 6 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ ⁽⁷⁾. Dans le cas des ferrites spinelles et grenats, où on n'observe que de petites déformations des sites cubiques, elle est de deux ordres de grandeur inférieure ^{(8) (9)}.

L'anisotropie induite par les termes axiaux du champ cristallin pour un site bipyramidal est telle que la direction de l'aimantation est suivant l'axe de la bipyramide ⁽¹⁰⁾ (dans $BaFe_{12}O_{19}$ la direction de facile aimantation est l'axe c , axe de la bipyramide) qui dans le cas de $SrTb_2Fe_2O_7$ est presque situé dans le plan de base de la structure.

D'après les résultats du calcul ci-dessus, nous devons admettre une anisotropie de site pour Fe^{3+} dans les composés $SrLn_2Fe_2O_7$ supérieure à l'anisotropie dipolaire

$$K_s < E_d (A_z^-) - E_d (G_x^- - A_y^-) = - 3,31 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$$

* Les valeurs fournies ont été calculées en utilisant les paramètres de positions atomiques de $SrTb_2Fe_2O_7$ et pour la valeur du moment $S = 4 \mu_B$, mais les ordres de grandeur et les valeurs relatives sont valables pour tous les composés.

valeur intermédiaire entre celle rapportée pour les ferrites spinelles et grenats et celle de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Le calcul de l'anisotropie du fer dans un site où des termes axiaux sont présents dans l'hamiltonien de champ cristallin peut se faire à l'aide des perturbations suivantes ⁽¹⁰⁾ :

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \frac{2e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{champ cristallin axial}$$

$$\mathcal{H}_2 = \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \quad \text{répulsion coulombienne}$$

$$\mathcal{H}_3 = \sum_{i=1}^5 \lambda(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad \text{couplage spin-orbite}$$

Il est nécessaire de pousser le calcul de la perturbation $\mathcal{H}_3$ au deuxième ordre.

Il est remarquable qu'il n'est pas nécessaire d'évoquer une configuration excitée, comme par exemple $3d^4 4s^1$; l'ion Fe^{3+} reste toujours dans un état S.

Les résultats de toutes les mesures sont conformes à une configuration $3d^5$: constantes de Curie, moments magnétiques déterminés par diffraction neutronique, champs internes en spectroscopie Mössbauer (chapitre VI).

R É F É R E N C E S

- 1 - E.F. BERTAUT
"Treatise on Magnetism", G.T. Rado et H. Suhl Ed., Vol. III,
Academic Press, New York (1963)
- 2 - E.F. BERTAUT
Acta Cryst., A 24, 217 (1968)
- 3 - D. SAMARAS, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT, E.F. BERTAUT
J. Solid State Chem., 12, 127 (1975)
- 4 - D. SAMARAS, A. COLLOMB
Solid State Comm., 16, 1279 (1975)
- 5 - G. SHIRANE
Acta Cryst., 12, 282 (1959)
- 6 - W.P. WOLF
Phys. Rev., 108, 1152 (1957)
- 7 - H.B.G. CASIMIR, J. SMIT, U. ENZ, J.F. FAST, H.P.J. WYN,
E.W. GORTER, J.P. FAST, A.J.W. DRUYVESTYEN, J.J. JONG
J. Phys. Rad., 20, 360 (1959)
- 8 - K. YOSIDA, M. TACHIKI
Progr. Theor. Phys., 17, 331 (1957)
- 9 - G.P. RODRIGUE, H. MEYER, R.V. JONES
J. Appl. Phys., 31, 376 (1960)
- 10 - J. FUCHIKAMI
J. Phys. Soc. Japan, 20, 760 (1965)

CHAPITRE V

RÉORIENTATIONS DES MOMENTS MAGNÉTIQUES

I - ROTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DANS $\text{BaAl}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

A - ÉTUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Nous avons suivi, entre la température de l'azote liquide et 700 K, la variation de l'intensité intégrée de trois raies magnétiques à indices $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$, $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 2)$ et $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 3)$.

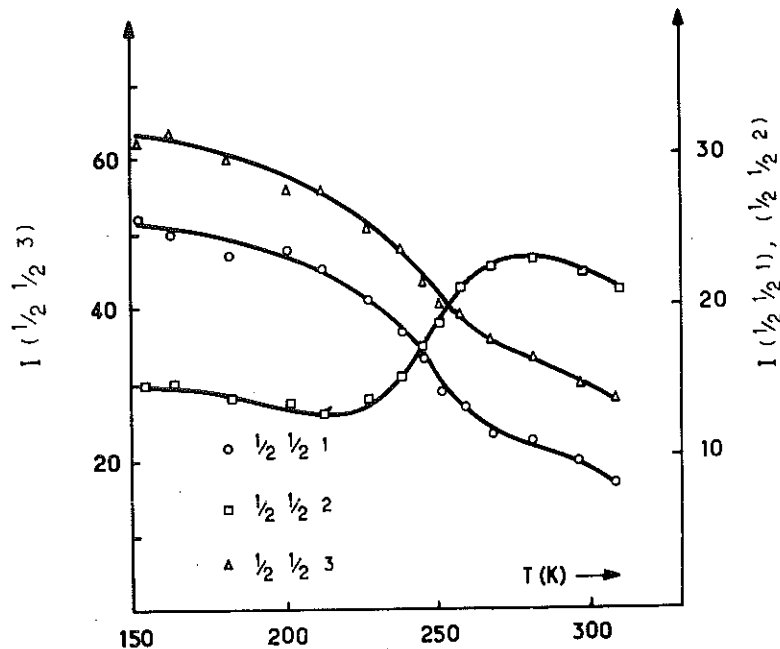


FIGURE V-1

Intensité mesurée (points expérimentaux) et
calculée (trait plein) pour le modèle $\alpha A_x + \beta A_y$;
variation en fonction de la température.

Les enregistrements ont été effectués à la longueur d'onde $\lambda = 2,2 \text{ \AA}$. La variation de la température pendant la durée d'une expérience ainsi que le gradient de température (estimé par l'insertion d'un deuxième thermocouple) à l'intérieur de l'échantillon étaient inférieurs à 0,5 degré.

On observe (figure V-1) une diminution continue des intensités des trois raies, due à la diminution du moment magnétique en fonction de la température jusqu'à 235 K. Entre 235 K et la température ambiante, la diminution est beaucoup plus rapide pour les raies $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$ et $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 3)$, tandis que la raie $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 2)$ double son intensité.

Nous avons envisagé deux modèles pour expliquer cette variation d'intensités :

1 - Rotation des spins dans le plan bissecteur xxz ; cette rotation mélange les modes $A_x + A_y$ et A_z .

2 - Rotation des spins dans le plan de base $xy0$; la configuration des spins est décrite par $\alpha A_x + \beta A_y$, avec $\tan \phi = \frac{\beta}{\alpha}$, ϕ étant l'angle de la direction des spins avec l'axe $\vec{a}$.

L'accord entre intensités observées et calculées est sensiblement meilleur dans l'hypothèse de rotation dans le plan $xy0$. Une comparaison de ce modèle avec les intensités observées est donnée sur la figure V-1. La dernière valeur de ϕ correctement mesurable est $\phi = 6^\circ$ à la température $T = 400 \text{ K}$. Au-dessus de cette température, nous pouvons affirmer que ϕ n'excède pas 6° . La variation de ϕ avec la température est représentée par la figure V-2.

Nous n'avons pas envisagé un modèle de rotation simultanée en longitude et latitude par rapport à l'axe $\vec{c}$ en raison du nombre insuffisant d'intensités mesurées.

Le modèle de rotation des spins à l'intérieur du plan de base a été confirmé par spectrométrie Mössbauer (voir chapitre VI).

La variation du moment magnétique en fonction de la température (figure V-3) pour le modèle de rotation dans le plan $xy0$ suit bien une courbe de Brillouin $B_{5/2}$; on n'observe aucune anomalie de variation à la température T_1 de début de rotation.

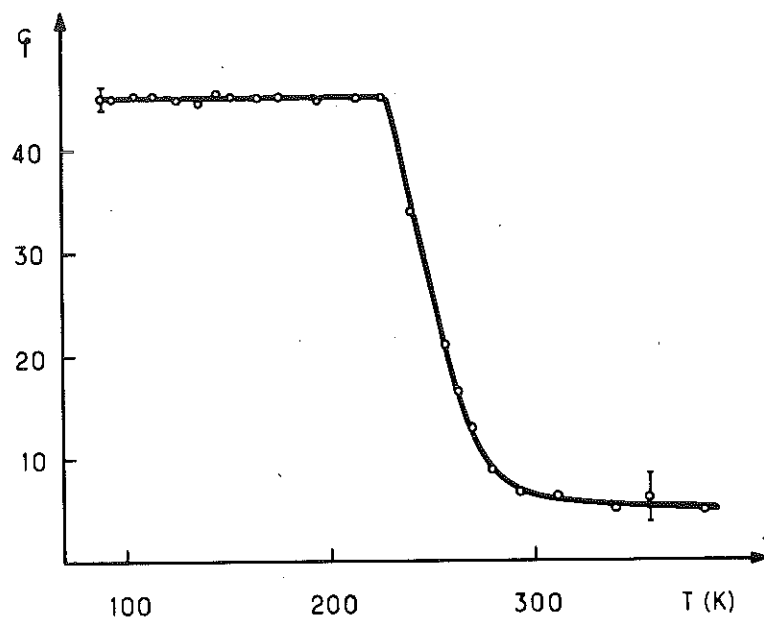


FIGURE V-2

Variation de l'angle de rotation avec la température

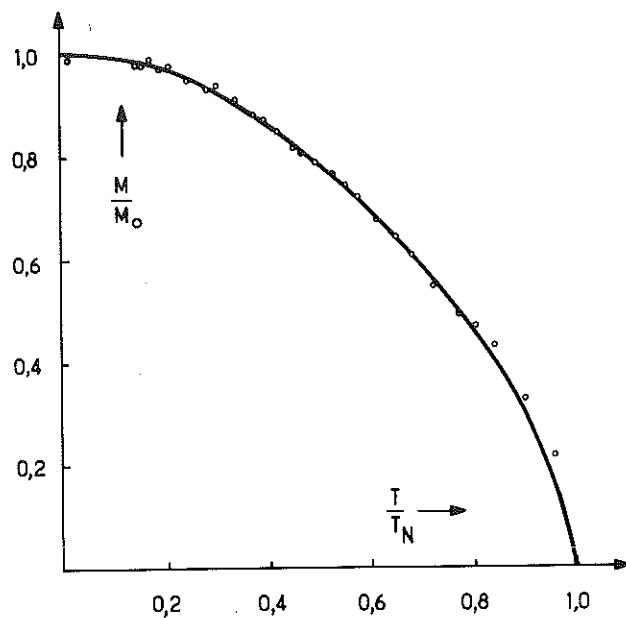


FIGURE V-3

Comparaison du moment magnétique réduit, calculé pour le modèle $\alpha A_x + \beta A_y$,
avec une courbe de Brillouin $B_{5/2}$

Pour décrire la structure magnétique pendant la rotation nous considérons un mode du type $\alpha A_x + \beta A_y$. Un tel mode n'est pas autorisé par le groupe Immm. Nous devons donc envisager un abaissement de symétrie vers un sous groupe de Immm, autorisant une telle combinaison linéaire : c'est le groupe P2/m, engendré par les générateurs ϵ , $2z$, $\bar{1}$. Dans la représentation $\Gamma_{2u} (+--)$ de ce groupe (groupe de Shubnikov P2'/m'), les vecteurs de base sont A_x et A_y et une combinaison linéaire des deux est une configuration autorisée.

B - ÉTUDE DILATOMÉTRIQUE AUX RAYONS X

L'étude de la dilatation de la maille a été faite à l'aide d'un diffractomètre à la radiation $\text{CuK}\alpha$. Un monochromateur de carbone placé dans le faisceau diffracté a permis d'éliminer la fluorescence des atomes de fer de l'échantillon. Les raies (3 1 12), (2 1 17) et (4 0 0), situées aux environs de $50^\circ \theta$, ont été suivies en fonction de la température, entre 100 K et la température ambiante, avec comptage de l'intensité diffractée par pas de $0,01^\circ \theta$. La position angulaire de la raie est définie comme le barycentre des composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$; on détermine le zéro du goniomètre à chaque température. La précision est de l'ordre de 10^{-4} sur $\Delta l/l$. La mesure de la température se fait à l'aide d'un thermocouple Cu-Constantan plongé dans la masse du porte échantillon en cuivre. Le rayonnement thermique de la surface de l'échantillon est diminué par deux écrans en feuille d'aluminium d'épaisseur 10μ .

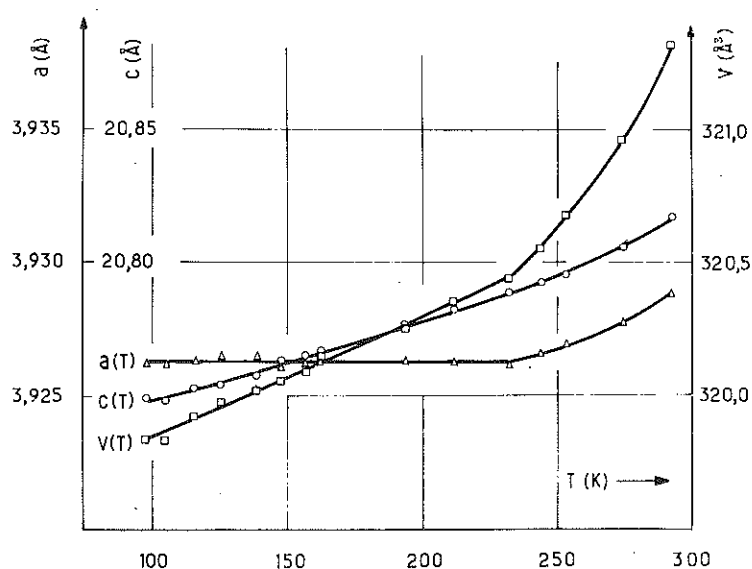


FIGURE V-4

Variation des paramètres et du volume de la maille de $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température

La figure V-4 montre la variation des paramètres et du volume de la maille. On observe une anomalie de dilatation à 235 K correspondant au début de la rotation des spins. Cet incident est dû à la variation anormale du paramètre a , la courbe de variation du paramètre a ne présentant pas de point anguleux.

C - CONSIDÉRATIONS DE SYMÉTRIE

L'anomalie de dilatation observée à la température de début de rotation indique une transition du deuxième ordre. D'après la théorie des transitions du deuxième ordre de Landau ⁽²⁾, il y a obligatoirement réduction de symétrie, et les groupes décrivant les deux phases avant et après le début de rotation sont l'un sous groupe de l'autre. C'est effectivement ce qui ressort de l'étude par diffraction neutronique : la rotation des spins ne peut être décrite que dans le sous groupe P2/m du groupe initial Immm, résultant par la suppression d'un élément de symétrie binaire, l'axe 2_{xx} . La théorie de Landau dans ce cas prévoit la possibilité d'une transition du deuxième ordre. L'angle ϕ que forment les spins avec l'axe Ox varie de façon continue de $\frac{\pi}{4}$ jusqu'à une valeur proche de zéro (figure V-2). On peut considérer le paramètre d'ordre de la théorie de Landau $\eta = \frac{\pi}{4} - \phi$ pour le début de rotation ; lorsque $\phi = \frac{\pi}{4}$, la symétrie s'élève brusquement. La jonction entre le groupe paramagnétique I4/mmm et le groupe Immm se fait par l'intermédiaire d'un sous groupe commun, le groupe monoclinique P2/m. Cependant, lors de l'étude de la dilatation, nous n'avons observé aucun dédoublement ou même élargissement de raies indiquant un abaissement de symétrie, comme il a été observé dans les grenats des terres rares.

D - MODÈLE DE LA RÉORIENTATION

Pour décrire le phénomène de réorientation, nous écrivons l'énergie libre des spins en fonction de leur direction par rapport à Ox dans le plan quadratique sous la forme :

$$F = K_0 + K_2 \sin^2 2\phi + K_4 \sin^4 2\phi + \dots$$

K_2 et K_4 sont des constantes d'anisotropie dépendant de la température ; $K_2 < 0$. En minimisant F par rapport à ϕ on trouve, pour des valeurs positives de K_4^* , qu'une rotation continue commence à la température T_1 , telle que $K_2(T_1) = -2K_4(T_1)$, et se termine à la température T_2 , où $K_2(T_2) = 0$. On a $\phi = \frac{\pi}{4}$ pour $T < T_1$ et $\phi = 0$ pour $T > T_2$. Dans la région de réorientation, $\sin^2 2\phi = -K_2/2K_4$.

