



**HAL**  
open science

## Étude par effet Mössbauer, rayons X, diffraction neutronique et mesures magnétiques de $\text{Fe}_{1.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$

E.F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, J. Chappert, A. Delapalme, R. Pauthenet,  
H.P. Rebouillat, R. Aleonard

### ► To cite this version:

E.F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, J. Chappert, A. Delapalme, et al.. Étude par effet Mössbauer, rayons X, diffraction neutronique et mesures magnétiques de  $\text{Fe}_{1.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$ . *Journal de Physique*, 1966, 27 (7-8), pp.433-448. 10.1051/jphys:01966002707-8043300 . jpa-00206424

**HAL Id: jpa-00206424**

**<https://hal.science/jpa-00206424>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ÉTUDE PAR EFFET MÖSSBAUER, RAYONS X, DIFFRACTION NEUTRONIQUE  
ET MESURES MAGNÉTIQUES DE  $\text{Fe}_{1.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$**

Par E. F. BERTAUT,

C. N. R. S. et C. E. N.-G.,

G. BASSI, G. BUISSON, J. CHAPPERT, A. DELAPALME,

C. E. N.-G.,

R. PAUTHENET, H. P. REBOUILLAT et R. ALEONARD,

C. N. R. S., Chemin des Martyrs, Grenoble.

**Résumé.** —  $\text{Fe}_{1.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$  est piézoélectrique et magnétoélectrique et cristallise dans le groupe orthorhombique non centrosymétrique  $\text{Pc}2_1n$ . Les paramètres de la maille sont  $a = 8,75 \text{ \AA}$  ;  $b = 9,40 \text{ \AA}$  ;  $c = 5,07 \text{ \AA}$  ;  $Z = 8$ . Le composé est aussi dense que  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (type corindon  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ), comme le montre la comparaison avec la maille orthohexagonale de  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $a', b', c'$  ;  $Z = 12$ ), car  $a \simeq b'$ ,  $c \simeq a'$ ,  $b \simeq \frac{2}{3} c'$ . Des plans compacts d'oxygène sont empilés dans la direction  $b$  selon ABAC ... ABAC. Les cations se distribuent sur quatre sites, notés  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Ga}_1$  et  $\text{Ga}_2$ , les trois premiers étant octaédriques, le dernier étant tétraédrique. Les proportions de Fe sur les sites sont d'après la diffraction neutronique  $p_1 = 0,90$  ;  $p_2 = 0,87$  ;  $p_3 = 0,54$  ;  $p_4 \sim 0$  ( $< 0,04$ ).

Que  $\text{Fe}_{1.15}\text{Ga}_{0.85}\text{O}$  est un ferrimagnétique classique de Néel est établi directement par diffraction neutronique et indirectement par l'allure hyperbolique de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température, la faible saturation par atome de fer ( $= 1,07 \mu_b/\text{Fe}$ ) et l'existence de liaisons fortement antiferromagnétiques  $\text{Fe}_2 - \text{O} - \text{Fe}_1$  et  $\text{Fe}_2 - \text{O} - \text{Ga}_1$  à  $180^\circ$ . Les sous-réseaux de Néel sont  $A = \text{Fe}_1 + \text{Ga}_1$  et  $B = \text{Fe}_2 (+ \text{Ga}_2)$ .

L'anisotropie uniaxiale est très élevée  $K = 0,86 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . La direction de facile aimantation est  $c$  et la théorie des groupes y associe une polarisation électrique selon  $b$ .

Le champ magnétique au niveau du noyau de  $^{57}\text{Fe}$  tend vers 500 kOe à 0 °K. Les deux doublets d'absorption quadrupolaire observés au-dessus de  $T_c = 305 \text{ °K}$  sont dans le rapport d'intensité  $1,6 \pm 0,1$ , rapport qui correspond bien à  $(p_1 + p_3)/p_2$ .

**Abstract.** —  $\text{Fe}_{1.5}\text{Ga}_{0.85}\text{O}_3$  is piezoelectric, magnetoelectric and crystallizes in the orthorhombic, acentric group  $\text{Pc}2_1n$ . The parameters of the unit cell are  $a = 8.75 \text{ \AA}$  ;  $b = 9.40 \text{ \AA}$  ;  $c = 5.07 \text{ \AA}$  ;  $Z = 8$ . The compound is as densely packed as  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  (corundum type  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) as is seen by comparing with the orthohexagonal unit cell ( $a', b', c'$  ;  $Z = 12$ ) of  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ , for  $a \simeq b'$ ,  $c \simeq a'$ ,  $b \simeq \frac{2}{3} c'$ . Compact oxygen planes are close-packed along the  $b$  direction in a ABAC ... ABAC sequence. The cations are distributed on four types of sites labelled  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$ ,  $\text{Ga}_1$  and  $\text{Ga}_2$ . The three first ones are octahedral, the last one is tetrahedral. The proportions of Fe on these sites are  $p_1 = 0.90$  ;  $p_2 = 0.87$  ;  $p_3 = 0.54$  ;  $p_4 \simeq 0$  ( $< 0.04$ ).

That it is a classical Néel ferrimagnetism is established directly by neutron diffraction and indirectly by the hyperbolic behavior of the plot of the inverse of the susceptibility versus temperature, by the weak moment per atom ( $1.07 \mu_b/\text{Fe}$ ) and by the existence of strongly antiferromagnetic  $180^\circ$  bonds  $\text{Fe}_2 - \text{O} - \text{Fe}_1$  and  $\text{Fe}_2 - \text{O} - \text{Ga}_1$ . The Néel sublattices are  $A = \text{Fe}_1 + \text{Ga}_1$  and  $B = \text{Fe}_2 (+ \text{Ga}_2)$ .

The uniaxial anisotropy is very high,  $K = 0.86 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ . The direction of easy magnetization is  $c$  and according to group theory is associated with an electric polarization along  $b$ .

The hyperfine field at the  $^{57}\text{Fe}$  nucleus tends towards 500 kOe at 0 °K. The two quadrupolar absorption doublets, observed above  $T_c = 305 \text{ °K}$  have an intensity ratio of about 1.6 which corresponds well with  $(p_1 + p_3)/p_2$ .

**Introduction.** — Le composé  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$  ( $0,7 < x < 1,4$ ) a été découvert par Remeika [1] qui a aussi signalé sa nature ferromagnétique et piézoélectrique. Wood [2] a déterminé la maille et le groupe d'espace  $Pc2_1n$  ( $C_{2v}^9$ ). Il y a actuellement un regain d'intérêt dans ce composé du fait de ses propriétés magnétoélectriques récemment mises en lumière par Rado [3]. Rappelons qu'un corps est dit magnétoélectrique si par action d'un champ magnétique on peut y provoquer l'apparition d'une polarisation électrique et si l'effet inverse, c'est-à-dire l'apparition d'une aimantation sous l'effet d'un champ électrique extérieur existe également [3]. D'aussi curieuses propriétés rendent nécessaire l'étude de la structure cristallographique et magnétique. Nous présentons notre travail dans l'ordre chronologique : étude par effet Mössbauer du champ magnétique au niveau du noyau, établissement de la structure cristallographique, prédiction du couplage magnétoélectrique, structure magnétique par diffraction neutronique et enfin propriétés magnétiques.

**Préparation.** — Nous avons réalisé la synthèse de monocristaux de  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$  par la méthode maintenant classique du flux de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dans un creuset de platine suivant les proportions indiquées par Remeika [1]. Après un palier de 1 200 °C on refroidit la préparation avec un gradient de température de 50 °C/heure. On élimine le solvant par attaque nitrique. On sépare aisément par triage magnétique les deux sortes de cristaux rencontrés, l'une du type  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  rhomboédrique, l'autre du type orthorhombique, ce dernier seul étant doué des propriétés intéressantes que nous venons de signaler. Les cristaux orthorhombiques sont fortement piézoélectriques et ferromagnétiques à la température ambiante. L'analyse chimique séparée de Fe et de Ga dans l'échantillon de poudre, préparé par broyage de monocristaux, conduit à la formule  $\text{Fe}_{1,15}\text{Ga}_{0,85}\text{O}_3$  (soit  $x = 1,15 \pm 0,01$ ).

**I. Effet Mössbauer.** — PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Pour l'étude par effet Mössbauer, nous avons préparé des cristaux de  $\text{Fe}_{1,15}\text{Ga}_{0,85}\text{O}_3$  enrichis à 65 % en Fer 57. La poudre obtenue par broyage de ces cristaux est liée par de l'araldite. La source a été réalisée par dépôt électrolytique de 0,5 mCi de cobalt 57 sur un support de cuivre de 3/100 mm suivi de recuit pendant 3 heures à 850 °C sous atmosphère d'hydrogène.

L'appareil utilisé est du type électromécanique, la source est placée sur la membrane d'un haut-parleur à doubles bobines solidaires : l'une assurant le mouvement parabolique, l'autre fournissant un signal proportionnel à la vitesse instantanée de la source. Ce signal permet la synchronisation du déblocage successif des canaux d'un sélecteur multicanaux fonctionnant en temps de vol [4].

Nous avons exploré la gamme de température comprises entre 530 °K et 20 °K. Les mesures au-dessus de la température ambiante ont été réalisées en plaçant l'échantillon dans un four analogue à celui décrit par P. Gilad et al. [5]. Pour les expériences à basse température, nous avons utilisé un cryostat à température variable précédemment décrit [6], permettant de travailler entre 4 °K et la température de transition magnétique. L'étalonnage en vitesse est effectué par comparaison des spectres du fer et de  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  [7].

**RÉSULTATS.** — Des résultats préliminaires ont déjà été publiés [8]. Les figures 1 et 2 montrent l'évolution des spectres obtenus à différentes températures situées de part et d'autre de la transition magnétique.

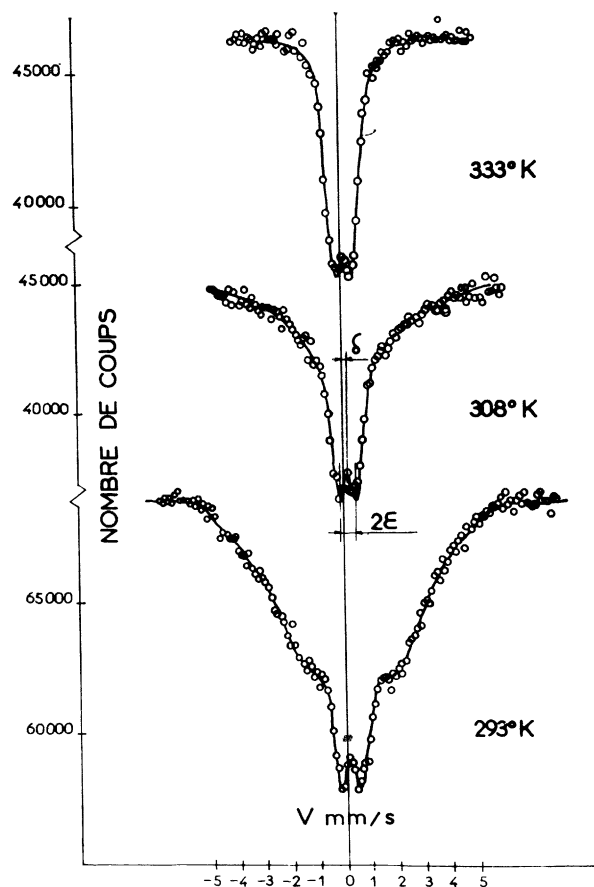


FIG. 1. — Spectre d'absorption Mössbauer mettant en évidence la transition magnétique.