*Pour des valeurs négatives de K_4 , les deux transitions du deuxième ordre sont confondues en une seule transition du premier ordre.

La valeur $\phi = 0$ n'a pas été observée ; on peut donc considérer que $T_2 = T_N$. Ceci est par ailleurs justifié si on considère l'origine de l'anisotropie ; comme l'anisotropie d'origine dipolaire est nulle dans le plan xyO , nous devons envisager une anisotropie de champ cristallin. Une telle anisotropie s'annule à la température d'ordre sans jamais changer de signe. Un changement de signe peut résulter seulement comme un effet combiné de l'anisotropie de champ cristallin et d'une anisotropie d'origine "à deux ions".

Les phénomènes observés peuvent s'expliquer par une variation des constantes d'anisotropie K_2 et K_4 comme sur le schéma de la figure V-5. En considérant comme dans ⁽³⁾ une variation linéaire de K_2 au voisinage de T_1 ,

$$K_2 = 2K_4 (T - T_N) / (T_N - T_1)$$

le saut de chaleur spécifique à T_1 est donné par :

$$\Delta C_1 = 2K_4 T_1 / (T_N - T_1)^2$$

qu'on peut majorer en remplaçant K_4 par K_2 . L'anisotropie envisagée ici est celle dans le plan xyO ; elle ne peut excéder 10^4 erg/cm³, la valeur habituelle de la constante d'anisotropie pour les sites à symétrie cubique déformée ⁽⁴⁾. Avec une telle valeur de K_2 , on obtient un saut de chaleur spécifique de l'ordre de 10^{-2} J/mole K : c'est un effet au moins cent fois plus petit que la chaleur spécifique de réseau à T_1 et peut par conséquent échapper à l'observation. En effet, l'expérience que nous avons réalisée sur calorimètre Perkin-Elmer n'a pas été concluante.

L'environnement sous forme de pyramide de l'ion Fe^{3+} conduit à une distorsion de la couche 3d par rapport à la symétrie sphérique. Dans ce cas, l'interaction intraatomique entre spins dépend de la direction du moment magnétique atomique. Le nuage électronique anisotrope suit le moment magnétique dans sa rotation ce qui perturbe l'énergie électrostatique locale et conduit à des déplacements des oxygènes environnants. La dilatation anormale du paramètre a de la maille pendant la rotation est ainsi justifiée. La rotation, dans le plan (001), est sans effet sur la dilatation du paramètre c .

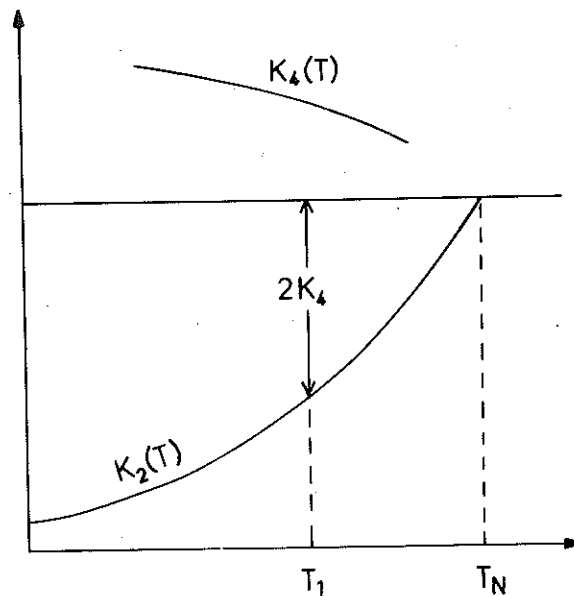


FIGURE V-5

Variation schématique des constantes d'anisotropie K_2 et K_4 avec la température

II - ROTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DANS $\text{SrTb}_2\text{Fe}_{20}\text{O}_{77}$ ET $\text{SrNd}_2\text{Fe}_{20}\text{O}_{77}$

A - ÉTUDE PAR MESURES MAGNÉTIQUES SUR MONOCRISTAL DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_{20}\text{O}_{77}$

Les courbes de susceptibilités magnétiques sont représentées sur la figure V-6. On observe un grand écart entre χ_c et χ_a aussi bien au-dessous qu'au-dessus de la température de Néel avec $\chi_c > \chi_a$.

Cette anisotropie indique que les doublets, issus de la décomposition du fondamental de Nd^{3+} par le champ cristallin, ne sont pas encore également peuplés. Ceci laisse conclure à un fort champ cristallin provoquant une large décomposition du terme fondamental. Signalons que la décomposition totale du fondamental de Nd^{3+} dans YAlO_3 ⁽⁵⁾ à structure pérovskite est de 960 K. Quant à l'anisotropie du fer, comme nous l'avons déjà indiqué, elle favorise les directions du plan de base.

Au-dessous de T_N , la direction d'antiferromagnétisme du fer est dans le plan de base. La contribution du fer dans χ_c est une susceptibilité perpendiculaire à la direction d'antiferromagnétisme ($\chi_{\perp}$), ce qui explique la croissance plus rapide de χ_c .

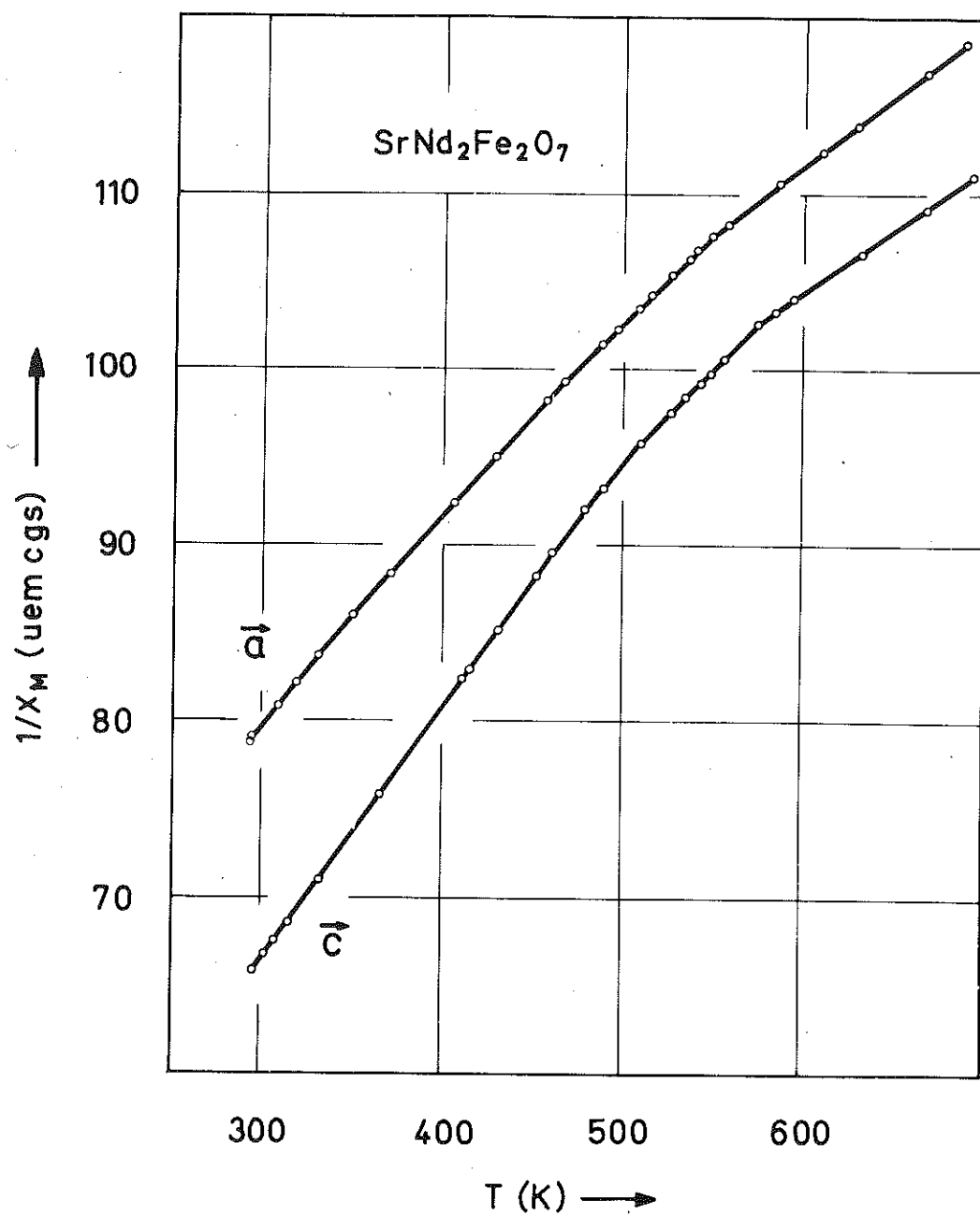


FIGURE V-6

Susceptibilité magnétique de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$
suivant les directions des axes cristallographiques $\vec{a}$ et $\vec{c}$

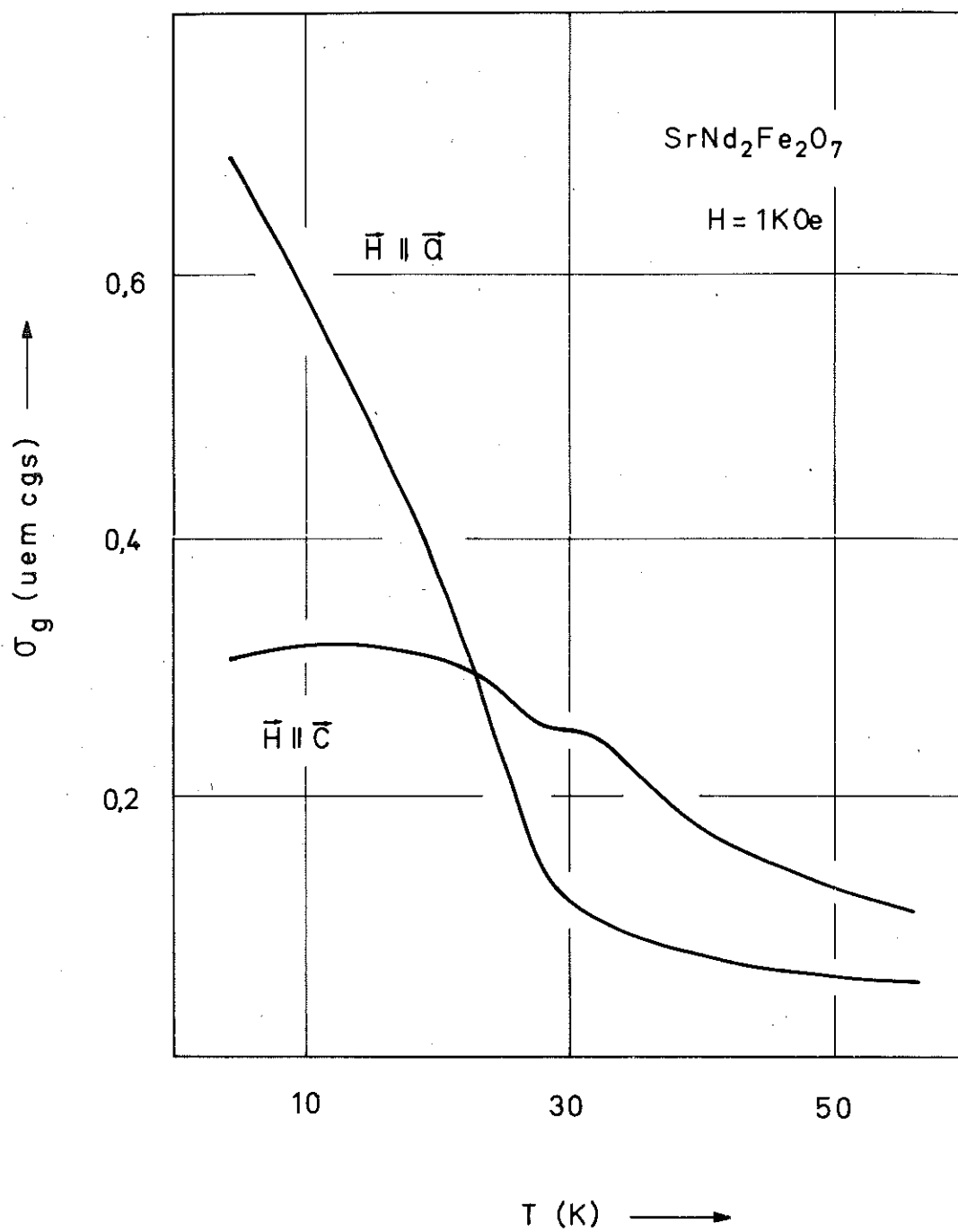


FIGURE V-7

Variation thermique de l'aimantation de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ suivant les directions $\vec{a}$ et $\vec{c}$

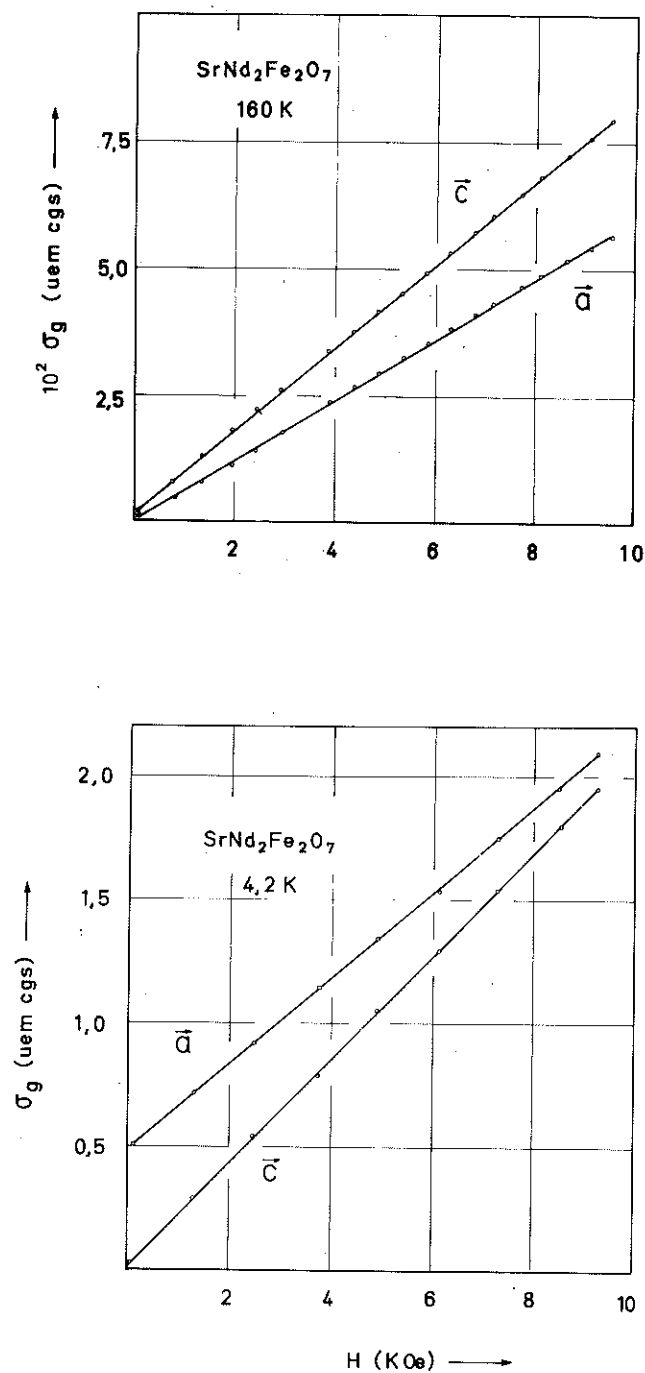


FIGURE V-8

Aimantation de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction du champ appliqué

a. $T = 160 \text{ K}$; avant la réorientation

b. $T = 4,2 \text{ K}$; après la réorientation

A la température de 29 K, une faible aimantation spontanée apparaît (figure V-7) suivant l'axe a , atteignant la valeur de $0,05 \mu_B/\text{mole}$ à 4,2 K.

Comme l'indique l'analyse des configurations possibles des spins, ce moment ferromagnétique est décrit par le mode F_x^+ associé à A_z^- dans la représentation bidimensionnelle E_g .