Dans l'état paramagnétique le spectre est composé au premier examen d'un doublet de couplage quadrupolaire. Mais à la suite du travail de J. M. Trooster sur  $\text{Fe}_{0,8}\text{Ga}_{1,2}\text{O}_3$  [9], nous avons examiné à nouveau ce spectre avec un appareil à vitesse constante à grande résolution. Le spectre à 380 °K

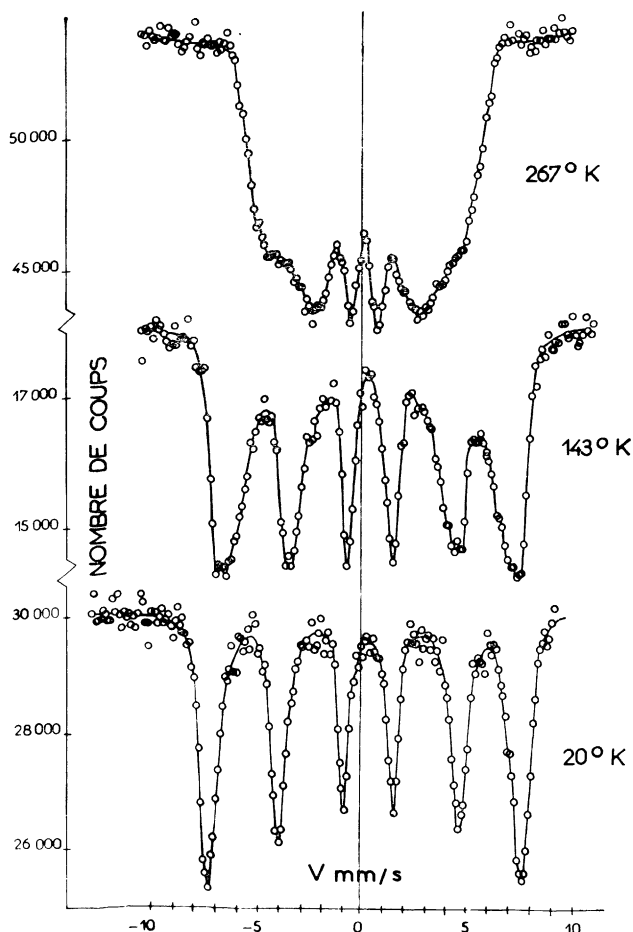


FIG. 2. — Spectre d'absorption Mössbauer au-dessous de la température ambiante.

est indiqué (fig. 3) confirmant la présence également dans  $\text{Fe}_{1,15}\text{Ga}_{0,85}\text{O}_3$  de deux doublets de déplacements isomères identiques  $\delta = 0,04 \pm 0,01$  mm/s par rapport au zéro des vitesses; le rapport des intensités des deux doublets est 1,6. Les interactions quadrupolaires sont respectivement de  $0,46 \pm 0,03$  mm/s pour le doublet plus intense,  $1,00 \pm 0,03$  pour le moins intense. Ce spectre ne change pas d'aspect jusqu'à 530 °K, plus haute température examinée. Le déplacement isomère décroît avec la température (fig. 4) et son ordre de grandeur est significatif de  $\text{Fe}^{3+}$ .

Lorsqu'on abaisse la température, les spectres deviennent beaucoup plus complexes. Ils sont globalement constitués de six raies indiquant l'ordre magnétique. Mais les raies externes principalement sont fortement élargies et dissymétriques, l'élargissement diminuant en même temps que la température. D'autre part, le rapport normal 1 : 2 : 3 entre les intensités de ces raies ne se retrouve qu'à très basse température.

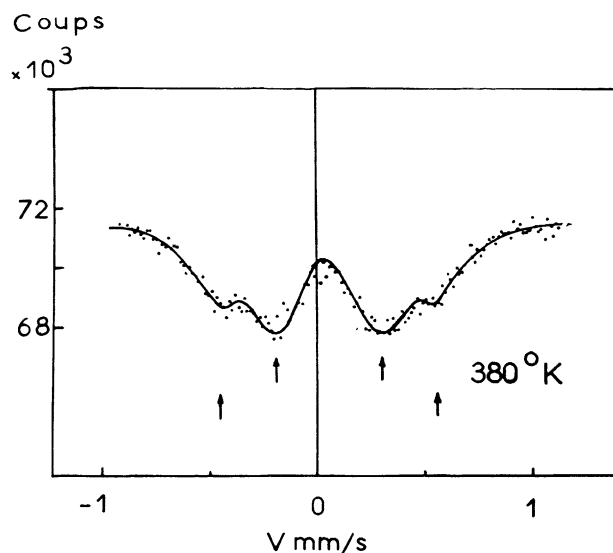


FIG. 3. — Spectre d'absorption Mössbauer à 380 °K, montrant deux doublets dus au couplage quadrupolaire (appareil à grande résolution, échantillon non enrichi en  $\text{Fe}^{57}$ ).

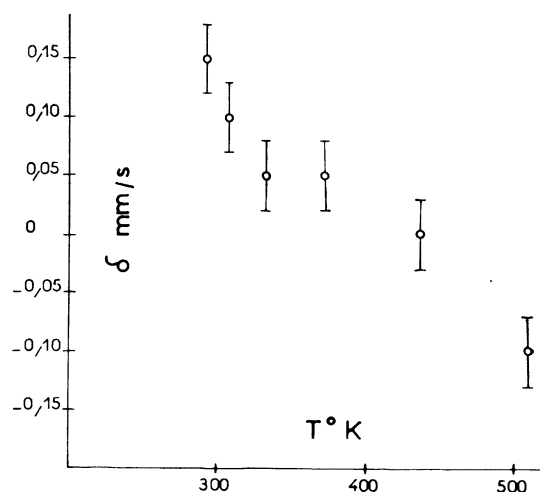


FIG. 4. — Variation du déplacement isomère  $\delta$  en fonction de la température.

Nous avons cherché à voir si chaque raie élargie pouvait être considérée comme la somme de plusieurs raies composantes. L'analyse de l'une de ces raies a été entreprise par M. le Professeur Chéry de l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon, utilisant un simulateur électrique permettant l'analyse de spectres complexes de spectroscopie [10]. Les raies composantes sont déduites sous forme de pics de Dirac indiquant la position et l'intensité de ces raies. On peut ainsi trouver une décomposition en quatre pics (fig. 5), à condition d'élargir la raie étalon. La mise en évidence de raies quadruples dues à quatre champs hyperfins  $H_j$  ( $j = 1, 2, 3, 4$ ) correspond à la

présence de fer sur les quatre sites cristallographiques possibles pour les cations. La figure 6 montre la variation thermique des champs déduits de cette décomposition. A très basse température, les raies sont moins élargies, les champs hyperfins semblant tendre vers une valeur commune d'environ 500 kOe.

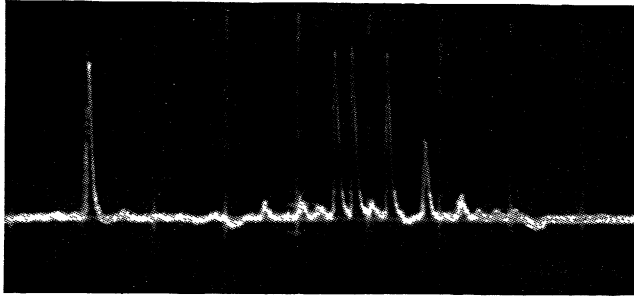


FIG. 5. — Décomposition en 4 pics de Dirac. Le pic isolé de gauche correspond au pic étalon.

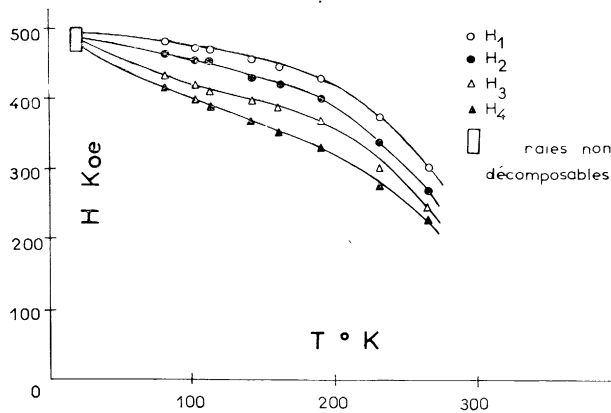


FIG. 6. — Variation avec la température des différents champs internes.

Un point intéressant serait donc de pouvoir déduire, de l'intensité des raies composantes, le degré d'occupation par le fer de ces sites. En anticipant sur l'étude cristallographique, les cations se répartissent sur trois sites octaédriques et un site tétraédrique. Abrahams et Reddy [16] pensent que ce dernier site est exclusivement occupé par Ga. En fait, il semble que d'après nos résultats, Fe puisse occuper faiblement ce dernier site. Nous voyons en effet, sur la figure 5, trois raies principales et une raie d'intensité moitié, correspondant au plus petit champ interne. Il est raisonnable d'attribuer cette dernière raie au fer tétraédrique, les trois autres correspondant à du fer sur les sites octaédriques. Les trois raies sont sensiblement d'égale intensité, mais étant donné le taux d'enrichissement et l'épaisseur de l'échantillon (nécessaire pour observer  $H_4$ ), elles ne peuvent fournir qu'une valeur très approximative des taux d'occupation en fer par suite de l'effet de saturation.

En fait il semble que, sur chaque site, le champ hyperfin n'ait pas une valeur unique, mais présente des fluctuations, dues à des environnements locaux différents. Ceci est favorisé par la présence possible de Fe et Ga comme proches voisins d'un atome de Fe. Un tel phénomène a été observé dans les ferrites de Li et Cr où les atomes de Fe, Li et Cr se partagent les deux sites possibles [11].

A la rédaction de ce mémoire, notre attention a été attirée sur l'étude de  $\text{Fe}_{1,20}\text{Ga}_{0,80}\text{O}_3$  entreprise au National Magnet Laboratory [12]. L'application d'un champ magnétique extérieur permet de différencier nettement deux champs hyperfins et de confirmer la structure ferrimagnétique colinéaire [8].