L'apparition du moment ferromagnétique confirme les résultats de l'étude par diffraction neutronique, où nous trouvons une configuration A_z^- pour les deux sous-réseaux Fe^{3+} et Nd^{3+} . La réorientation de la structure magnétique du fer est ainsi mise en évidence.

Aucune inversion de susceptibilité ne se produit à basse température : la disposition $\chi_c > \chi_a$ reste toujours valable (figures V-8, a, b). A priori, on doit s'attendre à une inversion de susceptibilité. En effet, la χ_c doit diminuer puisqu'elle devient une susceptibilité parallèle ($\chi_{//}$), aussi bien pour le fer que pour le néodyme.

Ce résultat indique que l'ordre à 29 K n'est pas un ordre coopératif. Le néodyme continue à se comporter comme un ion paramagnétique.

B - ÉTUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE À T VARIABLE DE $SR\text{B}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

La figure V-9 représente la variation thermique de quelques réflexions ou purement magnétiques (003 et 101) ou à forte contribution magnétique (102, 103, 104). Sur le tableau V-1, nous avons porté le sens de variation des intensités magnétiques de ces réflexions pour une réorientation du fer à partir du mode $G_x^- \pm A_y^-$ vers le mode A_z^- . Sur le même tableau, nous avons porté le signe relatif de la contribution du terbium dans le facteur de structure magnétique. A l'aide de ce tableau, nous interprétons les résultats expérimentaux.

- (101) et (104) : elles augmentent aussi bien à cause de la rotation de la structure magnétique du fer qu'à cause de la contribution du terbium.

- (102) : elle diminue pour des raisons identiques.

- (103) : elle augmente à cause de la rotation des spins du fer jusqu'à ce que la contribution négative du terbium dans le facteur de structure

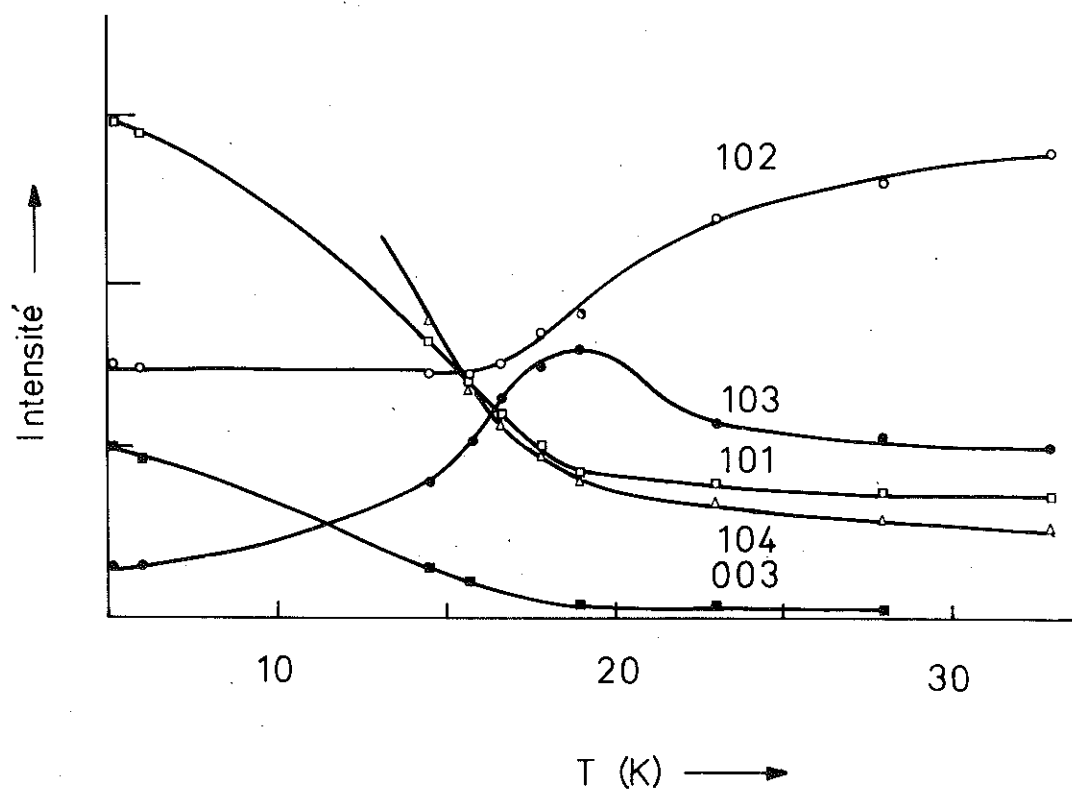


FIGURE V-9

Variation thermique de l'intensité de certaines réflexions magnétiques de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

TABLEAU V-1

h k l	Fer ($G_x^- \pm A_y^-$) $\rightarrow$ A_z^-	Tb Contribution dans F_M
1 0 1	$\nearrow$	+
1 0 2	$\searrow$	-
1 0 3	$\nearrow$	-
1 0 4	$\nearrow$	+

magnétique devienne suffisamment forte pour freiner l'augmentation et par la suite provoquer une diminution de l'intensité.

- (003) : elle est due au mode C_y^+ du terbium.

La diminution de l'intensité de la raie (102) commence à être sensible à des températures relativement élevées (77 K) ; ceci indique que l'ordre du terbium ou (et) la rotation des moments magnétiques du fer commencent à haute température. Dans ce cas, le faible moment ferromagnétique observé au-dessus de 30 K (voir chapitre III) pourrait être décrit par F_x^+ associé au mode A_z^- soit du terbium soit du fer et non pas par F_z^+ associé au mode $G_x^- + A_y^-$ du fer observé à haute température.

Ces résultats, en cours d'exploitation conjointement à ceux obtenus par l'étude de la réorientation en spectroscopie Mössbauer (chapitre VI), permettront une meilleure compréhension des deux phénomènes -réorientation des moments magnétiques du fer et ordre du terbium- et de leur dépendance.

R É F É R E N C E S

- 1 - D. SAMARAS, A. COLLOMB
Solid State Comm., 16, 1279 (1975)
- 2 - L. LANDAU, E. LIFCHITZ
Physique Statistique, pp. 517-547, Ed. MIR, Moscou (1967)
- 3 - H. HORNER, C.M. VARMA
Phys. Rev. Letters, 20, 845 (1968)
- 4 - K. YOSIDA, M. TACHIKI
Progr. Theor. Phys., 17, 331 (1957)
- 5 - M.J. WEBER, T.E. VARITIMOS
J. Appl. Phys., 42, 4996 (1971)

CHAPITRE VI

ÉTUDE DES RÉORIENTATIONS DES MOMENTS MAGNÉTIQUES PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

I - EFFET MÖSSBAUER ET STRUCTURES HYPERFINES DU ^{57}Fe (1)

L'énergie des photons γ émis lors de la désexcitation d'un noyau est inférieure à la différence d'énergie des niveaux entre lesquels se fait la transition ; une partie de cette énergie est en effet transmise au noyau sous forme d'énergie cinétique de recul. Comme un phénomène identique se produit sur le noyau absorbeur, il ne peut y avoir absorption résonnante. Le caractère fondamental de l'effet Mössbauer est de communiquer intégralement à une fraction de photons γ l'énergie de transition exacte, en emprisonnant le noyau émetteur dans un réseau cristallin.

Les structures hyperfines, observées par spectroscopie Mössbauer, traduisent les interactions entre les grandeurs caractéristiques (électriques ou magnétiques) du noyau et de son environnement.

Il existe deux types d'interactions électriques :

- entre le noyau et les électrons des couches internes : c'est le déplacement isomérique ;
- entre le moment quadrupolaire du noyau et le gradient de champ électrique dans lequel le noyau est plongé : c'est l'interaction quadrupolaire.

Du point de vue magnétique, il y a interaction entre le moment magnétique du noyau et le champ magnétique auquel il est soumis : c'est l'interaction magnétique hyperfine.

A - DÉPLACEMENT ISOMÉRIQUE

Il est dû au fait que le noyau n'est pas ponctuel et que certains électrons (les électrons s) ont une probabilité non nulle de se trouver dans son voisinage immédiat ou d'y pénétrer, ce qui modifie le potentiel électrostatique nucléaire vu par les électrons et déplace les niveaux d'énergie du noyau. Une comparaison entre les déplacements isomériques observés dans différents absorbeurs fournit donc des informations sur la densité des électrons s au niveau du noyau. L'évaluation du déplacement isomérique permet donc de distinguer les différents états de valence du fer et d'apprécier le degré de remplissage éventuel des orbitales 4s du cation par les électrons des ligandes dans le cas de liaison covalentes.

B - INTERACTION QUADRUPOLAIRE

L'interaction d'un noyau de moment quadrupolaire Q avec un champ électrique de potentiel $V(x,y,z)$ décale les niveaux d'énergie du noyau d'une quantité :

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4} \cdot \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \cdot \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)^{1/2} \quad \text{VI-1}$$

$q = \frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$: composante principale du gradient de champ électrique (G.C.E.)

I : spin nucléaire

m_I : nombre quantique magnétique

$\eta = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right) / \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = (q_{xx} - q_{yy}) / q_{zz}$: paramètre d'asymétrie du G.C.E.

$q_{xx} + q_{yy} + q_{zz} = 0$; par convention $|q_{zz}| > |q_{yy}| > |q_{xx}|$, ainsi, $0 < \eta < 1$.

Dans le cas du ^{57}Fe (niveau fondamental $I_f = \frac{1}{2}$; niveau excité $I_e = \frac{3}{2}$) on obtient deux transitions séparées par l'énergie (figure VI-1) :

$$\Delta E = \frac{e^2 q Q}{2} \left(1 + \frac{\eta}{3}\right)^{1/2} \quad \text{VI-2}$$

Dans le cas d'un monocristal, si θ et ϕ sont les angles repérant la direction des photons γ dans le trièdre des axes principaux du G.C.E., les intensités des deux raies du doublet sont proportionnelles aux expressions :

$$I \left(\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2} \right) = \left(1 + \frac{1}{3} A^2 \right) (1 + \cos^2 \theta) + \frac{4}{3} A^2 \sin^2 \theta + \frac{2A}{\sqrt{3}} \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad \text{VI-3a}$$

$$I \left(\pm \frac{1}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2} \right) = \left(A^2 + \frac{1}{3} \right) (1 + \cos^2 \theta) + \frac{4}{3} \sin^2 \theta - \frac{2A}{\sqrt{3}} \sin^2 \theta \cos 2\phi \quad \text{VI-3b}$$

avec $A = \frac{\eta}{\sqrt{3}} \left[1 + \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \right]^{-1} \quad \text{VI-3c}$

Dans le cas d'une symétrie axiale ($\eta = 0$), la dépendance de l'angle ϕ disparaît.

Il est donc possible, à partir du spectre paramagnétique d'un monocristal, de déterminer le signe de l'interaction quadrupolaire et le paramètre d'asymétrie η .

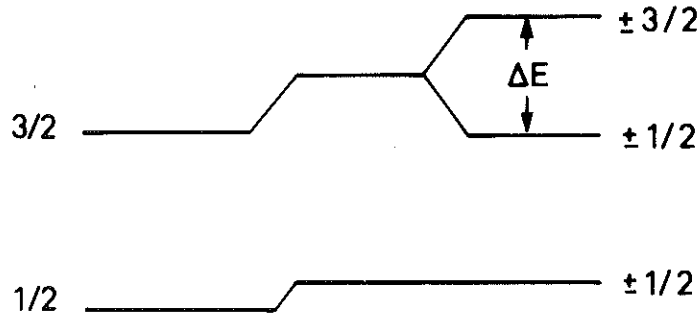


FIGURE VI-1

Déplacement isomère et couplage quadrupolaire sur le noyau Fe^{57}

C - STRUCTURE HYPERFINE MAGNÉTIQUE

Le moment dipolaire du noyau $\vec{\mu} = g\mu_N \vec{I}$ (g = rapport gyromagnétique ; μ_N = magnéton nucléaire) interagit avec le champ magnétique agissant au niveau du noyau. Cette interaction est de la forme $\mathcal{H} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{H}$ et elle lève la dégénérescence des niveaux nucléaires. Le déplacement des niveaux est $\Delta E_m = -g\mu_N m_I H$. Dans le cas de ^{57}Fe , le fondamental $I = \frac{1}{2}$ est dédoublé, le niveau excité $I = \frac{3}{2}$ est décomposé en quatre sous-réseaux, et il y a six transitions possibles avec

$\Delta m = 0, \pm 1$ (figure VI-2).

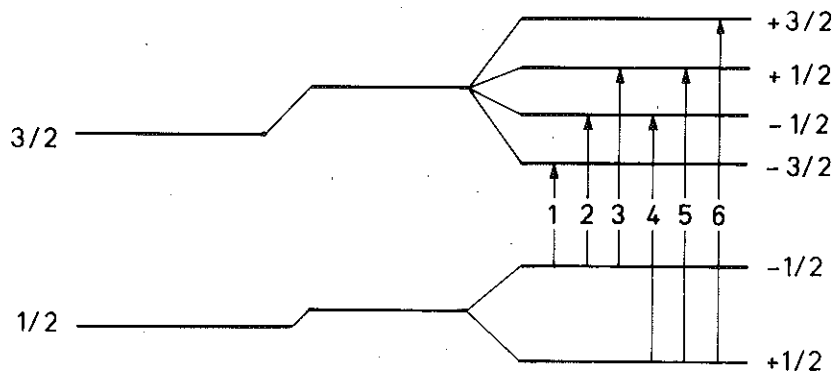


FIGURE VI-2

Transitions magnétiques hyperfines du noyau ^{57}Fe

Ces transitions donnent naissance à un spectre à six raies dont les intensités sont dans un rapport :

$$I (\Delta m = -1) : I (\Delta m = 0) : I (\Delta m = 1) = 3 : \left(\frac{4 \sin^2 \alpha}{1 + \cos^2 \alpha} \right) : 1 \quad \text{VI-4}$$

où α est l'angle entre la direction des photons γ et la direction du champ interne.

D - COEXISTENCE D'INTERACTION QUADRUPOLAIRE ÉLECTRIQUE ET DIPOLAIRE MAGNÉTIQUE

On considère dans ce cas (chaque fois que ceci est possible) l'interaction quadrupolaire comme une perturbation sur les niveaux issus de l'interaction dipolaire magnétique. Cette perturbation est sans effet sur les sous-niveaux issus du fondamental $I = \frac{1}{2}$, $m_I = \pm \frac{1}{2}$. Le déplacement des sous-niveaux issus du niveau excité $I = \frac{3}{2}$, $m_I = \pm \frac{1}{2}, \pm \frac{3}{2}$ est donné par

$$\epsilon_m = (-1)^{|m|} + \frac{1}{2} \frac{e^2 q Q}{8} (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\phi) \quad \text{VI-5}$$

Les angles θ et ϕ repèrent le champ interne $\vec{H}$ dans le trièdre du G.C.E. L'interaction quadrupolaire est mesurée comme (figure VI-3) :

$$|4_{\epsilon_m}| = (E_6 - E_5) - (E_2 - E_1)$$

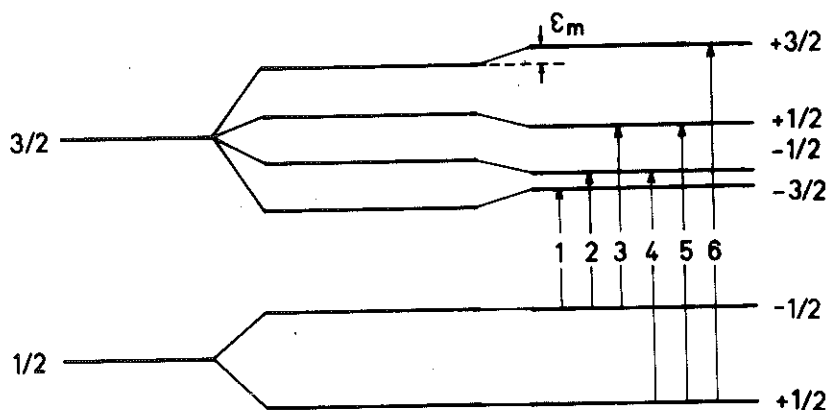


FIGURE VI-3

Coexistence de l'interaction magnétique hyperfine
et du couplage quadrupolaire du noyau ^{57}Fe

Il est possible, à l'aide de l'effet Mössbauer, d'observer une réorientation de spins. D'après VI-4, la réorientation modifie les intensités des raies $\Delta m = 0$ du spectre Mössbauer d'un monocristal, tandis que d'après VI-5, la réorientation se manifeste par un changement du couplage quadrupolaire mesuré.

II - ÉTUDE DE LA RÉORIENTATION SUR MONOCRISTAL DE $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

La plaquette monocristalline de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, d'une épaisseur de 0,2 mm, a été montée perpendiculairement à la direction des photons γ incidents. L'axe $\vec{c}$ de la structure est ainsi parallèle au faisceau. Trois spectres ont été enregistrés, aux températures de 600 K (domaine paramagnétique), 300 K et 4,2 K (avant et après la réorientation).

A - SPECTRE À L'ÉTAT PARAMAGNÉTIQUE

Il est formé d'un doublet quadrupolaire dissymétrique (figure III-4). La dissymétrie apparente est atténuée par la présence de Fe^{4+} .

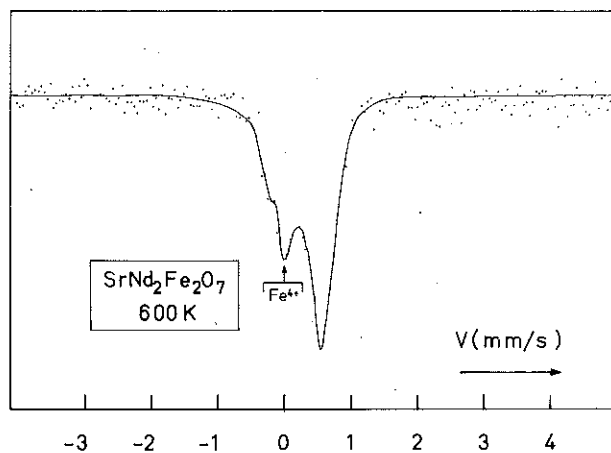


FIGURE VI-4

Spectre Mössbauer d'un monocristal de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ dans le domaine paramagnétique

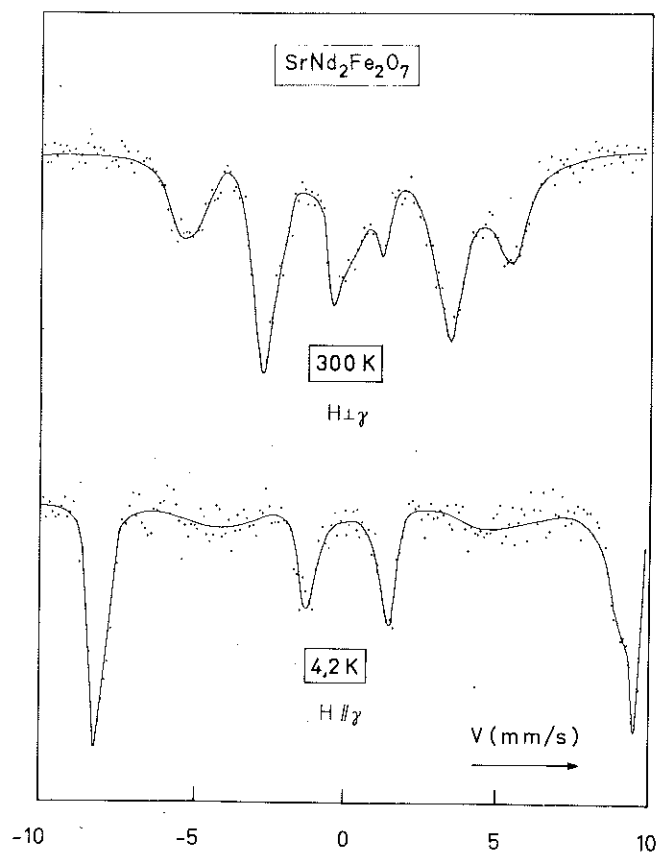


FIGURE VI-5

Spectres Mössbauer d'un monocristal de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ dans le domaine ordonné avant et après la réorientation des moments

Nous affinons sur ordinateur la largeur et l'intensité des trois raies. La valeur du couplage quadrupolaire, mesurée sur le spectre, est de 0,7 mm/s ; elle n'a pas été affinée.

L'affinement fournit ainsi le rapport d'intensités des deux raies du doublet du Fe^{3+} ($R = 2,5$), et la quantité de Fe^{4+} contenue dans l'échantillon : $x \approx 15 \%$.

Il est possible, à partir du rapport d'intensités déterminé, de préciser la direction de l'axe majeur du G.C.E. et le paramètre d'asymétrie, d'après les formules VI-3. Nous obtenons les valeurs : $\theta = 14^\circ \pm 3^\circ$, $\eta = 0,40 \pm 0,15$.

Dans la suite, nous utiliserons ces valeurs déterminées expérimentalement, plus fiables que les valeurs calculées.

Le rapport d'intensités trouvé indique que la transition $\pm \frac{3}{2} \rightarrow \pm \frac{1}{2}$ se situe aux énergies positives ; ceci nous permet de préciser le signe du couplage quadrupolaire : $e^2qQ > 0$.

B - RÉORIENTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES

On observe une grande modification des raies $\Delta m = 0$ entre 300 K et 4,2 K (figure VI-5). D'après la formule VI-4, pour un angle entre photons incidents et champ interne $\alpha = 0$ (moments magnétiques suivant $\vec{c}$), ces raies s'annulent. Par contre, pour $\alpha \approx \frac{\pi}{2}$ (moments magnétiques perpendiculaires à $\vec{c}$) ces raies sont les plus fortes du diagramme : les trois paires de raies sont dans un rapport d'intensités : 3 : 4 : 1.

Nous sommes donc en présence d'une réorientation des moments magnétiques : à 4,2 K, ils sont dirigés suivant l'axe $\vec{c}$, tandis qu'à 300 K ils sont contenus dans le plan de base de la structure quadratique.

III - ÉTUDE SUR DES ÉCHANTILLONS POLYCRISTALLINS

Toute la série des composés a été étudiée sur des échantillons polycristallins. Trois spectres ont été enregistrés pour chaque composé aux températures de 600 K (650 K pour $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$), 300 K et 4,2 K (77 K pour $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$). Leurs paramètres -champ interne, déplacement isomérique et couplage quadrupolaire-

sont répertoriés sur le tableau VI-1.

TABLEAU VI-1

Paramètres des spectres Mössbauer des composés de la série $Al_nFe_{2-7}O_7$

Composés	H_i (300 K) kOe	H_i (4,2 K) kOe	ΔE_Q^b mm/s	ϵ_m (300 K) mm/s	ϵ_m (4,2 K) mm/s	δ mm/s
$BaLa_2Fe_2O_7$	454	531 ^a	0,604	- 0,212	- 0,211 ^a	0,174
$SrPr_2Fe_2O_7$	457	552	0,697	- 0,217	- 0,193	0,151
$SrNd_2Fe_2O_7$	410 ^c	557	0,697	- 0,217 ^c	+ 0,333	0,105
$SrSm_2Fe_2O_7$	440	555	0,646	- 0,217	- 0,225	0,117
$SrEu_2Fe_2O_7$	457	557	0,627	- 0,232	- 0,215	0,232
$SrGd_2Fe_2O_7$	454	554	0,611	- 0,208	- 0,103	0,117
$SrTb_2Fe_2O_7$	465	559	0,604	- 0,220	+ 0,288	0,151

a : spectre enregistré à 77 K

b : signes par analogie à celui déterminé sur monocristal de $SrNd_2Fe_2O_7$

c : moyenne sur le spectre multiple

A - SPECTRES À L'ÉTAT PARAMAGNÉTIQUE

Ils sont formés, pour tous les composés de la série, d'un doublet quadrupolaire (figure VI-7, a, b). La légère dissymétrie observée pour certains est due à la faible quantité de Fe^{4+} incorporé dans les produits.

Le déplacement isomérique, presque constant pour tous les composés, est caractéristique de l'ion fer trivalent. Le taux de covalence, estimé d'après les abaques de Walker ⁽²⁾ est de l'ordre de 15 %.

La valeur du couplage quadrupolaire, relativement importante, confirme l'environnement très déformé du fer. Dans $YMnO_3$ dopé au fer, où le polyèdre de coordination est une bipyramide triangulaire parfaite (symétrie locale d'ordre 3), le couplage quadrupolaire est beaucoup plus important : $\Delta E = 2,03$ mm/s ⁽³⁾. Dans un site octaédrique, même déformé, un ion sphérique tel que Fe^{3+} présente en général des valeurs de couplage quadrupolaire plus faibles. Ainsi, dans les ortho-ferrites des terres rares, $\Delta E \approx 0,3$ mm/s ⁽⁴⁾.

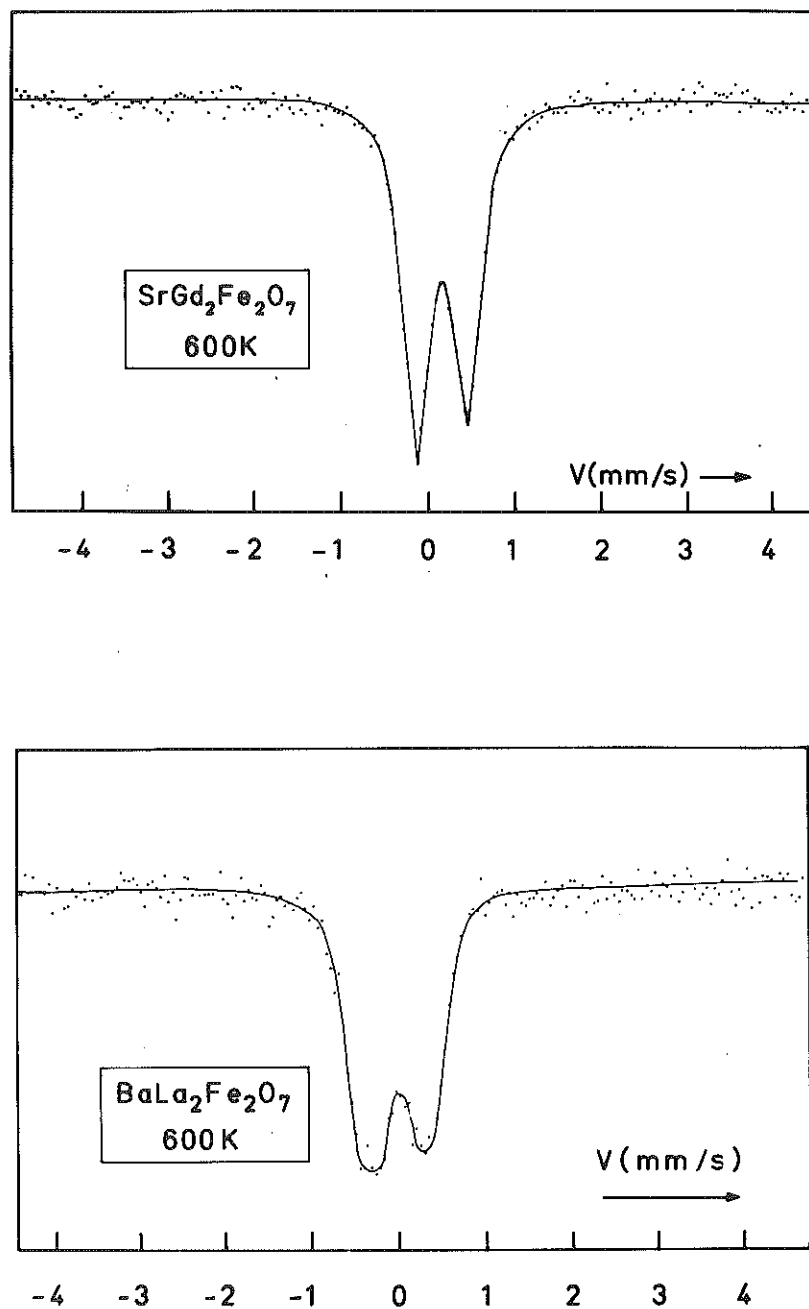


FIGURE VI-7

Spectres Mössbauer dans le domaine paramagnétique

Si l'on suppose un corps parfaitement ionique, en appliquant un modèle de charges ponctuelles, on peut calculer le G.C.E. à partir des positions cristallographiques. En négligeant les déformations possibles par liaisons covalentes, la contribution dans le G.C.E. des électrons de Fe^{3+} , à symétrie sphérique, est nulle.

Nous calculons les cinq composantes indépendantes non nulles du tenseur de G.C.E. à partir des positions atomiques déterminées au chapitre II. Leur expression est :

$$q_{\alpha\beta} = \sum_i \frac{e_i}{r_i^5} (3r_{\alpha}r_{\beta} - r_i^2 \delta_{\alpha\beta})_i ; \alpha, \beta = x, y, z.$$

Nous effectuons la sommation à l'intérieur d'une sphère de rayon $80 \text{ \AA}$ centrée autour de l'ion fer en $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,4$. La convergence ainsi obtenue est de l'ordre de 10^{-3} . Cependant, la justesse du résultat de ce calcul est inférieure : la valeur des $q_{\alpha\beta}$ est très sensible aux positions atomiques (5).

La diagonalisation du tenseur permet de déterminer la direction de son axe majeur et le paramètre d'asymétrie. Les résultats de ces calculs pour les trois composés $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, sur lesquels nous disposons de données cristallographiques, sont consignés sur le tableau VI-2.

TABEAU VI-2

Résultats du calcul du gradient de champ électrique

Composés	q_{zz}^{α}	q_{xx}^{β}	q_{yy}	$\widehat{c, q_{zz}}$	η
$\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	0,123	- 0,062	- 0,062	0	0
$\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	0,155	- 0,064	- 0,091	10°	0,17
$\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	0,130	- 0,037	- 0,094	3°	0,43

$\beta : q_{xx}$ est dirigé suivant la diagonale $[\bar{1}\bar{1}0]$

$\alpha : \text{en unités } 10^{-24} \text{ cm}^{-3}$

A partir des valeurs de q_{zz} calculées, nous pouvons, d'après la formule VI-2, estimer la valeur du couplage quadrupolaire. La valeur de q_{zz} doit auparavant être corrigée du facteur d'antiécran de Sternheimer ⁽⁶⁾ qui rend compte de la déformation des couches électroniques pleines : $q = (1 - \gamma_{\infty}) q_{zz}$. En utilisant la valeur $\gamma_{\infty} = -9,14$ et pour le moment quadrupolaire du noyau, la valeur $Q = 0,29 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ⁽⁷⁾, nous obtenons pour le couplage quadrupolaire (en mm/s)

	$\Delta E(\text{cal.})$	$\Delta E(\text{obs.})$
$\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	0,539	0,604
$\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	0,695	0,697
$\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	0,586	0,604

L'accord entre les valeurs calculées et observées est très bon. Nous concluons que la contribution des électrons de valence dans le G.C.E. est faible, malgré la déformation du polyèdre de coordination et le taux de covalence non négligeable ($\sim 15\%$).

Les variations du couplage quadrupolaire en fonction de la terre rare (figure VI-6) peuvent ainsi s'expliquer par la seule variation de la composante q_{zz} du G.C.E.. Le paramètre d'asymétrie η ne peut être responsable de variations aussi importantes. On ne peut non plus envisager une diminution de la dissymétrie du site du fer quand on passe du Pr au Tb ; les affinements de la structure indiquent le contraire.