**II. Structure cristallographique. — RELATION AVEC  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .** — Selon Wood [2] les paramètres de la maille sont  $a = 8,75 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,40 \text{ \AA}$  et  $c = 5,07 \text{ \AA}$  (avec une erreur moyenne de  $\pm 0,03 \text{ \AA}$ ) et le groupe d'espace est  $\text{Pc}2_1n - (C_{2v}^9)^{(1)}$  non centro-symétrique. La maille contient  $Z = 8$  unités de formule  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$ . Il est tentant de rechercher une corrélation entre la forme rhomboédrique bien connue de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (type corindon  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) et la forme orthorhombique  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$ . Dans la représentation orthohexagonale, la maille de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  contient  $Z' = 12$  unités de formule, les paramètres de la maille étant  $a' = 5,034 \text{ \AA}$ ,  $b' = a' \sqrt{3} = 8,709 \text{ \AA}$ ,  $c' = 13,745 \text{ \AA}$ . La comparaison avec les paramètres  $a, b, c$  de  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$  montre que  $a \sim b'$ ,  $c \sim a'$  et  $b \sim \frac{2}{3} c'$ . Comme par ailleurs  $Z = 8 = \frac{2}{3} Z'$ , la structure de  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$

doit être aussi dense que celle de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Or dans la structure particulièrement dense du type corindon, les anions d'oxygène forment un empilement hexagonal peu déformé, c'est-à-dire un empilement ABAB ... ABAB de plans compacts hexagonaux A et B selon l'axe ternaire  $c'$ . Nous devons donc admettre que dans  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$  les anions forment un empilement de plans compacts selon l'axe  $b$ . La présence d'un axe hélicoïdal binaire  $2_1$  selon  $b$  implique alors une succession de plans compacts ABACABAC ... ABAC selon  $b$ . Le fait que le canevas d'atomes d'oxygène peut être présumé connu nous a considérablement facilité l'établissement de la structure.

**DÉDUCTION DE LA STRUCTURE.** — Environ 180 réflexions des strates  $hk0$ ,  $hk1$  et  $hk2$  de diagrammes

<sup>(1)</sup> La présence de faibles réflexions (100) nous avait incité à étudier l'éventuelle présence du groupe  $\text{Pcm}2_1$ . Cependant les diagrammes de Patterson permettent d'éliminer ce groupe. De plus des faibles réflexions parasites ont complètement disparu en diffraction neutronique. Il s'agit de réflexions dues à la « Umweganregung » de Renninger. Nous sommes reconnaissants à M. S. C. Abrahams pour une correspondance à ce sujet.

de Weissenberg ont été enregistrées par les techniques usuelles de films multiples et les intensités estimées visuellement. Tous les atomes sont dans les positions générales d'ordre 4 que nous numérotons dans l'ordre suivant de 1 à 4

$$(xyz) \quad (1), \quad \left(\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z}\right) \quad (2),$$

$$\left(\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z\right) \quad (3),$$

$$\left(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z\right) \quad (4).$$

Des projections de la fonction de Patterson selon  $c$ ,  $P(u, v)$  et des sections  $P(u, v, 0)$  et  $P(u, v, 1/2)$  réalisées au photosommateur de von Eller, on a pu déduire les coordonnées approchées de  $\text{Ga}_1$  (0,155 ; 0,100 ;  $z_1$ ) et de  $\text{Ga}_2$  (-0,155, -0,100,  $z_2$ ). De forts maxima en  $u = 1/2$ ,  $v = 0$ ,  $w = 1/2$  et en  $u = 0,3$ ,  $v = 0,2$ ,  $w = 0$  attribués aux vecteurs  $\text{Ga}_1 - \text{Ga}_2$  étayent l'hypothèse que  $z_1 = z_2$ . En ce qui concerne Fe, l'un des atomes est voisin de (-0,05, 0,110,  $z_{\text{Fe}}$ ).

Nous avons construit une projection de « densité électronique » dans le plan  $Oxy$  à l'aide des 30 facteurs de structure les plus forts  $F(hk0)$  affectés du signe de la contribution réelle des atomes  $\text{Ga}_1 + \text{Ga}_2$ . La nature non centro-symétrique de la projection  $\rho(x, y)$  se traduit par le fait que les atomes Fe y apparaissent deux fois (position vraie plus image par rapport au centre de symétrie des positions  $\text{Ga}_1 + \text{Ga}_2$ ), mais avec une intensité des pics moitié de l'intensité habituelle. Par des affinements répétés, tenant compte de la partie imaginaire de  $F(hk0)$  nous avons obtenu les positions suivantes  $\text{Fe}_1$  (-0,050, 0,110,  $z'_1$ ),  $\text{Fe}_2$  (0,155, -0,185,  $z'_2$ ).

Pour préciser les paramètres  $z$  des atomes lourds, nous considérons un diagramme  $xz$  dans lequel les atomes  $\text{Ga}_1$  et  $\text{Fe}_1$  ont pratiquement la même cote  $y$  selon l'axe d'empilement  $b$ .  $\text{Ga}_1$  forme avec ses homologues de part et d'autre du plan de glissement  $c$  (indiqué en pointillé sur la figure 7) des chaînes d'atomes autour desquels il est facile de tracer des octaèdres d'oxygène. L'atome  $\text{Fe}_1$  se place dans le même arrangement d'octaèdres en respectant une distance Fe-Ga de 3 Å. Dans cette construction on a déjà fait intervenir cinq sur les six positions d'oxygène disponibles, dont deux à la cote  $y = 0$ , notés  $\text{O}_1(0)$  et  $\text{O}_2(0)$  et trois à la cote 0,250, notés  $\text{O}_4$ ,  $\text{O}_5$ ,  $\text{O}_6(250)$ ,  $\text{O}_{1,2}$  sont dans les plans A,  $\text{O}_{4,5,6}$  dans les plans B.

Pour positionner  $\text{Ga}_2$  (-0,150, -0,100,  $z_1$ ), nous considérons son symétrique (2) en (0,150, 0,400, - $z_1$ ). Si le site est octaédrique  $\text{Ga}_2$  (2) doit se trouver au-dessus de  $\text{Ga}_1$  (1) (en projection au centre du triangle formé par les atomes  $\text{O}_4(250)$  et  $\text{O}_5(250)$ ). S'il est tétraédrique  $\text{Ga}_2$  doit se trouver au-dessus de  $\text{O}_4(250)$ . Pour compléter le polyèdre de

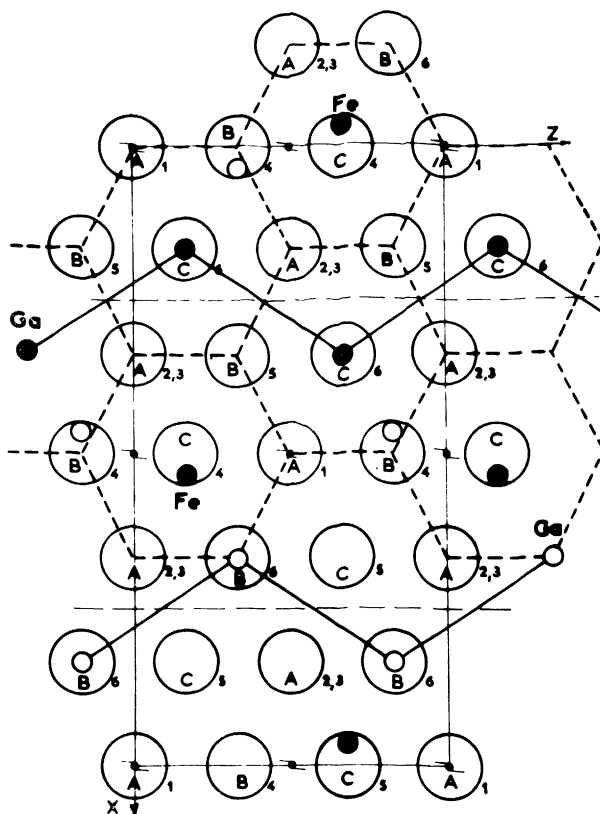


FIG. 7. — Projection de la structure selon  $Oy$ .

Cations  $\text{Fe}_1$  et  $\text{Ga}_1$  dans le paquetage compact ABAC. Petits cercles pleins : cations en  $y = 0,1$  ; petits cercles vides : cations en  $y = 0,6$ . Grands cercles ABC : oxygène en  $y = 0$  et 0,5 pour  $\text{A}^f$  ; 0,25 pour B et 0,75 pour C (cotes approchées).

— — — plan de glissement  $c$ .

—•— axe hélicoïdal  $2_1$ .

coordination de  $\text{Ga}_2$  il faut placer dans les deux cas des atomes d'oxygène en  $y = 0,500$  au-dessus des atomes  $\text{O}_1(0)$  et au-dessus de  $\text{O}_2(0)$ . Ces derniers seront notés  $\text{O}_3(500)$ . La construction précédente de l'enchaînement des anions fixe l'axe hélicoïdal  $2_1$ , donc l'axe  $b$  sensiblement dans les positions des atomes  $\text{O}_1$ . Complétant la figure formée par les anions, on reconnaît effectivement qu'elle forme une succession ABAC de plans compacts selon  $b$ .

Une configuration d'octaèdres  $\text{Ga}_2$  accolés à ceux de  $\text{Ga}_1$ , rappelant la structure de  $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$  est à première vue séduisante, mais incompatible avec les intensités observées (notamment celle de la raie forte (3, 5, 1)). Une configuration tétraédrique par contre laisse assez de place pour positionner le dernier atome lourd  $\text{Fe}_2$  en (0,155 ; 0,185 ; 0,835) dans un voisinage octaédrique et se superposant dans la projection  $xz$  à  $\text{O}_2$  et à  $\text{Ga}_2$  tétraédrique. Cette superposition explique la présence d'un maximum de Patterson en  $u = 0$ ,  $v = 0,40$ ,  $w = 0$  par un vecteur  $\text{Ga}_2 - \text{Fe}_2$ . Mentionnons enfin que dans

la structure de  $\beta$  —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  [13] on a coexistence de positions octaédriques et tétraédriques.

Notre modèle est déjà en bon accord avec les intensités observées. Un premier affinement, effectué avec les coordonnées approchées a aisément convergé vers un facteur de confiance  $R = 0,19$ . Ici nous avons utilisé les facteurs atomiques tabulés de Ga pour les positions notées  $\text{Ga}_1$  et  $\text{Ga}_2$ . Dans ce modèle encore provisoire, les distances  $\text{Ga}_1 - \text{O}$  sont comprises entre 1,92 et 2,04 Å, celles de  $\text{Ga}_2 - \text{O}$  entre 1,79 et 2,00 Å. Enfin les distances octaédriques  $\text{Fe} - \text{O}$  accusent la plus grande variation entre 1,86 et 2,38 Å.

En fait il y a certainement des atomes Fe sur les sites  $\text{Ga}_1$  et  $\text{Ga}_2$ , d'abord à cause de la composition non stoechiométrique étudiée, ensuite parce que même dans le composé stoechiométrique la présence simultanée sur un même site cristallographique de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{Ga}^{3+}$  est rendue très probable, les rayons des cations étant voisins.

TABLEAU 1

INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES (RAYONS X)

$h$	$k$	$l$	$I_c$	$I_0$	$h$	$k$	$l$	$I_c$	$I_0$
1	1	0	8,04	8,54	1	4	1	5,97	3,74
1	3	0	40,71	32,56	1	5	1	33,71	39,36
1	5	0	16,94	24,64	1	6	1	10,05	12,77
1	7	0	24,30	28,28	1	7	1	48,83	59,76
1	9	0	21,17	18,87	1	8	1	20,47	14,93
2	0	0	12,11	10,49	2	0	1	29,57	48,56
2	2	0	17,55	23,90	2	1	1	22,71	27,69
2	4	0	4,03	5,00	2	2	1	121,47	82,25
2	6	0	8,09	9,00	2	3	1	54,68	60,07
2	8	0	11,41	11,11	2	4	1	41,92	43,01
3	1	0	6,81	15,07	2	5	1	11,42	16,28
3	3	0	3,44	2,88	2	6	1	41,44	51,53
3	5	0	17,29	20,47	2	7	1	37,29	49,50
3	7	0	3,74	0	2	8	1	60,25	65,84
3	9	0	8,94	10,91	2	9	1	22,60	21,75
4	0	0	24,10	30,68	3	0	1	57,26	64,66
4	2	0	19,66	28,53	3	1	1	77,61	79,97
4	4	0	19,11	15,68	3	2	1	49,03	60,75
4	6	0	9,61	12,04	3	3	1	39,53	41,88
4	8	0	14,97	12,53	3	4	1	61,87	64,67
5	1	0	24,60	24,37	3	5	1	129,71	109,14
5	3	0	49,18	44,36	3	6	1	41,28	55,05
5	5	0	10,58	12,53	3	7	1	25,11	22,87
5	7	0	33,55	34,44	3	8	1	9,48	7,55
6	0	0	58,28	45,60	4	0	1	42,08	57,10
6	2	0	9,52	10,34	4	1	1	9,04	18,28
6	4	0	15,66	14,21	4	2	1	47,09	57,92
6	6	0	13,37	17,83	4	3	1	24,23	26,59
6	8	0	15,03	11,62	4	4	1	28,97	38,65
7	1	0	4,11	6,71	4	5	1	19,14	21,59
7	3	0	4,86	7,94	4	6	1	21,64	8,89
7	5	0	13,42	16,03	4	7	1	10,22	12,85
7	7	0	8,89	3,87	4	8	1	26,43	29,65
8	0	0	1,03	0	4	9	1	20,18	18,44
8	2	0	6,07	9,11	5	0	1	4,42	7,07

TABLEAU 1 (suite)

$h$	$k$	$l$	$I_c$	$I_0$	$h$	$k$	$l$	$I_c$	$I_0$
9	1	0	6,37	11,18	5	1	1	7,40	5,66
9	3	0	5,95	6,78	5	2	1	9,27	10,00
0	2	0	14,67	14,35	5	3	1	9,56	6,48
0	4	0	26,73	32,68	5	4	1	7,22	5,10
0	6	0	25,25	33,85	5	5	1	6,23	0
0	8	0	23,35	27,89	5	6	1	7,92	6,40
0	10	0	30,26	32,62	5	7	1	12,31	17,86
1	0	1	19,14	30,03	5	8	1	8,81	4,00
1	1	1	8,48	13,04	6	0	1	54,69	61,08
1	2	1	32,24	49,60	6	1	1	16,73	19,31
1	3	1	47,83	43,33	6	2	1	10,19	14,56
6	3	1	4,34	5,00	3	8	2	4,46	4,00
6	4	1	30,26	36,04	4	0	2	33,60	36,65
6	5	1	27,39	24,84	4	1	2	17,51	19,26
6	6	1	10,26	20,64	4	2	2	16,95	25,83
6	7	1	6,27	2,65	4	2	3	24,31	25,96
7	0	1	35,99	36,40	4	4	2	11,86	15,81
7	1	1	41,27	41,61	4	5	2	23,37	26,70
7	2	1	22,21	20,57	4	6	2	9,38	8,60
7	3	1	16,64	21,21	4	7	2	27,32	28,11
7	4	1	21,55	16,73	4	8	2	12,74	11,09
7	5	1	57,13	65,48	5	0	2	6,37	11,00
7	6	1	12,51	15,97	5	1	2	23,27	24,35
8	0	1	6,75	10,20	5	2	2	61,67	49,03
8	1	1	25,70	21,35	5	3	2	41,26	44,12
8	2	1	85,59	75,76	5	4	2	23,69	22,98
8	3	1	33,99	36,97	5	5	2	7,62	8,60
8	4	1	35,83	35,62	5	6	2	25,96	24,88
8	5	1	6,98	5,74	5	7	2	34,68	37,24
9	0	1	13,38	20,10	6	0	2	31,97	34,47
9	1	1	23,43	22,07	6	1	2	25,34	27,51
9	2	1	8,46	20,52	6	2	2	10,07	15,03
9	3	1	15,79	14,21	6	3	2	11,66	16,06
1	0	2	19,14	32,65	6	4	2	33,70	42,14
1	1	2	12,56	8,94	6	5	2	46,56	47,30
1	2	2	47,90	41,12	6	6	2	20,11	23,19
1	3	2	34,42	41,00	6	7	2	14,37	8,72
1	4	2	20,19	22,69	7	0	2	16,96	22,05
1	5	2	18,51	22,65	7	1	2	1,91	8,43
1	6	2	14,29	12,37	7	2	2	0,09	7,07
1	7	2	24,32	34,28	7	3	2	9,80	9,59
1	8	2	27,85	30,48	7	4	2	10,50	15,07
2	0	2	4,88	12,25	7	5	2	13,04	12,53
2	1	2	6,51	13,27	7	6	2	9,53	6,00
2	2	2	13,87	26,13	8	0	2	6,41	4,90
2	2	2	13,87	26,13	8	0	2	6,41	4,90
2	3	2	22,47	29,88	8	1	2	9,04	4,80
2	4	2	7,42	3,61	8	2	2	7,43	10,77
2	5	2	6,75	5,92	8	3	2	6,81	9,70
2	6	2	6,69	6,83	9	0	2	28,29	20,25
2	7	2	18,36	21,42	9	1	2	8,66	6,40
2	8	2	13,02	13,82	0	1	2	48,06	43,43
3	0	2	29,52	30,92	0	2	2	26,55	35,67
3	1	2	8,71	16,34	0	3	2	30,43	29,41
3	2	2	5,79	0	0	4	2	61,89	57,63
3	3	2	3,38	0	0	5	2	87,40	72,24
3	4	2	12,18	17,20	0	6	2	30,65	33,87
3	5	2	11,38	18,33	0	7	2	9,92	6,24
3	6	2	11,38	18,33	0	8	2	8,65	6,86
3	7	2	0,90	0	0	9	2	30,13	33,88

TABLEAU 2

PARAMÈTRES DE POSITIONS ATOMIQUES. À SIGNIFIE ABRAHAMS et al. [14].

SITES	$\text{Ga}_1$	$\text{Ga}_2$	$\text{Fe}_1$	$\text{Fe}_2$	$\text{O}_1$	$\text{O}_2$	$\text{O}_3$	$\text{O}_4$	$\text{O}_5$	$\text{O}_6$
$\bar{x}$	$161 \pm 3$	$-150 \pm 3$	$-035 \pm 6$	$-157 \pm 6$	$901 \pm 20$	$180 \pm 20$	$170 \pm 20$	$000 \pm 20$	$160 \pm 20$	$190 \pm 20$
A	160	-152	-034	153	012	176	168	-004	156	107
$\bar{y}$	$100 \pm 3$	$-086 \pm 3$	$124 \pm$	$327 \pm$	$-020 \pm 20$	$000 \pm 20$	$490 \pm 20$	$230 \pm 20$	$200 \pm 20$	$780 \pm 20$
A	105	-086	118	330	-021	-025	475	214	217	759
$\bar{z}$	$180 \pm 10$	$170 \pm 10$	$670 \pm 15$	$180 \pm 15$	$010 \pm 40$	$520 \pm 40$	$500 \pm 40$	$350 \pm 40$	$-170 \pm 40$	$140 \pm 40$
A	190	177	677	191	018	525	485	343	-153	151
A	II	I	II	I	2	1	6	3	4	5

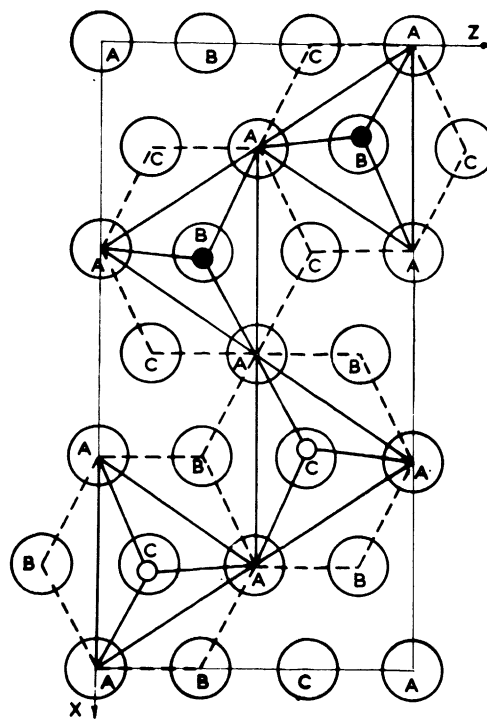
Quoique l'étude de la distribution réelle des cations soit tout à fait dans le domaine du possible en augmentant la différence entre les facteurs atomiques du fer et du gallium grâce à la technique de la dispersion anormale (par exemple en utilisant la radiation du cobalt) nous avons préféré nous servir directement des diagrammes de diffraction neutronique et notamment des raies « magnétiques » (voir plus loin).

Le tableau 1 résume les intensités observées et calculées en négligeant le facteur de température. Les positions atomiques sont résumées dans le tableau 2 (cf. [8]).

Comme après l'achèvement de notre étude nous avons pu avoir connaissance grâce à l'obligeance du Dr Abrahams de la prépublication [14] d'une étude aux rayons X ( $K\alpha$  Mo) d'un cristal de  $\text{Fe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_3$  portant sur environ 1 500 réflexions, nous avons rassemblé dans le même tableau les données plus précises de Abrahams et al. La comparaison montre que les barres d'erreur de notre étude se recouvrent avec les paramètres de Abrahams et al. La dernière ligne du tableau 2 contient les notations utilisées par Abrahams, lesquelles diffèrent des nôtres.