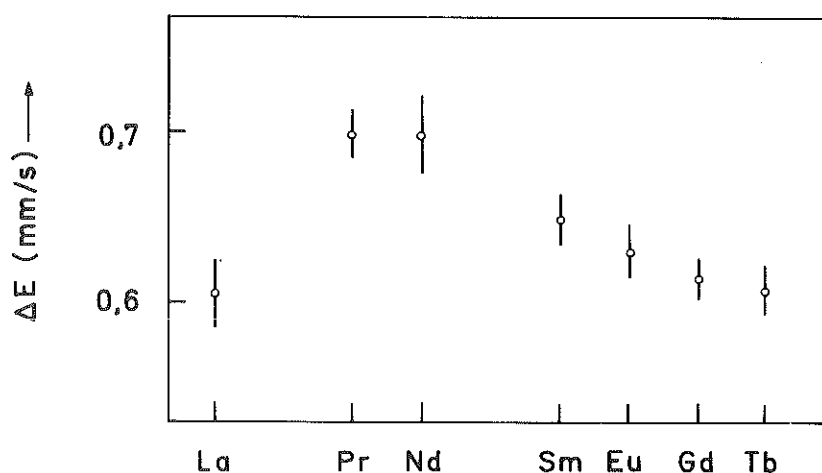


FIGURE VI-6

Variation du couplage quadrupolaire en fonction de la terre rare

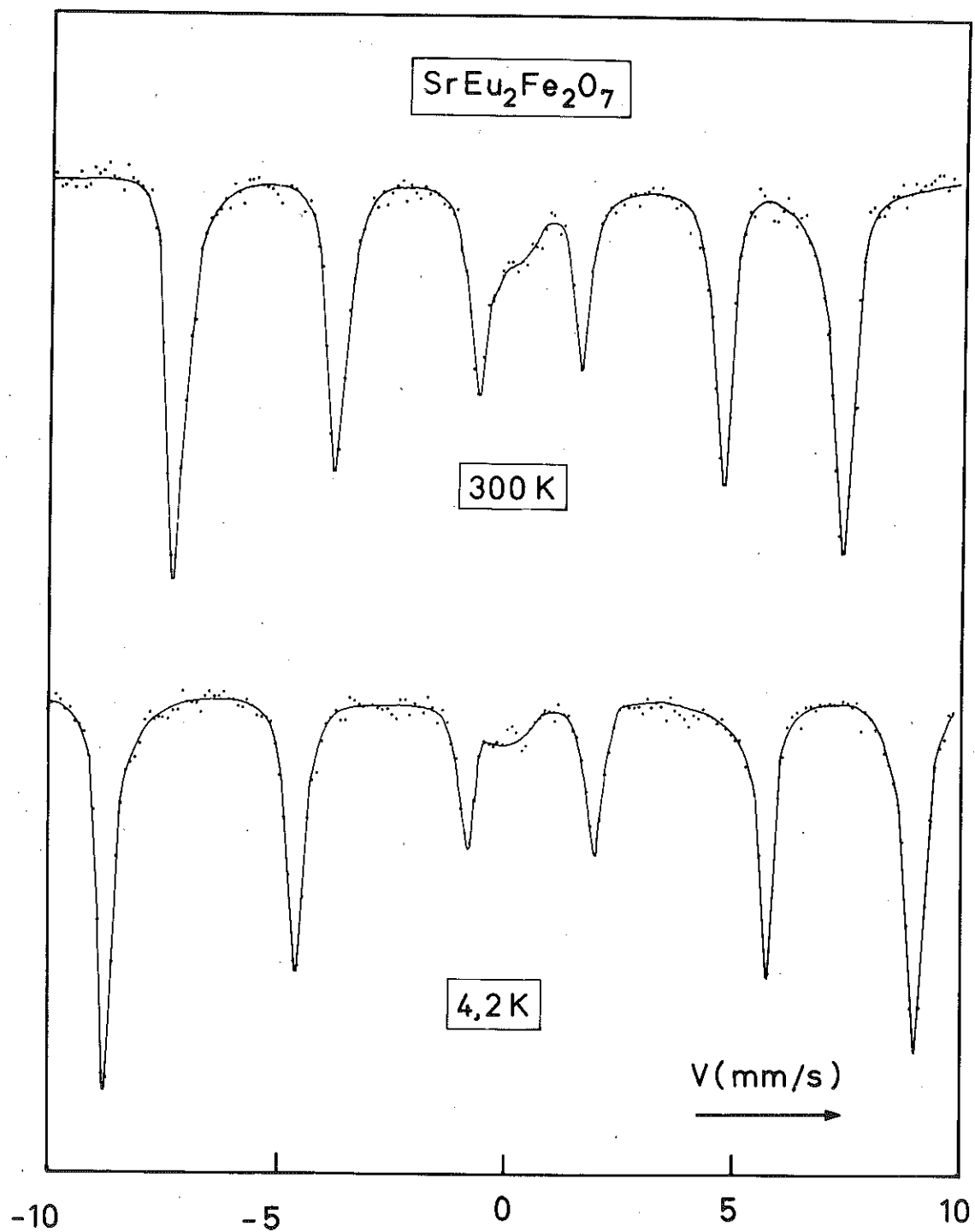


FIGURE VI-8

Spectres Mössbauer de $\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ dans le domaine ordonné

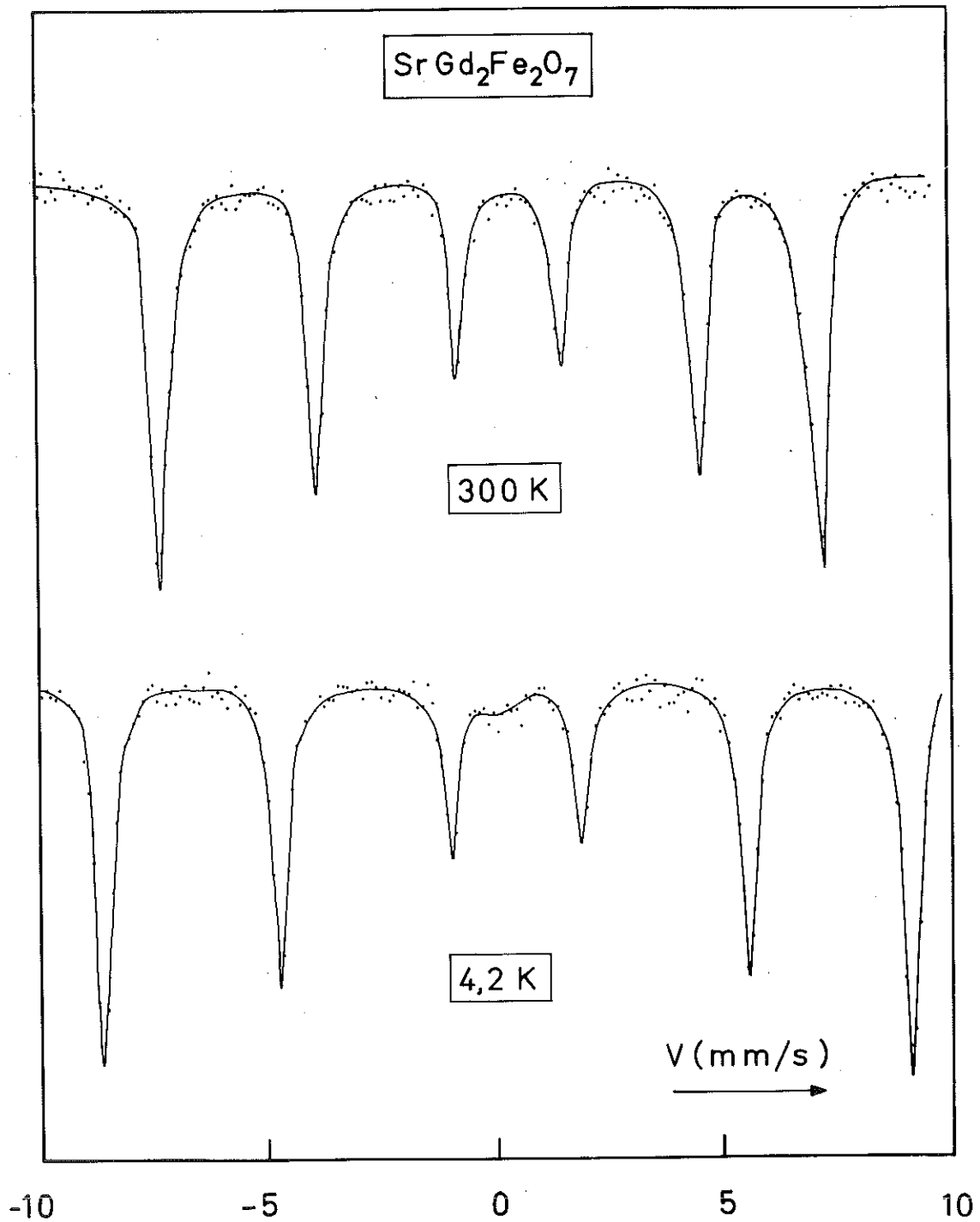


FIGURE VI-9

Spectres Mössbauer de $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ dans le domaine ordonné

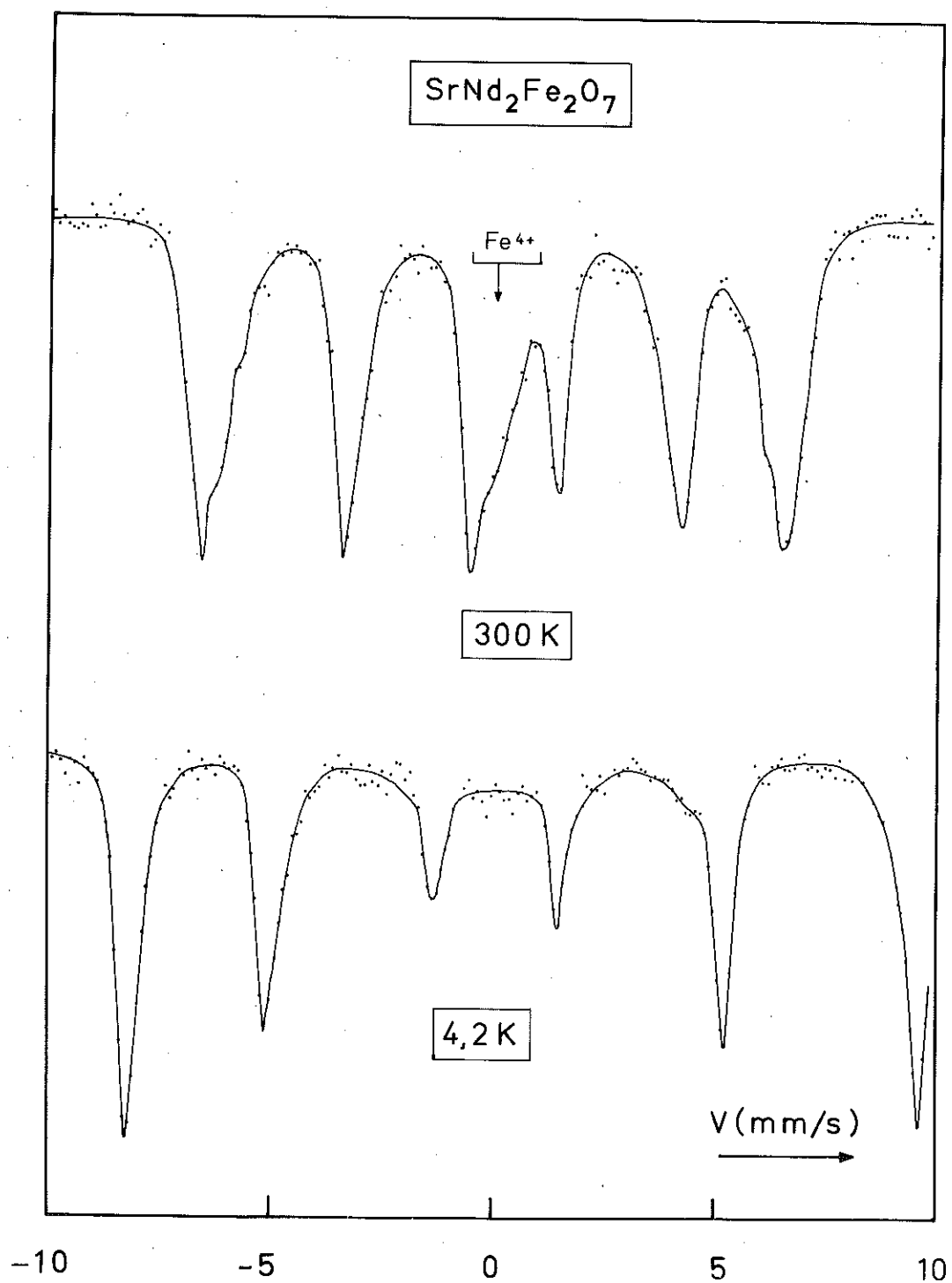


FIGURE VI-10

Spectres Mössbauer de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ dans le domaine ordonné

B - SPECTRES À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

Ce sont des sextuplets caractéristiques d'un état magnétiquement ordonné du fer (figures VI-8 à VI-10). Dans certains, on observe une très faible raie centrale due au Fe^{4+} paramagnétique ; elle est plus intense dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, où aussi les raies du sextuplet sont multiples.

La multiplicité du sextuplet ordonné de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ peut aisément s'expliquer par la présence du Fe^{4+} paramagnétique : le composé se comporte comme une solution solide d'atomes magnétiquement ordonnés et d'atomes paramagnétiques. La présence de voisins paramagnétiques autour d'un ion Fe^{3+} provoque un abaissement du champ interne moyen. Il y a autant de valeurs de champ interne que d'environnements possibles de Fe^{3+} . La probabilité de présence des différents environnements est fournie par la formule du binôme :

$$P_5^n = \frac{5!}{n! (5-n)!} x^n (1-x)^{5-n}$$

où P_5^n est la probabilité d'avoir n voisins paramagnétiques parmi les 5 qui entourent l'ion Fe^{3+} .

D'après la figure VI-11, représentant les P_5^n en fonction de la concentration x de Fe^{4+} , on obtient un assez bon accord des intensités des composantes du multiplet expérimental avec les P_5^n pour des concentrations de l'ordre de 18 %. Cette valeur est à comparer à celle déterminée par affinement de la structure aux rayons X (10 %) et à celle déterminée par l'étude par spectroscopie Mössbauer sur monocristal (15 %). Il faut cependant noter que les trois échantillons sont issus de préparations différentes.

Ce même phénomène de multiplicité des raies du sextuplet a été observé par Gallagher et al. ⁽⁸⁾ sur les composés $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-x}$ à mélange de Fe^{3+} et de Fe^{4+} . Ces auteurs proposent comme explication un mécanisme selon lequel les lacunes créeraient une multitude de couplages quadrupolaires. Cependant, les différences du couplage quadrupolaire nécessaires pour rendre compte de cet effet sont anormalement grandes.

Le champ interne, à la température ambiante, mesuré comme une moyenne sur tous les sextuplets présents sur le spectre de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ fournit une valeur nettement plus faible que le champ interne dans les autres composés de la série (cf. tableau VI-1). Cette valeur, ainsi obtenue, est directement comparable au

moment magnétique déterminé par affinement de la structure magnétique. Là aussi, le moment magnétique déterminé pour $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ ($M = 3,7 \mu_B$) est nettement plus faible que pour les autres composés ($M = 4 \mu_B$). Cette réduction apparente du moment est donc due à la présence de Fe^{4+} paramagnétique en quantité considérable dans ce composé.

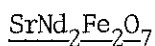
C - STRUCTURES MAGNÉTIQUES À 300 K

Dans tous les composés étudiés par diffraction neutronique, les moments magnétiques du fer, à la température ambiante, sont situés dans le plan de base de la structure quadratique :

$$\begin{array}{lll} \text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7 & \text{mode} & \alpha A_x + \beta A_y \\ \text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7 & \text{mode} & G_x^- \pm A_y^- \\ \left. \begin{array}{l} \text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7 \\ \text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7 \end{array} \right\} & \text{mode} & A_x^- \pm G_y^- \end{array}$$

L'angle θ , entre l'axe majeur du G.C.E. et la direction des spins est, pour tous ces composés, proche de $\frac{\pi}{2}$ (tableau VI-1 ; figure VI-12). L'angle ϕ , la longitude de la direction des moments magnétiques, est égal à 0 pour les modes $A_x^- - G_y^-$ ou $G_x^- - A_y^-$ et égal à $\frac{\pi}{2}$ pour les modes $A_x^- + G_y^-$ et $G_x^- + A_y^-$. La formule VI-5 relie la valeur du couplage quadrupolaire dans l'état ordonné aux angles θ et ϕ ; elle peut donc d'une part confirmer la valeur de θ déterminée par diffraction neutronique et d'autre part fournir la valeur de ϕ . Compte-tenu de VI-2, et en négligeant la quantité $(1 + \frac{n^2}{3})^{1/2}$, très proche de l'unité, la formule VI-5 devient :

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



Les moments magnétiques sont perpendiculaires à l'axe $\vec{c}$; comme il a été déterminé par l'étude sur monocristal, $\theta = 76^\circ$, $\eta = 0,4$.