**DESCRIPTION SOMMAIRE DE LA STRUCTURE ET LIAISONS MAGNÉTIQUES.** — Pour décrire la relation entre les positions des cations et l'assemblage compact des anions, nous avons tracé deux figures en projection selon  $Oy$ , l'une (fig. 7) pour les sites  $(^2)\text{Ga}_1$  et  $\text{Fe}_1$ , l'autre (fig. 8) pour les sites  $\text{Fe}_2$  et  $\text{Ga}_2$ . L'assemblage des anions est commun aux deux figures et c'est leur superposition qui reconstitue la structure. Sur la figure 7 on a porté en pointillé le plan de glissement  $c$  et indiqué les positions des axes hélicoïdaux  $2_1$ .

(<sup>2</sup>) Nous employons la terminologie de « sites » au lieu de « cations » parce que deux sortes de cations peuvent être sur le même site cristallographique. De même lorsque nous parlons de liaison magnétique  $\text{Fe}_1 - \text{O} - \text{Ga}_1$  nous sous-entendons qu'elle est relative à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  sur les sites  $\text{Fe}_1$  et  $\text{Ga}_1$ .

FIG. 8. — Projection de la structure selon  $Oy$ .

Cations  $\text{Fe}_2$  et  $\text{Ga}_2$  dans le paquetage compact ABAC. Les petits cercles pleins correspondent à  $\text{Ga}_2$  tétraédrique en  $y = 0,400$  superposé à  $\text{Fe}_2$  octaédrique en  $y = 0,800$ . Le tétraèdre AAAB (A en  $y = 0$  ou  $1,0$ ) autour de  $\text{Ga}_2$  en trait plein, et l'octaèdre ACACAC (A en  $y = 0,5$ ) autour de  $\text{Fe}_2$  en pointillé n'ont pas de sommets communs. Les cercles vides correspondent aux mêmes cations déplacés de  $y = 0,5$ .

Les octaèdres autour de  $\text{Ga}_1$  ayant une arête commune forment des chaînes infinies en zig-zag de part et d'autre du plan de glissement  $c$ . Il en est de même des chaînes d'octaèdres de  $\text{Fe}_2$  (fig. 8) ayant également une arête commune. Les octaèdres autour de  $\text{Fe}_2$  ont trois sommets communs avec trois octaèdres différents de  $\text{Ga}_1$  (plus précisément deux



arêtes communes avec deux octaèdres et un sommet commun avec un troisième octaèdre. Il est remarquable que les octaèdres de  $Ga_1$  et  $Fe_2$  forment une *assemblage ressemblant à NaCl* ayant des liaisons  $Ga_1-O-Ga_1$  et  $Fe_2-O-Fe_2$  à angles presque droits. On peut spéculer que des liaisons magnétiques  $Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$  à angles droits sont très faibles. Un exemple est fourni par les interactions  $Fe-O-Fe$  sur les sites B dans le spinelle  $Fe_2ZnO_4$  dont la température de transition est de 9 °K seulement [15]. Signalons que dans ce « bloc NaCl » l'on rencontre une liaison magnétique  $Fe_2-O-Ga_1$  à  $180^\circ$  du type  $d\varepsilon-p\sigma$ , liaison qui évidemment sera fortement antiferromagnétique.

Du « bloc NaCl » précédemment décrit fait également partie un octaèdre de  $Fe_1$  ayant des arêtes communes avec trois octaèdres de  $Ga_1$  et un octaèdre de  $Fe_2$ , ce qui correspond à des liaisons magnétiques à angle droit, donc faibles. Mais ce même octaèdre de  $Fe_1$  possède aussi un sommet commun avec un autre octaèdre  $Fe_2$  du même « bloc NaCl », la liaison magnétique  $Fe_1-O-Fe_2$  à  $180^\circ$  du type  $d\varepsilon-p\sigma$  étant certainement très négative. De plus  $Fe_1$  possède un sommet commun avec deux octaèdres appartenant à un « bloc NaCl » d'orientation différente, l'angle  $Fe_1-O-Fe_2$  étant de  $120^\circ$  environ et correspondant encore à une interaction antiferromagnétique. Les octaèdres  $Fe_1$  n'ont pas de sommets communs entre eux.

Les tétraèdres autour de  $Ga_2$  forment des chaînes infinies de part et d'autre du plan de glissement  $c$ . Malgré les apparences, les tétraèdres autour de  $Ga_2$  et les octaèdres de  $Fe_2$ , superposés en projection dans la figure 8 n'ont pas de sommets communs. Par contre il y a une liaison  $Ga_2-O-Fe_2$  à angle droit entre atomes  $Ga_2$  et  $Fe_2$ , ne coïncidant pas dans la projection. On peut encore présumer que Fe présent en faible proportion sur le site  $Ga_2$  est lié antiferromagnétiquement aux sites  $Ga_1$  et  $Fe_1$ , les angles  $Ga_2-O-Ga_1$  et  $Ga_2-O-Fe_1$  étant supérieurs à  $120^\circ$ . Il est remarquable que les tétraèdres autour de  $Ga_2$  aient la même orientation selon Oy, fait auquel Abrahams et al. [16] attribuent la forte piézoélectricité du composé.

**VOISINAGES DES ATOMES D'OXYGÈNE.** — Un point intéressant à noter est que les atomes d'oxygène  $O_3(2Ga_2 + Fe_1)$ ,  $O_4(Ga_1 + Fe_1 + Fe_2)$  et  $O_6(Fe_1 + 2Fe_2)$  n'ont chacun que trois cations voisins, marqués entre parenthèses, alors que

$$O_1(Ga_1 + Ga_2 + Fe_1 + Fe_2),$$

$O_2(2Ga_1 + Fe_1 + 2Fe_2)$  et  $O_5(2Ga_1 + Ga_2 + Fe_1)$  ont respectivement 4, 5 et 4 cations voisins. Nous pensons que cela implique une forte covalence pour les anions  $O_3$ ,  $O_4$  et  $O_6$ , d'ailleurs indiquée par de très courtes distances anion-cation.

En résumé, la structure peut être décrite par des « blocs NaCl » d'orientations différentes et liés entre

eux par des liaisons  $Fe_1-O-Fe_2$  ainsi que par des tétraèdres autour de  $Ga_2$ . L'existence de liaisons magnétiques faibles, à angle droit  $Fe_2-O-Fe_2$  et  $Ga_1-O-Ga_1$ , de liaisons  $Fe_2-O-Fe_1$  et  $Fe_2-O-Ga_1$  en ligne droite fortement antiferromagnétiques et enfin de liaisons  $Fe_2-O-Fe_1$  à  $120^\circ$  également négatives fait prévoir une structure ferrimagnétique dans laquelle les sous-réseaux de Néel sont  $A = Fe_1 + Ga_1$  en orientation parallèle et  $B = Fe_2$  en orientation antiparallèle. Probablement  $Ga_2$  fait partie du sous-réseau B. Les liaisons magnétiques sont tracées en trait fort sur la figure 9.

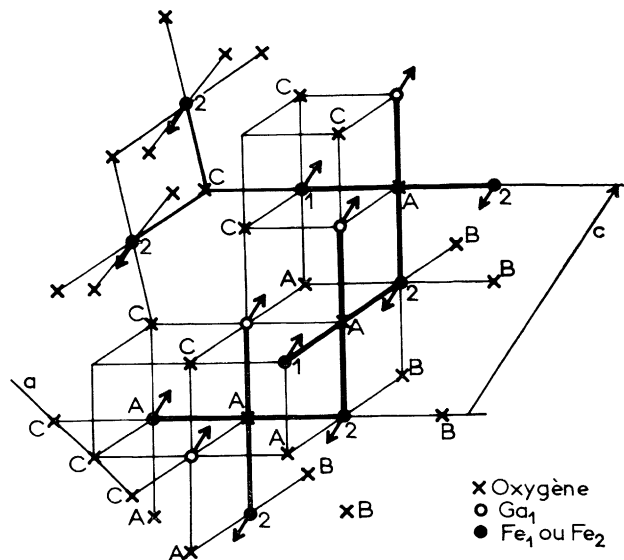


FIG. 9. — Interactions magnétiques.

La figure montre un « bloc NaCl ». Les interactions magnétiques de superéchange à  $180^\circ$  sont tracées en trait très fort ; celles à  $120^\circ$ , en trait fort, du type  $Fe_1-O-Fe_2$  reliant le bloc NaCl tracé à un bloc NaCl d'orientation différente et indiqué dans le coin gauche supérieur. Les spins sont dirigés selon l'axe  $c$  tracé en grandeur et direction. La direction de l'axe  $a$  est également indiquée (coin gauche de la figure). Tous les anions A appartiennent à un même plan compact. Il en est de même des anions B et C du paquetage compact.

**CONFIGURATIONS MAGNÉTIQUES ET DIPOLAIRES PERMISES PAR LA SYMÉTRIE.** — On peut caractériser les configurations magnétiques possibles dans la maille chimique par quatre vecteurs  $F$  (ferromagnétique),  $G$ ,  $C$ ,  $A$  (antiferromagnétiques), formant la « base de représentations irréductibles »

$$F = S_1 + S_2 + S_3 + S_4$$

$$C = S_1 + S_2 - S_3 - S_4$$

$$G = S_1 - S_2 + S_3 - S_4$$

$$A = S_1 - S_2 - S_3 + S_4. \quad (1)$$

La numérotation correspond à celle adoptée pour la position générale d'un atome. Un vecteur est maximal pour une configuration donnée. (Par exemple  $A_y$  est maximisé pour une configuration  $+-+ +$  dans la direction Oy tandis que tout autre vecteur est annulé par cette configuration.) Peut-on avoir simultanément deux configurations différentes ? La réponse est oui. Lorsqu'on peut se contenter d'un hamiltonien d'ordre deux dans les spins, approximation suffisante dans un très grand nombre de cas, cet hamiltonien peut contenir des produits de deux vecteurs à la condition qu'ils appartiennent à la même représentation du groupe d'espace dans lequel le hamiltonien doit rester invariant.

TABLEAU 3

REPRÉSENTATIONS DE VECTEURS AXIAUX GROUPE  $\text{Pc}2_1\text{n}$ 

REPRÉSENTATIONS	$x$	$y$	$z$
$\Gamma_1(+ +)$	$G$	$C$	$A$
$\Gamma_2(+ -)$	$A$	$F$	$G$
$\Gamma_3(- +)$	$F$	$A$	$C$
$\Gamma_4(- -)$	$C$	$G$	$F$

On construit aisément le tableau 3 (cf. Annexe A) où les composantes des vecteurs appartenant à une même représentation  $\Gamma_j$  se trouvent sur une même ligne. Les signes entre parenthèses après les symboles  $\Gamma_j$  indiquent les caractères de transformation dans les opérations respectives  $2_1$  (axe hélicoïdal en OyO) et  $c$  (plan de glissement). En principe, le tableau n'est valable que pour une position de quatre atomes. Mais comme les spins d'atomes de positions différentes sont couplés et que toutes les positions sont générales, le même tableau reste valable pour les termes de couplages (entre  $\text{Fe}_1$  et  $\text{Fe}_2$  par exemple). Il est donc valable en général. De l'existence expérimentale d'une aimantation selon  $c$  (ferro- ou ferrimagnétique), soit  $F_z$ , on peut déduire que d'après le tableau 3 tout au plus les modes antiferromagnétiques  $C_x$  et  $G_y$  peuvent coexister avec  $F_z$  dans la représentation  $\Gamma_4$ . (Le tableau permet, mais n'implique pas leur coexistence.) (Cf. [16]).

En fait, comme la discussion précédente de la structure le laisse prévoir, les chapitres suivants de diffraction neutronique et de mesures magnétiques prouvent que seuls les couplages ferrimagnétiques de  $F_z$  (colinéaires) subsistent.

*Remarque 1.* — On peut s'étonner que l'invariance du hamiltonien des spins sous les opérations d'un des 230 groupes d'espace soit suffisante pour la détermination des configurations magnétiques et que pour cela on n'ait pas recours aux groupes

magnétiques (dits de Shubnikov) d'ailleurs plus nombreux. Dans ces derniers on remplace certains opérateurs  $C_k$  du groupe d'espace par des opérateurs primés appelés aussi anti-opérateurs  $C'_k$  tels que

$$C'_k = C_k R. \quad (2)$$

Ici l'opérateur  $R$  de renversement de temps (ou du courant) est de période deux ( $R^2 = 1$ ). La raison pour laquelle les 230 groupes d'espace suffisent est triviale. En effet le hamiltonien « effectif » utilisé dans l'analyse de structures magnétiques est *pair* dans les spins. S'il est invariant sous  $C'_k$ , il le sera aussi sous  $C_k$  et vice versa.

*Remarque 2.* — On doit clairement distinguer deux points de vue lorsqu'on analyse la symétrie d'une configuration magnétique. Le premier point de vue cherche le groupe de recouvrement, c'est-à-dire le groupe magnétique en définissant les antisymétries citées. Le second point de vue cherche à connaître les propriétés de transformation d'une configuration magnétique dans les opérations de symétrie classiques. Dans ce cas il suffit de caractériser les composantes de spins d'une structure par leur appartenance à une représentation irréductible des 230 groupes habituels d'espace. Cette façon de voir présente des avantages dans l'analyse de structures. Elle est encore valable quand les groupes magnétiques ne suffisent pas comme par exemple dans les structures héliomagnétiques et les cas fréquents où les composantes de spin appartiennent à deux représentations irréductibles du même groupe d'espace (exemple  $\text{ErFeO}_3$  et  $\text{ErCrO}_3$ ).

**III. Couplages magnétoélectriques.** — Les considérations précédentes ne sont vraies que pour un hamiltonien pair dans les spins. Par contre lorsque le hamiltonien comporte des termes linéaires dans les spins, il est nécessaire de connaître le groupe magnétique. Un exemple est fourni par le couplage magnétoélectrique de la forme  $a_{me} F_{m\alpha} F_{e\beta}$  où  $a_{me}$  est un coefficient de couplage.  $F_m$  et  $F_e$  sont des polarisations magnétiques et électriques respectivement.  $\alpha$  et  $\beta$  désignent les composantes  $x, y, z$ . Par définition le groupe magnétique laisse la configuration des spins invariante. Celle-ci appartient donc à la représentation identité du groupe magnétique. On trouve le groupe magnétique simplement en primant les opérateurs de symétrie dont les caractères de transformation sont négatifs dans la représentation correspondante du groupe d'espace. Dans notre exemple de la représentation  $\Gamma_4(- -)$  les caractères sont  $-1$  aussi bien pour  $2_1$  que pour  $c$ . Donc les deux opérateurs doivent être primés et deviennent « anti-axe  $2'_1$  » et « anti-plan  $c'$  » respectivement. En d'autres termes le groupe magnétique ou de Shubnikov est  $\text{Pc}'2'_1\text{n}$ . A partir du tableau 3 on obtient les représentations correspondant au groupe de Shubnikov en multipliant les caractères après le symbole  $\Gamma_j$  du tableau 3 par  $-1, -1$ .

Définissons une polarisation électrique  $F_e$  par

$$F_e = m_1 + m_2 + m_3 + m_4 \quad (3)$$

et adoptons des définitions analogues à (1) pour les modes antiferroélectriques  $G_e, C_e, A_e$ , les  $m_j$  étant des moments dipolaires (atomiques + électroniques). Compte-tenu du caractère polaire des vecteurs  $m_j$ , on peut construire un tableau de représentations analogue au tableau 3 dans le groupe d'espace. Ici encore on peut se contenter d'une énergie dipolaire d'ordre deux, de sorte que deux modes ferro- ou antiferroélectriques ne seront compatibles que s'ils appartiennent à la même représentation, c'est-à-dire à la même ligne du tableau. Comme les vecteurs polaires sont insensibles à l'opérateur renversement du temps  $R$ , le même tableau reste valable pour  $Pc2_1n$  et  $Pc'2_1'n$ , isomorphes. Dans le tableau 4 nous avons porté les représentations de vecteurs axiaux et polaires dans le groupe  $Pc'2_1'n$ . On voit aisément que lorsque la polarisation magnétique est  $F_{mz}$ , la polarisation élec-

trique qui lui est couplée doit être  $F_{ey}$ . C'est précisément ce que l'expérience prouve [3]. Le même tableau prédit la possibilité de couplages fm-afe, afm-fe, et afm-afe (fm = ferromagnétique, fe = ferroélectrique, afm = antiferromagnétique, afe = antiferroélectrique).

Remarquons que le même tableau 4 prévoit (cf.  $\Gamma_3$ ) la possibilité d'un couplage magnétoélectrique  $F_{my} F_{ez}$ . Nous appelons un tel couplage, qui

TABLEAU 4

REPRÉSENTATIONS DES VECTEURS AXIAUX ET POLAIRES DANS LE GROUPE  $Pc'2_1'n$

	VECTEURS AXIAUX			VECTEURS POLAIRES		
	x	y	z	x	y	z
$\Gamma_1(+ +)$	C	G	F	A	F	G
$\Gamma_2(+ -)$	F	A	C	G	C	A
$\Gamma_3(- +)$	A	F	G	C	G	F
$\Gamma_4(- -)$	G	C	A	F	A	C

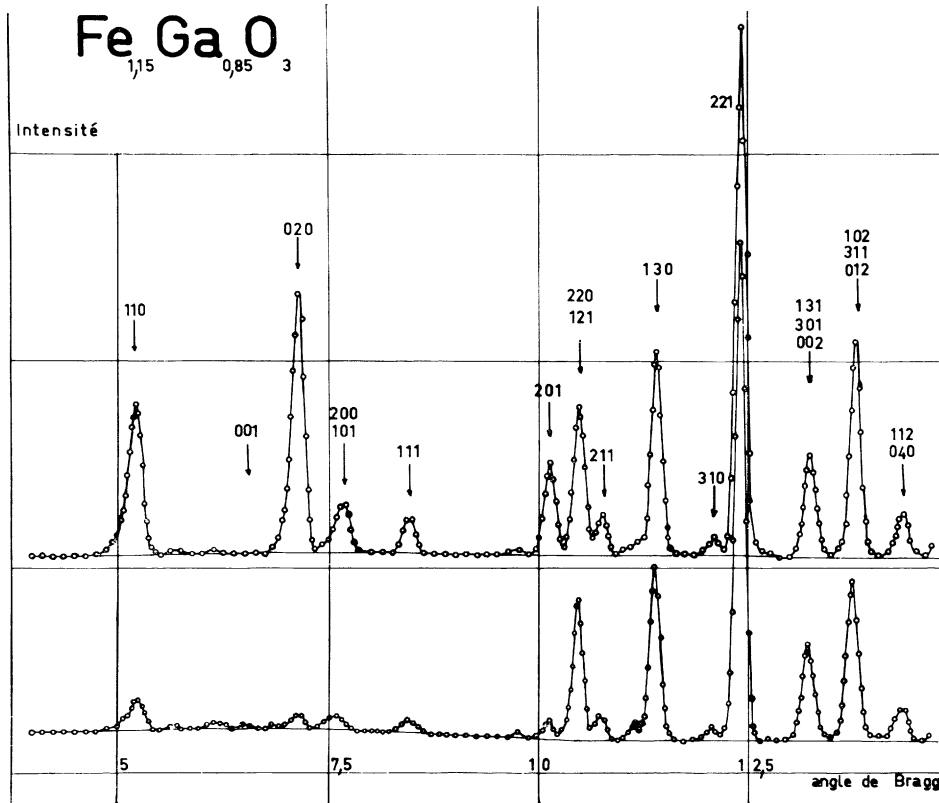


FIG. 10. — Diagrammes de diffraction neutronique à 4,2 °K (en haut) et à 100 °C (en bas).

n'appartient pas à la représentation identité, un couplage « induit ». Il sera difficile à mettre en évidence à cause de l'anisotropie élevée de  $Fe_xGa_{2-x}O_3$ .

200 °C, de l'azote et de l'hélium liquide (cf. fig. 10) sur des échantillons obtenus par pulvérisation de monocristaux d'un même bain et pour lesquels l'analyse chimique indique  $x = 1,15 \pm 0,05$  dans la formule  $Fe_xGa_{2-x}O_3$ .

IV. **Diffraction neutronique.** — Des diagrammes ont été enregistrés aux températures de 100 °C,

INTENSITÉS NUCLÉAIRES. — A cause de la très

grande différence des longueurs de Fermi ( $\times 10^8$  cm) de Ga ( $b(\text{Ga}) = 0,72$ ) et de Fe ( $b(\text{Fe}) = 0,96$ ), la répartition réelle des cations sur les sites influe sensiblement sur les intensités. Notons  $p_1, p_2, p_3, p_4$  les proportions de fer sur les sites Fe<sub>1</sub>, Fe<sub>2</sub>, Ga<sub>1</sub> et Ga<sub>2</sub>.

Une première relation entre les  $p_j$  est donnée par la composition chimique. On a

$$\sum_j p_j = 2 \times 1,15 = 2,3. \quad (4)$$

Le tableau 5 compare les intensités observées à celles calculées dans différentes hypothèses, faites sur  $p_1, p_2, p_3$  et en négligeant  $p_4$ , qui est certainement très petit. Un affinement conduit à

$$p_1 = p_2 \sim 0,82, \quad p_3 \sim 0,66$$

avec un facteur de confiance de  $R = 5 \%$ .