Pour $\phi = 0$: $4\epsilon_m = \Delta E (-0,824 + 0,376) = -0,448 \Delta E$

Pour $\phi = \frac{\pi}{2}$: $4\epsilon_m = \Delta E (-0,824 - 0,376) = -1,200 \Delta E$

C'est la valeur $\phi = \frac{\pi}{2}$ qui fournit un bon accord avec l'expérience :

$$4\epsilon_m (\text{obs.}) = -1,15 \Delta E$$

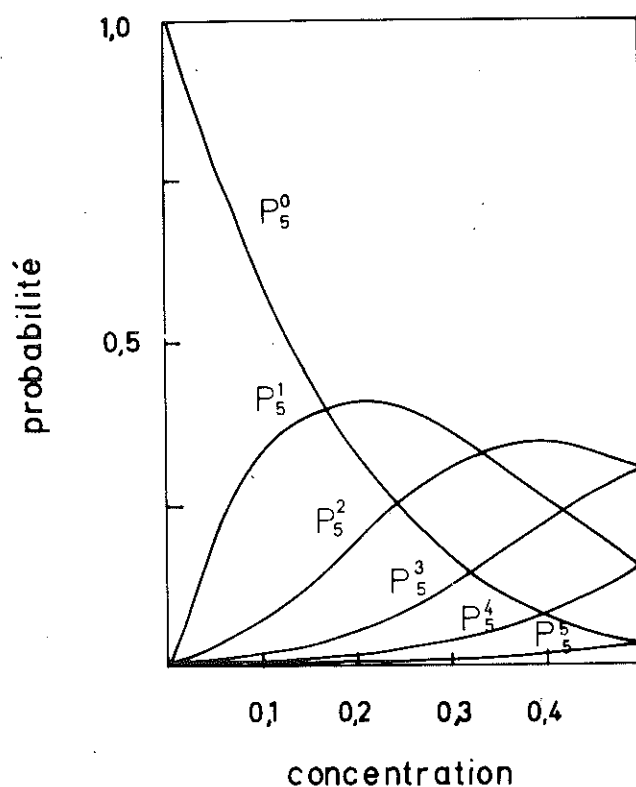


FIGURE VI-11

Probabilité de présence du spectre de chaque environnement de Fe^{3+}
en fonction de la concentration en Fe^{4+}

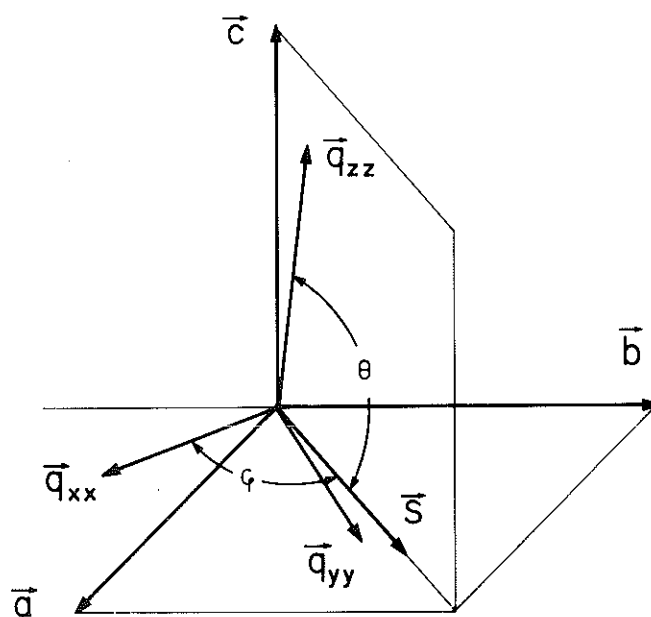
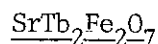


FIGURE VI-12

Orientation des axes principaux du gradient de champ électrique
et des moments magnétiques à la température ambiante

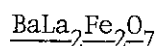


$$\theta \approx 0, \eta = 0,43 \text{ (tableau VI-1)} ; \phi = 0 \text{ ou } \frac{\pi}{2}$$

$$\epsilon_m = \frac{\Delta E}{4} (-1 \pm 0,43)$$

et l'accord avec l'expérience est encore fourni pour $\phi = \frac{\pi}{2}$.

$$4\epsilon_m \text{ (obs.)} = -1,44 \Delta E ; \quad 4\epsilon_m \text{ (cal.)} = -1,43 \Delta E$$



$$\theta = \frac{\pi}{2} \text{ et } \eta = 0 ; \text{ l'accord entre le calcul et l'expérience est médiocre.}$$

$$4\epsilon_m \text{ (obs.)} = -1,42 \Delta E ; \quad 4\epsilon_m \text{ (cal.)} = -\Delta E$$

L'effet Mössbauer nous fournit une information supplémentaire par rapport à la diffraction neutronique : il nous oblige à retenir le mode $A_x^- + G_y^-$ pour $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et le mode $G_x^- + A_y^-$ pour $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Pour les autres composés, les valeurs du couplage quadrupolaire, très voisines (ou même identiques dans certains cas) de ϵ_m dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ nous obligent à considérer des structures magnétiques analogues, suivant la diagonale [110].

Les modes $A_x^- + G_y^-$ et $G_x^- + A_y^-$ correspondent à des spins contenus dans le plan m du site ; ce plan contient aussi l'axe de la bipyramide triangulaire.

D - RÉORIENTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES

La valeur du champ interne, constante pour tous les composés, correspond à un ion fer saturé à 4,2 K.

Les valeurs du couplage quadrupolaire sont fortement modifiées pour certains de ces composés : changement de signe dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, forte réduction sans changement de signe pour $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (figure VI-13).

Le changement de signe observé dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ rend compte de la réorientation des moments magnétiques observée par diffraction neutronique : $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, réorientation $A_x^- + G_y^- \rightarrow A_z^-$; $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$: $G_x^- + A_y^- \rightarrow A_z^-$

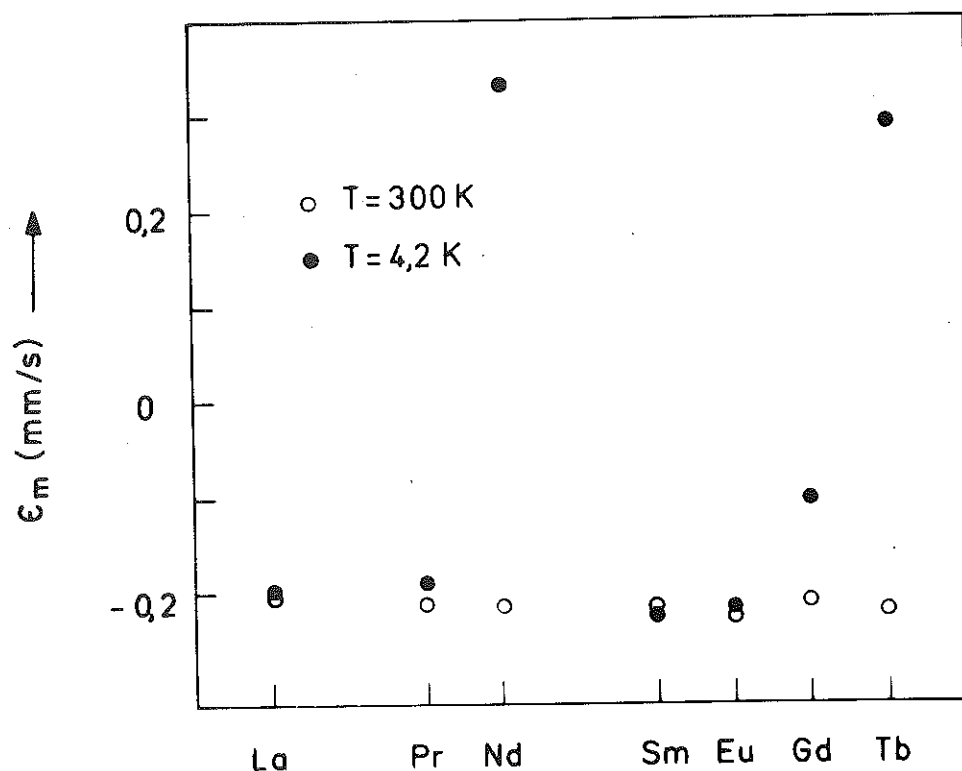


FIGURE VI-13

Couplage quadrupolaire à la température ambiante et à 4,2 K
pour les composés de la série $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

En effet, pour des spins dirigés suivant l'axe $\vec{c}$, l'angle θ entre la direction du champ interne (qui est essentiellement créé par les moments magnétiques) et l'axe principal du G.C.E. (qui est très proche de $\vec{c}$) est presque nul. La formule VI-5 dans ce cas donne un bon accord entre valeurs calculées et observées.

$$\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7 : \theta = 14^\circ, \phi = \frac{\pi}{2}, \eta = 0,40$$

$$4\epsilon_m (\text{obs.}) = 1,77 \text{ } \Delta E \quad ; \quad 4\epsilon_m (\text{cal.}) = 1,80 \text{ } \Delta E$$

$$\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7 : \theta \approx 0, \phi = \frac{\pi}{2}, \eta = 0,43$$

$$4\epsilon_m (\text{obs.}) = 1,88 \text{ } \Delta E \quad ; \quad 4\epsilon_m (\text{cal.}) \approx 2 \text{ } E$$

Dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, où nous avons mis en évidence par diffraction neutronique une rotation des moments magnétiques dans le plan de base (cf. chapitre V), le couplage quadrupolaire reste constant entre 77 K et l'ambiante. Dans

ce composé, du fait de la symétrie locale élevée autour de l'ion Fe^{3+} (4 mm), le paramètre d'asymétrie η est nul et la valeur du couplage quadrupolaire est indépendante de la direction des moments magnétiques dans le plan de base.

Pour les autres composés, où la symétrie locale du fer est (m), le paramètre η n'est pas nul. Nous pouvons considérer pour le composé du gadolinium un paramètre d'asymétrie sensiblement égal à celui du néodyme et du terbium. Une valeur $\eta = 0,35$ rend parfaitement compte d'une rotation des moments magnétiques dans le plan de base. En effet, pour $\theta \approx \frac{\pi}{2}$, on obtient :

$$\phi = \frac{\pi}{2} : 4\epsilon_m/\Delta E = -1,35$$

$$\phi = 0 : 4\epsilon_m/\Delta E = -0,65$$

Ces valeurs sont à comparer aux valeurs expérimentales :

$$\frac{4\epsilon_m}{\Delta E} (300 \text{ K}) = -1,40 ; \quad \frac{4\epsilon_m}{\Delta E} (4,2 \text{ K}) = -0,70$$

Dans $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, on assiste donc à une réorientation des spins dans le plan de base. Les moments magnétiques à 300 K sont dirigés suivant la diagonale $[110]$ tandis qu'à 4,2 K leur direction est celle de la diagonale $[1\bar{1}0]$.

TABLEAU VI-3

Composés	T = 300 K	T = 4,2 K	Angle de Rotation
SrNd ₂ Fe ₂ O ₇ SrTb ₂ Fe ₂ O ₇	A _x ⁻ + G _y ⁻ G _x ⁻ + A _y	A _z ⁻ A _z ⁻	$\frac{\pi}{2}$
BaLa ₂ Fe ₂ O ₇ SrGd ₂ Fe ₂ O ₇	A _x [110]	A _x + A _y [1 $\bar{1}$ 0]	$\frac{\pi}{4}$ $\frac{\pi}{2}$
SrPr ₂ Fe ₂ O ₇	A _x ⁻ + G _y ⁻		pas de rotation
SrSm ₂ Fe ₂ O ₇ SrEu ₂ Fe ₂ O ₇	[110]		

L'angle de rotation est de $\frac{\pi}{2}$ dans le plan de base, alors que dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, cette rotation est de $\frac{\pi}{4}$. Mais la symétrie locale du fer dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ est 4 mm tandis que dans $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, elle est m. Cette symétrie se trouve répercutée sur l'anisotropie.

Le tableau VI-3 résume les résultats de cette étude.

E - ÉTUDE DE LA RÉORIENTATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

La figure VI-14 représente la variation du couplage quadripolaire apparent en fonction de la température.

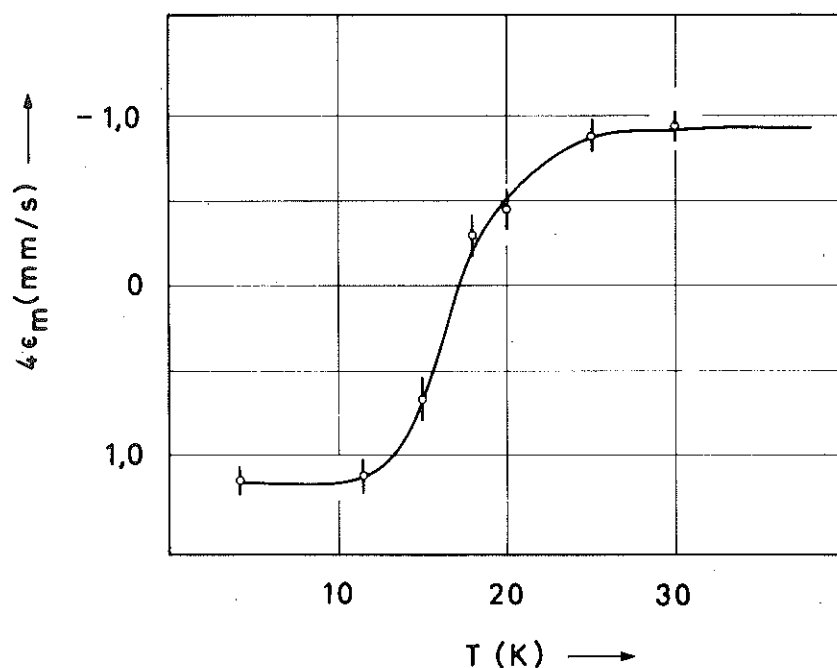


FIGURE VI-14

Variation du couplage quadripolaire apparent dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ en fonction de la température, dans la région de réorientation des spins

La rotation est continue, lente au début, très rapide aux alentours de 17 K. Les résultats de la diffraction neutronique sont ainsi confirmés : l'ordre de la terre rare accompagne la réorientation des moments magnétiques du fer.

F - AUTRES MÉTHODES D'OBSERVATION DE LA RÉORIENTATION

On peut également étudier le phénomène de réorientation par :

1 - Mesures de R.M.N. ⁽⁸⁾ sur monocristal, ou de résonance antiferromagnétique ⁽⁹⁾.

2 - Etude du cycle d'hystérésis ⁽¹⁰⁾ ou mesures de couple de torsion ⁽¹¹⁾.

3 - Mesures des constantes élastiques aussi bien sur monocristal ⁽¹²⁾ que sur poudre ⁽¹³⁾. L'expérience que nous avons réalisée en collaboration avec A. Waintal sur barreau fritté de $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ n'a pas été concluante, vraisemblablement en raison de mauvais contacts entre les grains. La taille des cristaux de $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ disponibles ne nous a pas permis d'étudier le phénomène sur monocristal.

Les méthodes précédentes font intervenir les phénomènes dus au fer. En fait, comme la réorientation des moments magnétiques du fer est liée à l'apparition d'un ordre sur la terre rare, on peut réaliser des expériences de chaleur spécifique ⁽¹⁴⁾ ou d'absorption optique ⁽¹⁵⁾. Une étude par effet Mössbauer du composé $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ dopé au Dy est en cours.