STRUCTURE MAGNÉTIQUE. — Nous avons déjà fait remarquer [17] que les facteurs de structure magnétique  $\mathbf{F}_m(\mathbf{h})$  peuvent s'exprimer en fonction des vecteurs de base, donc ici sous la forme

$$\mathbf{F}_m(\mathbf{h}) = \sum_j [\alpha_j(F) \mathbf{F}_j + \alpha_j(G) \mathbf{G}_j + \alpha_j(C) \mathbf{C}_j + \alpha_j(A) \mathbf{A}_j] p_j \exp(2\pi i k y_j) \quad (5)$$

où les  $\alpha_j$  sont des coefficients trigonométriques qu'il est facile de tabuler. Le tableau 6 montre leurs valeurs en fonction de la parité des indices  $k$  et

TABLEAU 6

FACTEURS DE STRUCTURE ET VECTEURS DE BASE

$k$	$h + l$	$\alpha(F)$	$\alpha(G)$	$\alpha(C)$	$\alpha(A)$
pair	pair	$a$	$id$	$b$	$ic$
pair	impair	$b$	$ic$	$a$	$id$
impair	pair	$id$	$a$	$ic$	$b$
impair	impair	$ic$	$b$	$id$	$a$
		$a = \cos \varphi \cdot \cos \psi$	$c = \sin \varphi \cdot \cos \psi$		
		$b = -\sin \varphi \cdot \sin \psi$	$d = \cos \varphi \cdot \sin \psi$		
		$\varphi = 2\pi hx$	$\psi = 2\pi lz$		

$h + l$ . L'indice  $j$  numérote les sites Fe<sub>1</sub>, Fe<sub>2</sub>, Ga<sub>1</sub>, Ga<sub>2</sub> de 1 à 4. Par exemple pour  $k$  pair,  $h + l$  impair, le facteur de structure s'écrit

$$\mathbf{F}_m(\mathbf{h}) = \sum_j [a_j \mathbf{F}_j + b_j \mathbf{C}_j + i(c_j \mathbf{A}_j + d_j \mathbf{G}_j)] p_j \exp(2\pi i k y_j) \quad (6)$$

où  $a, b, c, d$  sont les abréviations de facteurs trigonométriques de la légende du tableau 6.

Cette formulation est pratique pour examiner la présence ou l'absence d'un mode de spins. Disons tout de suite que l'existence d'une configuration  $\mathbf{C}$  ou  $\mathbf{G}$  se serait exprimée par l'apparition de raies  $hk0$  de la forme  $h + k$  impair, défendues par le groupe. Aucune de ces raies n'est observée (010, 100, 030, 300, 210, 120, 230, 320, etc...). Cela rend très improbable une première explication avancée par

TABLEAU 5

INTENSITÉS NUCLÉAIRES OBSERVÉES  $I_0$  ET CALCULÉES  $I_c$  EN FONCTION DES PROPORTIONS  $p_1, p_2, p_3$

$hkl$	$I_0$	$I_c(1; 1; 0,3)$	$I_c(0,9; 0,9; 0,5)$	$I_c(0,8; 0,8; 0,7)$
—	—	—	—	—
010	0	—	—	—
100	0	—	—	—
110	73	75	81	88
001	0	—	—	—
020	104	39	48	59
101-200	46	16	20	25
111	64	102	78	57
201-121-220 } 211 }	1 000	295	1 205	1 118
130	1 310	1 166	1 215	1 264
310-221	4 010	4 213	4 262	4 302
131-002-301	1 060	1 148	1 074	1 003
012-311-102	1 790	1 476	1 533	1 589
112-040	400	322	325	329
231-022-321 } 202-400 }	9 280	9 150	9 175	9 109
122-330-212	1 290	1 034	1 066	1 100
240-241	272	174	157	142
402-222-420 } 032-411-311 }	6 330	6 576	6 482	6 385
241-132-302	1 540	1 525	1 590	1 659
(111)/(130)	0,049	0,087	0,064	0,045
(131)/(130)	0,810	0,985	0,885	0,795
Résidu . . . . .		7 %	6 %	5,5 %

Abrahams et al. [16] d'un ferromagnétique de Dzialoshinski, c'est-à-dire d'un antiferromagnétique non colinéaire à faible composante ferromagnétique. Une étude plus approfondie pour détecter l'éventuelle présence de composantes  $C_x$  et  $G_y$  théoriquement permises d'après le tableau 3 n'a pas abouti.

Par contre, seules les intensités de raies permises par le groupe varient lorsque l'ordre magnétique s'installe. Cela rend très plausible l'existence de modes  $F$  sur les sites  $j = 1, 2, 3, 4$ , mais couplés anti-parallèlement à la manière d'un ferrimagnétique classique de Néel. La grande intensité observée au-dessous de  $T_c$  de (020) d'origine presque exclusivement magnétique exige que l'on ait un arrangement  $+ - +$  soit  $F_1 - F_2 + F_3$  (en négligeant

la contribution de Fe sur les sites tétraédriques  $Ga_2$ ) selon Oz. Aidés par le fait que les facteurs de structure des raies  $h0l$  sont réels et fournissent des équations linéaires dans les  $p_j$ , complétant (4), nous avons pu spécifier par des approximations successives les meilleures valeurs suivantes :

$$p_1 = 0,90 ; p_2 = 0,87 ; p_3 = 0,54 \quad (7)$$

lesquelles ne sont pas trop éloignées des valeurs déjà indiquées dans l'étude des réflexions nucléaires. Il est très difficile de préciser la proportion d'occupation  $p_4$  dans le site tétraédrique. Elle pourrait au maximum monter à 4 %.

Le tableau 7 compare les intensités

$$I_0 \text{ observées} = I_0(N) + I_0(M)$$

TABLEAU 7

INTENSITÉS NUCLÉAIRES  $I(N)$  ET MAGNÉTIQUES  $I(M)$ 

$hkl$	$I_0(N)$	$I_0(M.N)$	$I_c(N)$	$I_0(M)$	$I_c(M)$
110	95	450	111	355	368
020	85	1 224	66	1 139	1 301
101-200	48	260	28	212	215
111	65	245	107	180	215
201	162	717	144	555	524
121-220	1 120	1 185	1 280	65	60
211	200	335	232	135	111
130	1 720	1 872	1 671	152	156
310	140	175	136	35	65
221	5 220	5 320	5 726	100	38
131-301-200	1 440	1 580	1 478	140	62
102-311-012	2 440	3 081	2 108	641	629
112-040	630	821	447	191	153
231-022-321 f	12 420		12 620		
202-400 f					
122-330-212	2 040		1 467		
240-241	370		216		
401-222-420 f	8 650		8 916		
032-411-331 f					
241-132-302	2 100		2 188		
$R$			0,067		0,127

$I_0$  = intensité observée ;  $I_c$  = intensité calculée

(N) = nucléaire ; (M) = magnétique.

(M.N) = magnétique et nucléaire ;  $p_1, p_2, p_3, p_4$  = proportions de Fe sur les sites 1, 2, 3, 4.

$R$  = facteur de confiance =  $\frac{\sum |I_{obs} - I_{cal}|}{\sum I_{obs}}$ .

(N = nucléaire, M = magnétique) et les intensités nucléaires  $I_c(N)$  et magnétiques  $I_c(M)$  calculées avec les proportions ci-dessus définies et dans l'hypothèse que les atomes de Fe ont la même saturation sur les sites 1, 2, 3 (en négligeant le site 4). Nous avons utilisé le facteur de forme de Nathans [18]. Le moment magnétique moyen a été trouvé égal à  $4 \mu_B \pm 0,5 \mu_B$ , la précision de cette mesure étant très médiocre.

*Remarque.* — Nowlin et al. [19] ont indiqué une loi de variation de l'aimantation à saturation en fonction de la composition  $\sigma_0 = 80x - 55,4$  u. é. m.g

pour la formule  $Fe_x Ga_{2-x} O_3$  et valable dans l'intervalle  $0,8 < x < 1,0$ . Extrapolant leur courbe on trouverait  $2,25 \mu_B$  pour deux unités de formule  $Fe_{1,15} Ga_{0,85} O_3$ . Avec un moment magnétique moyen de l'ordre de  $5 \mu_B$ , on trouvera une équation de la forme

$$p_1 \pm p_2 \pm p_3 = 2,25/5 = 0,45 \quad (8)$$

où les signes  $+$  ou  $-$  sont à déterminer. Il est alors facile de montrer que même sans l'évidence de la diffraction neutronique magnétique le seul arrangement ferrimagnétique possible est  $+ - +$ . En

effet l'équation (8), jointe à celle de la composition chimique (4) ainsi qu'à l'évidence cristallographique que  $p_1 \sim p_2$  et  $p_3 < p_1$  montre que la seule solution raisonnable correspond à la combinaison + — + des signes.

Pour résumer notre discussion, nous avons montré que dans  $\text{Fe}_{1,15}\text{Ga}_{0,85}\text{O}_3$  les atomes Fe occupent les sous-réseaux de  $\text{Fe}_1$ ,  $\text{Fe}_2$  et de  $\text{Ga}_1$  dans les proportions respectives de 0,9, 0,87 et de 0,54. Les spins des sites  $\text{Fe}_2$  sont anti-parallèles à ceux du fer sur les sites  $\text{Fe}_1$  et  $\text{Ga}_1$  de sorte que l'aimantation mesurée est pratiquement celle des atomes de fer sur le site octaédrique  $\text{Ga}_1$ .

**V. Mesures magnétiques.** — L'étude magnéto-statique de  $\text{Fe}_{1,15}\text{Ga}_{0,85}\text{O}_3$  montre très nettement le caractère ferrimagnétique de ce composé.