R É F É R E N C E S

- 1 - G.K. WERTHEIM
Mössbauer effect, Principles and Applications, Academic Press, New York (1964)
- 2 - R.L. WALKER, G.K. WERTHEIM, V. JACARINO
Phys. Rev. Letters, 6, 98 (1961)
- 3 - J. CHAPPERT
J. de Physique, 28, 81 (1967)
- 4 - M. EIBSCHÜTZ, S. STRIKMAN, D. TREVES
Phys. Rev., 156, 562 (1967)
- 5 - J. CHAPPERT
Thèse, Grenoble (1966)
- 6 - R.M. STERNHEIMER
Phys. Rev., 130, 1423 (1963)
- 7 - R. INGALLS
Phys. Rev., 133, A 787 (1964)
- 8 - R.W. HOUGHTON, W. WEYHMANN
Phys. Rev. Letters, 20, 842 (1968)
- 9 - R.C. LE GRAW, R. WOLFE, E.M. GYORGY, F.B. HAGEDORN, J.C. HENSEL, J.P. REMEIKA
J. Appl. Phys., 39, 1019 (1968)
- 10 - R. WOLFE, R.D. PIERCE, S.E. HAZKO, J.P. REMEIKA
Appl. Phys. Letters, 11, 245 (1967)
- 11 - E.M. GYORGY, J.P. REMEIKA, F.B. HAGEDORN
J. Appl. Phys., 39, 1369 (1968)

- 12 - K.P. BELOV, A.M. KADOMTSEVA, S.A. MEDVEDEV, V.V. USKOV, A.Y. CHERVONENKIS
Soviet Physics, JETP, 30, 613 (1970)
- 13 - K.P. BELOV, A.M. KADOMTSEVA, I.B. KRINETSKII, T.L. OVCHINNICOVA,
V.A. TIMOFEEVA, L.M. POMIRCHI, A.V. CHEVRONENKIS
Soviet Physics, JETP, 36, 1136 (1976)
- 14 - J. PEYRARD, J. SIVARDIERE
Solid State Communications, 7, 605 (1969)
- 15 - D.L. WOOD, L.M. HOLMES, J.P. REMEIKA
Phys. Rev., 185, 689 (1969)

CHAPITRE VII

LE CHAMP CRISTALLIN SUR LA TERRE RARE ET LES INTERACTIONS FER-TERRE RARE

I - LE CHAMP CRISTALLIN SUR LA TERRE RARE

La direction des moments magnétiques dans le domaine ordonné peut être dictée aussi bien par le tenseur $\bar{g}$, dont l'anisotropie provient du champ cristallin agissant au niveau de la terre rare, que par l'anisotropie du tenseur d'échange $\bar{G}$. En réalité, les deux causes d'anisotropie sont présentes simultanément et la direction des moments magnétiques est imposée par le produit des deux tenseurs ⁽¹⁾.

En général, les axes principaux de $\bar{G}$ sont supposés être les mêmes que ceux de $\bar{g}$; seule la valeur relative des composantes principales diffère. L'influence de $\bar{G}$ a donc comme conséquence une déviation des moments magnétiques de la direction imposée par $\bar{g}$.

Dans ce qui suit, nous calculons, à l'aide du champ cristallin, la valeur du moment magnétique de la terre rare et sa direction et les comparons aux valeurs expérimentales.

A - $\text{SrTb}_2\text{Fe}_{20}$

L'ion Tb^{3+} est un ion à nombre pair d'électrons. La dégénérescence du fondamental $^7\text{F}_6$ dans un site d'aussi basse symétrie que C_{2v} est donc complètement levée par le champ cristallin ⁽²⁾, ce qui donne naissance à 13 singulets non dégénérés. Cependant, comme l'indique le moment magnétique relativement élevé que nous avons déterminé, la séparation des deux singulets les plus bas est très faible : le fondamental est un "pseudo-doublet". Dans ce cas, les deux représen-

tations décrivant le doublet étant de dimension 1 (il n'y a que des représentations unidimensionnelles dans C_s), leur produit est également de dimension 1 et, par conséquent, les moments seront dirigés selon une direction déterminée par ce produit : le tenseur $\bar{g}$ se réduit à un vecteur $\vec{g}$ ⁽³⁾ (modèle d'Ising). Ce vecteur est soit dans le plan m du site, soit perpendiculaire à celui-ci ⁽⁴⁾. Effectivement, à l'erreur expérimentale près, on a $S_x \approx S_y$ et le moment magnétique du terbium se trouve dans le plan m ($x \times z$) pour les atomes 1, 2, 5, 6 et dans le plan m ($x \bar{x} z$) pour les atomes 3, 4, 7, 8.

L'hamiltonien de champ cristallin s'écrit :

$$H_C = \alpha (V_2^0 O_2^0 + V_2^2 O_2^2 + V_2^{-2} O_2^{-2}) + \beta \times \text{termes d'ordre 4} \\ + \gamma \times \text{termes d'ordre 6}$$

où les V_ℓ^m sont les coefficients de champ cristallin, O_ℓ^m les opérateurs équivalents de Stevens ⁽⁵⁾, et α, β, γ les coefficients de Stevens.

L'axe de quantification Oz est pris perpendiculaire au plan m , suivant $[1\bar{1}0]$. L'axe cristallographique $\vec{c}$ est confondu avec l'axe Oy du trièdre de quantification. Dans le groupe C_s il y a deux représentations irréductibles $\Gamma_1 (S_z)$ et $\Gamma_2 (S_x, S_y)$. Si les deux singulets appartiennent à la même représentation, les moments seront dirigés suivant l'axe Oz , s'ils appartiennent à deux représentations différentes, ils seront dirigés suivant une droite du plan m mais on ne peut pas prévoir cette direction a priori car S_x et S_y se transforment suivant la même représentation Γ_2 . Par contre, la détermination de cette direction est possible dans le groupe C_{2v} où S_x, S_y, S_z se transforment suivant des représentations différentes. En effet, ce qui différencie le groupe C_s du groupe C_{2v} , est la présence dans H_C de termes supplémentaires $V_\ell^{-m} O_\ell^{-m}$ imaginaires. Si un terme de ce type est prépondérant, on peut le rendre nul par une rotation autour de Oz d'un angle θ tel que $\tan \theta = V_\ell^{-m} / V_\ell^m$. Dans le nouveau système d'axes, H_C est pratiquement réel, donc invariant dans C_{2v} , et par conséquent les moments magnétiques sont dirigés obligatoirement selon les nouveaux axes ⁽⁶⁾.

Les coefficients V_ℓ^m sont fournis par l'expression $V_\ell^m = A_\ell^m < r^\ell >$

$$A_\ell^m = \sum_j \frac{4\pi}{2\ell + 1} \frac{Z_j e^2}{R_j (\ell + 1)} (-1)^m Y_\ell^m(\vec{R}_j)$$

où $Z_j e$ est la charge de l'ion en position $\vec{R}_j$.

Nous calculons les coefficients A_{ℓ}^m en effectuant une sommation à l'intérieur d'une sphère de 30 Å. En appliquant un coefficient d'écrantage $\sigma = 0,5$ pour les termes d'ordre 2 et en utilisant les valeurs de $\langle r^{\ell} \rangle$ fournies par Freeman et Watson ⁽⁷⁾ nous obtenons les coefficients V_{ℓ}^m de champ cristallin. Les termes $V_2^2 = 2100 \text{ cm}^{-1}$ et $V_2^{-2} = 160 \text{ cm}^{-1}$ sont prépondérants.

L'angle de rotation qui doit permettre d'annuler les termes imaginaires est ainsi déterminé égal à 2° *. Le calcul des V_{ℓ}^m dans le nouveau système d'axes fournit des termes imaginaires d'ordre quatre inférieurs au terme V_2^2 mais pas négligeables : $V_4^{-2} = 230 \text{ cm}^{-1}$, $V_4^{-4} = 430 \text{ cm}^{-1}$. Nous ne pouvons donc pas accorder une grande confiance à l'angle de rotation (direction des moments magnétiques) ainsi déterminé.

Ce résultat indique que les fonctions d'onde de Tb^{3+} possèdent une symétrie qui n'est que très approximativement celle du groupe C_{2v} . Le calcul complet des états d'énergie de l'hamiltonien de champ cristallin et des fonctions d'onde correspondantes est donc nécessaire.

La matrice de l'hamiltonien peut s'écrire à l'aide des éléments de matrice des opérateurs équivalents O_{ℓ}^m calculés d'après les tableaux de Hutchings ⁽⁸⁾. Les niveaux d'énergie de $\mathcal{H}$ sont obtenus par diagonalisation.

Nous trouvons ainsi, comme prévu, deux singulets distants de $2,8 \text{ cm}^{-1}$ formant un pseudodoublet fondamental ; le premier niveau excité est à 72 cm^{-1} et la décomposition totale du terme fondamental est de 230 cm^{-1} .

Le calcul de l'élément de matrice des opérateurs "moment magnétique" entre les deux fonctions d'onde du doublet fournit la valeur du moment : $M = 8,2 \mu_B$, valeur comparable à celle fournie par l'expérience ($7,5 \mu_B$). Sa direction pour l'atome en $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, 0,18$ fait un angle de -4° avec l'axe [110]. Il est remarquable que la méthode simplifiée, malgré les approximations faites, fournit sensiblement le même résultat. La différence entre le calcul et l'expérience, où nous trouvons un angle de 62° avec [110], est trop grande pour être attribuée à l'approximation des charges ponctuelles ou à l'imprécision des paramètres de position atomiques.

* La direction du moment magnétique est, dans ce cas, proche de l'axe [110] (Ox du trièdre de quantification). En effet, le coefficient αV_2^2 de l'opérateur de Stevens $O_2^2 \propto J_x^2 - J_y^2$ est négatif et l'état fondamental correspond à Ox.

B - $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$

Pour les ions Kramers, on peut opérer de la même manière que pour les ions à nombre pair d'électrons et déterminer un angle de rotation autour de l'axe de quantification qui permet d'annuler les termes imaginaires. Mais, pour le groupe double associé à C_{2v} décrivant les ions de Kramers, il n'y a qu'une seule représentation irréductible, de dimension deux. Dans ce cas, la théorie des groupes ne peut prévoir aucune direction des moments : on obtient seulement la direction des axes principaux du tenseur $\bar{g}$. Seule la connaissance de la fonction d'onde du doublet fondamental peut indiquer la grandeur respective des composantes g_x , g_y , g_z et donc la direction de facile aimantation.

Nous faisons le calcul complet des états d'énergie de l'hamiltonien de champ cristallin et des fonctions d'onde associées. Nous obtenons ainsi le schéma d'énergie des niveaux issus du terme fondamental $J = \frac{9}{2}$. Ils présentent une décomposition totale de 270 cm^{-1} . Le premier niveau excité se situe à 68 cm^{-1} du doublet fondamental. Le moment magnétique, calculé à partir du seul doublet fondamental, est égal à $2,1 \mu_B$, faisant un angle de $-11,6^\circ$ avec l'axe $[110]$. Or, par affinement de la structure magnétique, nous trouvons que les moments magnétiques sont dirigés selon l'axe $\vec{c}$.

Le champ cristallin ne peut pas rendre compte de la direction observée des moments magnétiques de la terre rare. Il est donc possible que cette direction soit le résultat d'un compromis entre l'anisotropie du champ cristallin et l'anisotropie de l'échange.

II - ORDRE DU SOUS-RÉSEAU DE LA TERRE RARE

Les résultats obtenus au cours de la présente étude se trouvent rassemblés sur le tableau VII-1.

Plusieurs arguments plaident en faveur d'un ordre induit sur le sous-réseau de la terre rare par le champ effectif des interactions fer-terre rare.

1°) Température d'ordre élevée : $T_{N_2}(\text{Tb}) \approx 17 \text{ K}$ (en l'absence de champ magnétique).

Dans d'autres pérovskites de terre rare, l'ordre coopératif sur celle-

ci, provenant des interactions (essentiellement dipolaires) entre ions de terre rare, ne s'établit qu'à des températures beaucoup plus basses (2 - 3 K). A titre de comparaison, pour l'orthoferrite TbFeO_3 , la température d'ordre induit de Tb est de 8,4 K, tandis que l'ordre coopératif ne s'établit qu'à 3,1 K ⁽⁹⁾. Dans le cas des ferrites grenats, jusqu'à 1,5 K ⁽¹⁰⁾, la terre rare ne s'ordonne pas coopérativement.

TABLEAU VII-1

Composés	Ordre T.R.	Réorientation
$\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	oui	$\perp C \rightarrow \parallel C$
$\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ $\text{SrSm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ $\text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	non	non
$\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$	non -	réorientation $\perp C$

2°) Déplacement de la température d'ordre avec le champ appliqué : l'action d'un champ extérieur renforce le champ d'échange agissant au niveau de la terre rare.

3°) Au-dessous de la température d'ordre, la susceptibilité de l'ion Nd^{3+} n'est pas celle d'un ion ordonné coopérativement, mais présente un caractère paramagnétique.

4°) L'ion porteur du faible moment ferromagnétique, observé sur $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ déjà au-dessus de T_{N2} et sur $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ à partir de T_{N2} , n'a pu être déterminé par diffraction de neutrons non polarisés, vu sa faible valeur ($\sim 10^{-2} \mu_B/\text{mole}$).

D'après le tableau des représentations du groupe $P4_2/\text{mmm}$ (tableau IV-1) le mode $G_x^- + A_y^-$ du fer, observé à haute température dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, peut être couplé à F_z^+ dans la représentation A_{2g} . De même un ferromagnétisme décrit par le

mode F_x^+ peut être associé au mode A_z^- observé à basse température dans la représentation E_g .

En ce qui concerne $SrNd_2Fe_2O_7$, le ferromagnétisme, observé par mesures magnétiques sur monocristal, est décrit par le mode F_x^+ associé à A_z^- . Mais les configurations des moments magnétiques, aussi bien du fer que du néodyme, sont représentées par A_z^- et il y a ambiguïté quant à l'ion porteur du faible ferromagnétisme.

Dans les deux cas, d'après la théorie macroscopique, la présence d'un moment ferromagnétique sur le sous-réseau du fer ne peut pas être exclue. Il est donc plausible d'envisager un mécanisme de polarisation de la terre rare.

Ce faible ferromagnétisme sur le sous-réseau du fer pourrait avoir deux origines possibles : le champ cristallin (cas de NiF_2) ou le couplage antisymétrique de Dzialoshinski-Moriya (cas de $Fe_2O_3-\alpha$, $LnFeO_3$). Or, dans les deux cas, le phénomène est lié à la déformation du site du fer qui est sensiblement la même dans tous les composés de la série. On voit mal pourquoi dans les composés autres que ceux de Tb et Nd on n'aurait pas de faible ferromagnétisme sur le fer. Cette considération nous amène (en attendant les résultats de l'étude par neutrons polarisés) à considérer l'ion de terre rare comme porteur du faible moment ferromagnétique. Cela équivaut à envisager un mécanisme d'induction d'un ordre sur la terre rare par les interactions d'échange.

En effet, la terre rare s'ordonne dans les cas où on peut prévoir des interactions Fe-Ln fortes.

Pour les ions de Kramers, l'action du champ cristallin de symétrie C_s (m) aboutit à la création de doublets de Kramers, qui peuvent avoir une forte interaction avec le sous-réseau du fer. C'est ce qui se passe vraisemblablement pour Nd^{3+} .

L'ion Tb^{3+} possède un nombre pair d'électrons. Cependant, son fondamental est un "doublet accidentel". Cette disposition a été souvent observée pour Tb^{3+} ($TbFeO_3$, TbIG).

L'interaction d'échange est proportionnelle à $(g_J - 1) / g_J$. Cette quantité est positive pour Tb, négative pour Nd. En effet, nous observons les modes A_z^- (Tb) et A_z^- (Fe) dans $SrTb_2Fe_2O_7$ alors que dans $SrNd_2Fe_2O_7$ les modes sont

- A_2^- (Nd) et A_2^- (Fe).

Dans Pr^{3+} , la levée de dégénérescence est totale ; on n'a manifestement que des singulets, non magnétiques, bien séparés, comme l'indique l'absence d'ordre jusqu'à 4,2 K. C'est aussi le cas de Eu^{3+} , dont le fondamental est un singulet ($J = 0$).

L'absence d'ordre sur Gd^{3+} laisse conclure à la très faible valeur de l'échange isotrope. En effet, l'ion Gd^{3+} se trouvant dans un état S, l'échange anisotrope est négligeable. Seul l'échange isotrope pourrait rendre compte de l'interaction Fe-Gd.

Dans GdFeO_3 et GdIG, le gadolinium est ordonné par les interactions d'échange isotropes dues au ferromagnétisme du sous-réseau du fer. Ceci pourrait aussi expliquer le cas de Sm^{3+} qui s'ordonne dans SmFeO_3 et pas dans $\text{SrSm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Les interactions d'échange anisotropes entre sous-réseaux de fer et de terre rare peuvent rendre compte de l'établissement ou de l'absence d'un ordre sur la terre rare. Les interactions d'échange isotropes sont presque nulles.

III - RÉORIENTATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES DU FER

Les réorientations observées des moments magnétiques ou l'absence de réorientation peuvent également être attribuées aux interactions d'échange anisotropes.

En effet, on n'observe la réorientation $|\vec{C} \rightarrow ||\vec{C}$ que lorsque les interactions fer-terre rare sont fortes : c'est le cas de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, les moments magnétiques du fer, libres de toute contrainte d'anisotropie de la part de la terre rare, tournent dans le plan de base de la structure quadratique, par suite d'une variation thermique de la faible constante d'anisotropie dans ce plan.

La situation dans $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, où l'interaction d'échange entre deux ions se trouvant dans des états S ne présente aucune anisotropie, est vraisemblablement la même que dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$.

Pour les autres composés, $\text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $\text{SrSm}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrEu}_2\text{Fe}_2\text{O}_7^*$, où l'ion de terre rare n'est pas ordonné jusqu'à 4,2 K, les interactions d'échange sont manifestement faibles. L'anisotropie qui en résulte est trop faible pour provoquer -dans le cas où l'axe $\vec{c}$ est privilégié par l'échange- une réorientation des moments magnétiques du fer vers cet axe. Elle peut cependant être suffisante pour surmonter la faible anisotropie de champ cristallin du fer dans le plan de base. Nous avons estimé que la différence d'énergie d'anisotropie du fer entre l'axe $\vec{c}$ et le plan de base est $\Delta E_a \approx 3.10^5 \text{ erg/cm}^3$. L'anisotropie dans le plan de base est certainement bien inférieure. Une faible anisotropie d'échange Fe-Ln serait alors suffisante pour empêcher la rotation des moments magnétiques du fer dans le plan de base.

Le caractère anisotrope de l'échange Fe-Ln dans les composés $\text{SrLn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ est très marqué. Contrairement au cas des grenats, l'échange isotrope est presque nul (voir le cas de Sm^{3+} et Gd^{3+} qui ne s'ordonnent pas). Dans les orthoferrites l'échange isotrope est faible mais pas nul. Ceci est dû à la présence de la faible composante ferromagnétique. Cependant, le rôle principal est joué par l'échange anisotrope. C'est lui qui, à basse température, avec l'anisotropie de la terre rare, entraîne la rotation des moments magnétiques du fer. Dans les grenats, au contraire, l'anisotropie de l'échange entre les deux sous-réseaux stabilise les moments du fer selon [111]. Un compromis a lieu à toute température entre les tenseurs $\bar{g}$ de la terre rare et $\bar{G}$ d'échange anisotrope, et les moments magnétiques de la terre rare tournent graduellement à basse température (ouverture du parapluie) vers une direction imposée par $\bar{g}$.

A - MODÈLE DE RÉORIENTATION

Pour décrire la réorientation comme conséquence de l'interaction d'échange anisotrope ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾, on peut écrire l'énergie de couplage dans les deux phases, avant et après la réorientation :

$$\Delta_z = 2 \mu_z H_z \quad \text{et} \quad \Delta_{xy} = 2 \mu_{xy} H_{xy}$$

où μ_z et μ_{xy} sont les moments à saturation dans la direction de l'axe c et dans le plan de base respectivement.

* A $T > 0$, l'ion Eu^{3+} n'est plus décrit par $J = 0$ à cause de la proximité des états excités.

Au moment de la réorientation, le moment m^* induit sur la terre rare est faible ; on est loin des conditions de saturation et on peut écrire :

$$\frac{m_\alpha}{\mu_\alpha} = \frac{\Delta_\alpha}{2KT} \quad (\alpha = z, xy)$$

Pendant la réorientation, si θ est l'angle des moments magnétiques du fer avec l'axe $\vec{C}$, les composantes du champ d'échange sont $H_{xy} \sin \theta$ et $H_z \cos \theta$.

Les moments induits sur la terre rare dans les deux directions sont :

$$m_{xy} = \frac{\mu_{xy}^2 H_x \sin \theta}{KT} \quad ; \quad m_z = \frac{\mu_z^2 H_z \cos \theta}{KT}$$

et l'énergie de couplage :

$$-\vec{m} \cdot \vec{H} = - \frac{\mu_{xy}^2 H_{xy}^2 \sin^2 \theta + \mu_z^2 H_z^2 \cos^2 \theta}{KT}$$

En écrivant l'énergie d'anisotropie du fer :

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta \quad (K_1 < 0)$$

et l'entropie :

$$S = K \left\{ \log 2 - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{m_{xy}}{\mu_{xy}} \right)^2 + \left(\frac{m_z}{\mu_z} \right)^2 \right] \right\}$$

l'énergie libre est :

$$F = U - TS = E_a - \vec{m} \cdot \vec{H} - TS$$

On obtient les solutions stables en minimisant F par rapport à θ .
L'équation $\frac{\partial F}{\partial \theta} = 0$ admet les solutions :

$$\theta = 0 \text{ (mode } A_z^-) \text{ pour } T < T_1$$

$$\theta = \frac{\pi}{2} \text{ (mode } G_x^- + A_y^- \text{ ou } A_x^- + G_y^-) \text{ pour } T > T_2$$

* L'expression du moment induit sur le sous-réseau de la terre rare par le champ d'échange suivant une direction $\alpha(x, y, z)$ est :

$$m_a = \frac{H_\alpha G_\alpha g_\alpha}{[\sum_\alpha H_\alpha^2 G_\alpha^2]^{1/2}}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\frac{\Delta_{xy}^2}{kT} - \Delta_z^2}{16 K_2} \quad \text{pour } T_1 < T < T_2$$

Les températures T_1 et T_2 de début et de fin de la réorientation sont données par :

$$kT_1 = \frac{\Delta_{xy}^2 - \Delta_z^2}{8 K_1} ; \quad kT_2 = \frac{\Delta_{xy}^2 - \Delta_z^2}{8 (K_1 + 2K_2)}$$

La température à laquelle la réorientation a lieu dépend des valeurs respectives de l'anisotropie propre du fer et de l'anisotropie du couplage fer-terre rare.

La réorientation a toujours lieu à condition que $\Delta_z > \Delta_{xy}$; sinon $T_1, T_2 < 0$ et il n'y a pas de réorientation.

La largeur du domaine de réorientation

$$\frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{2 K_2}{K_1}$$

dépend uniquement du fer. La transition est d'autant plus large qu'elle a lieu à plus haute température.

Entre T_1 et T_2 , l'anisotropie globale diminue :

$$K'_1 = K_1 \left(1 - \frac{\Delta_{xy}^2 - \Delta_z^2}{8 kT} \right)$$

ce qui explique les pics de susceptibilité observés aussi bien sur $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (figure III-9, figure III-12) que sur $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ (figure V+8)

Nous avons considéré dans le calcul précédent que $K_2 \neq 0$. Si on néglige K_2 , on a :

$$F = K_1 \sin^2 \theta - \frac{\Delta_{xy}^2}{8kT} \sin^2 \theta - \frac{\Delta_z^2}{8kT} \cos^2 \theta - kT \log 2$$

et la minimisation de F par rapport à θ fournit les deux solutions :

$$\theta = 0 \text{ (mode } A_2^-) \text{ pour } T < T_R$$

$$\Theta = \frac{\pi}{2} \text{ (mode } G_X^- + A_Y^- \text{ ou } A_X^- + G_Y^-) \text{ pour } T > T_R$$

avec

$$kT_R = \frac{\Delta_{xy}^2 - \Delta_z^2}{8 K_1}$$

La transition à T_R est du premier ordre : les fonctions F, S et U sont discontinues à T_R , en raison de la discontinuité de Θ . Or selon l'expérience, aucune discontinuité de la variation thermique des intensités magnétiques n'a été observée, pas plus que du couplage quadrupolaire en effet Mössbauer. Le cas $K_2 \neq 0$ rend bien compte de la réalité expérimentale puisque dans ce cas Θ varie de façon continue ; les deux transitions à T_1 et T_2 sont du deuxième ordre.

Selon la théorie de Bertaut, les modes $G_X^- + A_Y^-$ (ou $A_X^- + G_Y^-$) et A_Z^- appartiennent à deux représentations irréductibles différentes du groupe d'espace et ne sont pas couplés par une énergie d'ordre deux. Le couplage existe dans une expression d'énergie d'ordre 4, ce dont rend compte le terme $K_2 \sin^4 \Theta$.

R É F É R E N C E S

- 1 - W.P. WOLF
Proc. Phys. Soc., 74, 665 (1959)
- 2 - M. TINKHAM
"Group Theory and Quantum Mechanics", McGraw-Hill, New-York (1964)
- 3 - J.S. GRIFFITH
Phys. Rev., 132, 316 (1963)
- 4 - A.P. MALOZEMOFF, R.L. WHITE
Solid State Comm., 8, 665 (1970)
- 5 - K.W.H. STEVENS
Proc. Phys. Soc., A 65, 209 (1952)
- 6 - J. ROSSAT-MIGNOD, F. TCHEOU
Journal de Physique, 33, 423 (1972)
- 7 - A.J. FREEMAN, R.E. WATSON
Phys. Rev., 127, 2058 (1962)
- 8 - M.T. HUTCHINGS
Solid State Phys., 16, 277 (1964)
- 9 - E.F. BERTAUT, J. CHAPPERT, J. MARESCAL, J.P. REBOUILLAT, J. SIVARDIERE
Solid State Comm., 5, 293 (1967)
- 10 - F. TCHEOU
Thèse, Grenoble (1972)
- 11 - J. SIVARDIERE
Solid State Comm., 7, 1555 (1969)
- 12 - J. SIVARDIERE, F. TCHEOU
Solid State Comm., 9, 877 (1971)

RESUME ET CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence une nouvelle série de ferrites mixtes de terre rare et d'alcalinoterreux, et étudié les propriétés structurales et magnétiques des composés de cette série. Dans ce but, nous avons utilisé des techniques expérimentales variées et complémentaires : diffraction de rayons X et de neutrons à différentes températures, mesures de susceptibilité et d'aimantation sur poudre et monocristaux, spectroscopie Mössbauer.

La série $\text{ALn}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ a été mise en évidence par des méthodes de synthèse de matériaux variées. En vue de la préparation, par la méthode du flux, d'échantillons monocristallins destinés aux mesures physiques, nous avons établi le diagramme de phases $\text{NdFeO}_3\text{-SrO-Bi}_2\text{O}_3$. Nous avons ainsi pu élaborer des monocristaux d'une taille suffisante (~ 1 cm). L'établissement du diagramme de phases nous a permis de déterminer les conditions d'élaboration d'autres composés, tels que SrLnFeO_4 , $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}(\text{Ln}_{1-x}\text{Bi}_x)_2\text{O}_{5,5}$. L'étude structurale et physique de ces composés présente un intérêt certain.

Les structures cristallographiques de trois membres représentatifs de cette série ont été déterminées à l'aide de la diffraction de rayons X et de neutrons sur poudre et monocristal. De cette étude se dégagent les éléments suivants :

- Les composés de cette série se classent en deux types structuraux distincts, à maille centrée ($I4/mmm$) ou primitive ($P4_2/mmm$). Leur structure est constituée par l'empilement de blocs bidimensionnels de type pérovskite et de couches de type NaCl.

- Dans les deux types structuraux, l'environnement du fer est un octaèdre très déformé, avec cinq proches voisins oxygène et un sixième nettement éloigné. Le polyèdre de coordination, dans les composés ayant la symétrie du groupe spatial $P4_2/mmm$, possède des analogies avec une bipyramide triangulaire. La forme de ce polyèdre nous a permis d'expliquer les propriétés d'anisotropie de l'ion fer trivalent.

- Réduction du nombre de premiers voisins de la terre rare en fonction de son rayon ionique.

- Non stoechiométrie du composé $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, ce qui a permis d'expliquer les spectres Mössbauer de ce composé.

L'étude des propriétés magnétiques des composés de la série, par mesures de susceptibilité et d'aimantation, nous a fourni les renseignements suivants :

- L'ordre antiferromagnétique du sous-réseau du fer s'établit à des températures de l'ordre de 550 K, comme une conséquence des interactions d'échange isotropes entre proches voisins Fe^{3+} .

- Les deux sous-réseaux, de fer et de terre rare, sont faiblement couplés à haute température. A basse température, dans certains cas (Tb, Nd), le couplage devient assez fort pour provoquer l'ordre de la terre rare. La température d'ordre de celle-ci dépend du champ appliqué pour la mesure.

La détermination des structures magnétiques par diffraction neutronique a montré, qu'à haute température, quand les interactions des deux sous-réseaux sont faibles, la configuration antiferromagnétique du fer est décrite par le mode $G_x^- \pm A_y^-$ dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, $A_x^- \pm G_y^-$ dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrPr}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\alpha A_x + \beta A_y$ dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$. Dans tous les cas les spins sont dirigés perpendiculairement à l'axe $\vec{c}$. Cette direction a comme origine le champ cristallin dans le site bipyramidal du fer.

L'étude par spectroscopie Mössbauer a permis de lever l'ambiguïté laissée par la diffraction neutronique quant à la direction des spins suivant la diagonale de base $[110]$ ou $[1\bar{1}0]$. Nous avons pu établir ainsi qu'ils sont dirigés suivant $[110]$.

La spectroscopie Mössbauer a également permis de déterminer la structure magnétique du fer dans les composés qu'il est impossible d'étudier par diffraction neutronique en raison de la grande absorption de la terre rare.

A basse température, nous avons déterminé par diffraction neutronique la structure magnétique de la terre rare dans les composés du terbium et du néodyme. Dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ elle est décrite par les modes F_x^+ , C_y^+ , A_z^- : c'est une configuration ferromagnétique - antiferromagnétique complexe. Dans $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ le mode magnétique est $-A_z^-$. Nous avons pu mettre en évidence par mesures magnétiques sur

monocristal la présence d'un faible ferromagnétisme ($\sim 10^{-2} \mu_B/\text{mole}$) décrit par le mode P_x^+ . Cependant, il reste à préciser par diffraction de neutrons polarisés, si le faible ferromagnétisme est porté par la terre rare ou par le fer. Dans le dernier cas, on aurait un mécanisme possible de polarisation de la terre rare.

L'étude par diffraction neutronique à basse température, complétée par la spectroscopie Mössbauer et les mesures de susceptibilité et d'aimantation sur monocristaux, a permis la mise en évidence de réorientations des moments magnétiques du fer. Ainsi, dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, les spins se réorientent vers l'axe $\vec{c}$ à basse température. Dans $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, il s'agit d'une rotation des moments magnétiques dans le plan (001). Dans tous les cas, on est en présence d'une rotation continue, décrite par deux transitions du deuxième ordre, en accord avec la théorie de Landau.

Nous interprétons la rotation des moments magnétiques dans $\text{BaLa}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrGd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ comme une conséquence de la variation thermique de l'anisotropie du fer dans le plan (001).

Dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, les deux phénomènes - réorientation des moments magnétiques du fer et établissement d'un ordre sur le sous-réseau de la terre rare - sont liés. Nous avons démontré que la direction des moments magnétiques de la terre rare ne correspond pas à la direction de facile aimantation prévue par les calculs de champ cristallin. Les résultats du dépouillement des expériences en diffraction neutronique et spectroscopie Mössbauer à température variable permettront de préciser si, dans le domaine d'ordre de la terre rare, les moments magnétiques de celle-ci sont figés dans une direction ou bien s'il y a rotation des spins de la terre rare vers sa direction de facile aimantation.

Nous proposons une interprétation de la réorientation rencontrée dans $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ et $\text{SrNd}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ comme une conséquence du couplage fer-terre rare : l'augmentation de l'énergie d'anisotropie du fer est compensée par la diminution de l'énergie du couplage entre les deux sous-réseaux.

Nous avons pu établir, grâce à une confrontation des résultats obtenus par les différentes études, que l'ordre de la terre rare est induit par le couplage des deux sous-réseaux. Il serait intéressant, pour pouvoir estimer l'importance du couplage fer-terre rare, d'étudier les systèmes dilués $\text{SrLn}_2\text{B}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_7$, où B est un ion non magnétique (ex. Al^{3+} , Ga^{3+} , ...) pouvant se substituer au fer sans distorsion importante de la structure et donc sans modification notable des effets de champ cristallin. On pourrait ainsi suivre éventuellement l'évolution de la

température d'ordre et de la direction des moments magnétiques de la terre rare, en fonction de la valeur de l'interaction d'échange. Le cas du gallate ou aluminate pur est, de ce point de vue, particulièrement intéressant.

Le travail que nous avons effectué peut être élargi dans plusieurs directions intéressantes pour la meilleure compréhension des phénomènes :

- Etude de l'établissement de l'ordre sur la terre rare et de la réorientation par mesures de chaleur spécifique.

- Etude par diffraction neutronique sous champ. Cette étude permettrait en particulier de préciser la direction de facile aimantation de la terre rare. Le métamagnétisme, prévisible dans le cas de $\text{SrTb}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$, est en cours d'étude.

- Etude des propriétés magnétiques sur monocristaux. Cette étude permettrait de faire la part des différentes interactions et d'obtenir des renseignements quantitatifs.