Aux températures supérieures à l'ambiante, la substance est paramagnétique ; la susceptibilité a été mesurée à différentes températures jusqu'à 1 460 °K au moyen d'une balance de translation avec une précision relative de 0,3 %. La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire, corrigée du diamagnétisme sous-jacent des ions, suit une loi hyperbolique (courbe 1, fig. 11), qui peut être représentée à 2 % près par l'équation

$$\frac{1}{\chi_M} = \frac{T}{5,50} + 215 - \frac{13\,440}{T - 272} \quad (9)$$

La constante de Curie expérimentale est égale à 5,50 ; la valeur théorique, relative à 1,15 ion fer trivalent, est de 5,03. Cette situation se présente fréquemment avec les composés d'oxydes ; elle est due à l'influence de la dilatation et des vibrations du réseau sur l'amplitude des interactions d'échange ; la théorie [20] a été donnée dans l'approximation d'une loi de variation de l'intégrale d'échange  $J$  linéaire avec la température et de la forme  $J = J_0(1 + \gamma T)$  ; de la différence entre les constantes de Curie théorique et expérimentale, on déduit  $\gamma = -0,8 \times 10^{-4}$  ; à titre de comparaison,  $\gamma$  est égal à  $-1,2 \times 10^{-4}$  pour la magnétite et  $-1,4 \times 10^{-4}$  pour les ferrites grenats. L'allure hyperbolique de  $(1/\chi_M, T)$  indique, dans le cadre de la théorie du ferrimagnétisme, que  $\text{Fe}_{1,15}\text{Ga}_{0,85}\text{O}_3$  peut être décomposé en deux sous-réseaux inégaux,  $A$  et  $B$ , d'ions magnétiques, entre lesquels s'exerce une interaction d'échange négative. La diffraction des neutrons indique que le sous-réseau  $A$  peut être formé des sites  $\text{Fe}_1$  et  $\text{Ga}_1$  avec la proportion

$$\lambda = 0,72 = (p_1 + p_3)/2$$

d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  et le sous-réseau  $B$  des sites  $\text{Fe}_2$  avec la proportion  $\mu = 0,43 = (p_2/2)$  d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  ; si on analyse les propriétés paramagnétiques dans le formalisme du champ moléculaire, on est conduit à des interactions négatives,  $n_{AA} = -97$ ,  $n_{BB} = -256$ ,  $n_{AB} = -295$ , rapportées à une molécule gramme,

dont les amplitudes n'ont qu'une valeur indicative (3).

Aux températures inférieures à l'ambiante, l'étude a été faite sur un monocristal ; le composé présente une aimantation spontanée et une forte anisotropie magnétocristalline. A 20,4 °K par exemple, lorsque le champ extérieur  $H_e$  est appliqué parallèlement à l'axe  $c$ , la saturation est approximativement atteinte dans un champ de 1 000 Oe (courbe 1, fig. 12) ; lorsque  $H_e$  est appliqué perpendiculairement à l'axe  $c$ , l'aimantation  $M$  croît à peu près linéairement avec le champ, l'aimantation à saturation  $M_0$  n'est pas atteinte dans un champ de 20 000 Oe (courbe 2, fig. 12). L'axe  $c$  est de facile aimantation ; l'anisotropie magnétocristalline a le caractère uniaxe. De l'analyse de la variation  $(M, H_e)$  mesurée perpendiculairement à l'axe  $c$ , on conclut que la constante d'anisotropie  $K_2$  est très petite devant  $K_1$  et  $2K_1/M_s^2$ , rapporté un gramme de substance, est de l'ordre de 1 060. Lorsque  $H_e$  est appliqué parallèlement à l'axe  $c$ , l'aimantation  $M$  croît légèrement et de façon continue avec le champ ; cet effet peut être dû à un écart d'orientation entre l'axe  $c$  et la direction du champ magnétique, que l'on peut estimer à 12° environ. Sur un échantillon en poudre, la variation  $(M, H_e)$  (courbe 3, fig. 12) se situe entre les deux précédentes et, à un champ donné, l'aimantation du polycristal est égale environ au tiers de la somme de l'aimantation mesurée suivant l'axe  $c$  et de deux fois l'aimantation mesurée perpendiculairement à l'axe  $c$  ; il peut se produire une orientation des cristallites sous l'effet du champ.

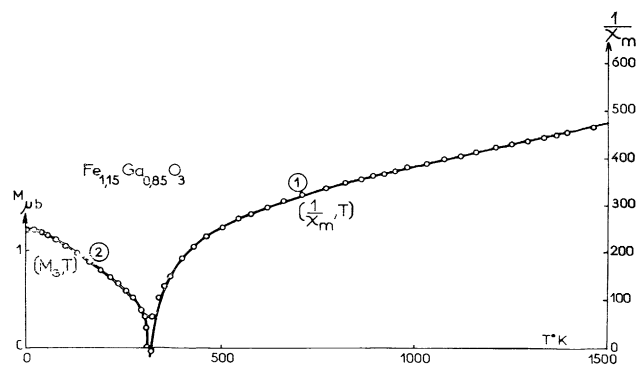


FIG. 11. — Courbe (1) : Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique (cf. tableau 8). Courbe (2) : Variation thermique de l'aimantation spontanée (cf. tableau 9).

Des courbes  $(M, H_e)$ , mesurées à différentes températures, on déduit l'aimantation spontanée  $M_s$  ; on a apporté une correction de l'ordre de 3 % pour tenir compte de l'écart d'orientation. La variation thermique de l'aimantation spontanée  $(M_{0s}, T)$

(3) Une théorie exacte ferait intervenir six coefficients de champ moléculaire.

TABLEAU 8

VARIATION THERMIQUE DE L'INVERSE  
DE LA SUSCEPTIBILITÉ PARAMAGNÉTIQUE MOLAIRE  
( $1/\chi_M, T$ )

$T$ °K	$1/\chi_M$	$T$ °K	$1/\chi_M$	$T$ °K	$1/\chi_M$
1 463	467,3	1 032	386,4	620	292,4
1 395	453,7	983	376,6	577	278,4
1 391	453,3	951	369,3	545	267,5
1 367	448,8	922	363,4	504	250,1
1 335	443,3	895	357,7	462	228,9
1 293	435,0	864	352,1	432	208,4
1 252	426,8	821	342,9	402	183,5
1 213	420,0	771	332,7	370	147,0
1 161	409,5	710	316,2	335	126,7
1 122	402,1	663	305,1	340	103,0
1 078	394,8	618	292,2	319	63,8
				306	39,8
				293	20,98

(courbe 2, fig. 11), présente une allure normale. Le point de Curie se situe vers 305 °K ; l'aimantation à saturation absolue est de  $1,23 \mu_0$ , en accord avec des mesures antérieures [19] ; elle est inférieure à la valeur  $5,75 \mu_0$  somme de tous les moments contenus dans la molécule, ce qui est encore un critère

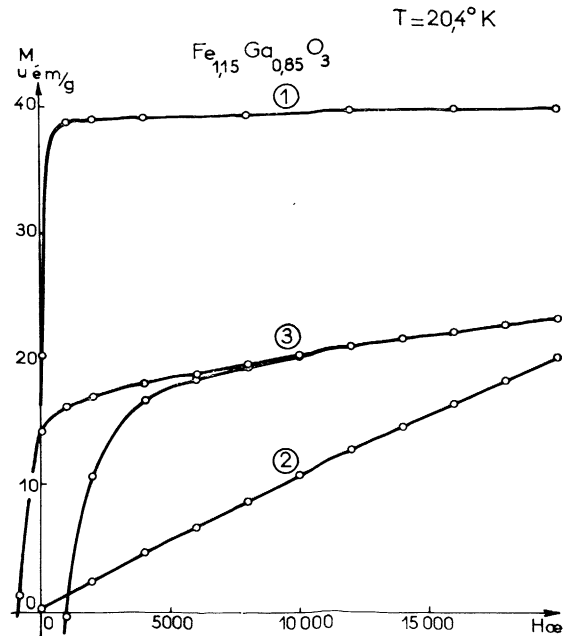


FIG. 12. — Variation de l'aimantation en fonction du champ à 20,4 °K ; courbe (1),  $H_c$  parallèle à l'axe  $c$  ; courbe (2),  $H_c$  perpendiculaire à l'axe  $c$ , courbe (3), étude sur une poudre.

TABLEAU 9

$T$ °K	4,2	20,4	40	55	75	100	130	160	190	215	275	255	273	295	30
$M_s \mu_B$	1,23	1,23	1,19	1,17	1,12	1,06	0,98	0,90	0,81	0,73	0,66	0,59	0,51	0,40	0,34

du ferrimagnétisme. A 20,4 °K, la constante d'anisotropie  $K_1$ , rapportée à un gramme de substance, est de l'ordre de  $0,85 \cdot 10^6$  ergs/g et le champ d'anisotropie  $2K_1/M_s$  est d'environ 42 500 Oe ; de fortes valeurs du champ d'anisotropie ont déjà été signalées à 196 et 77 °K [21] ; elle est environ trois fois supérieure à l'amplitude du champ d'anisotropie de  $BaFe_{12}O_{19}$  à la même température. Si les ions magnétiques sont dans un état  $^6S$ , l'origine de cette anisotropie, comme dans  $BaFe_{12}O_{19}$ , est difficile à comprendre.

**Discussion des résultats.** — L'étude de l'effet Mössbauer offre l'alternative de la présence soit de quatre champs magnétiques correspondant aux quatre sites  $Fe_1$ ,  $Fe_2$  et  $Ga_1$  (octaédriques) et  $Ga_2$  (tétraédrique), soit de la présence d'au moins deux champs magnétiques mais fortement fluctuants sur chaque site et en fonction de la température.

L'étude cristallographique aux rayons X et aux neutrons de  $Fe_{1.15}Ga_{0.85}O_3$  permet d'estimer les proportions de fer sur les quatre sites  $p_1 = 0,90$ ,  $p_2 = 0,87$ ,  $p_3 = 0,54$ ,  $p_4 \sim 0$  (et en tout cas  $< 0,04$ ).

Dans l'état paramagnétique, le rapport d'inten-

sité des deux doublets d'absorption quadrupolaire est  $1,6 \pm 0,1$ . Cela permet de déduire la contribution de chaque site cristallographique. Le doublet le plus intense correspond à  $^{57}Fe$  sur les sites  $Fe_1$  et  $Ga_1$ , le doublet le moins intense à  $^{57}Fe$  sur le site  $Fe_2$ . En effet  $(p_1 + p_3)/p_2 = 1,65$ .

L'existence de liaisons antiferromagnétiques à  $180^\circ$   $Fe_2 - O - Fe_1$  et  $Fe_2 - O - Ga_1$ , l'évidence directe de la diffraction neutronique, la faible saturation magnétique par atome de fer ( $1,07 \mu_B$ /atome Fe) et l'allure hyperbolique de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température établissent que  $Fe_{1.15}Ga_{0.85}O_3$  est un ferrimagnétique classique de Néel : le sous-réseau A est constitué par les atomes de fer sur les sites  $Fe_1 + Ga_1$  ; le sous-réseau B correspond au site  $Fe_2$ .

Le faible moment magnétique ( $4 \pm 0,5 \mu_B$  à 4,2 °K) trouvé par diffraction neutronique est attribué à des effets de covalence favorisés par des distances Fe — O exceptionnellement courtes dans un octaèdre (1,87 Å), mais aussi à des fluctuations du champ moléculaire en grandeur et en direction, dues à l'occupation désordonnée de Fe et de Ga sur les sites. Les échantillons en poudre se saturent difficilement et la très forte anisotropie uniaxiale

$K = 0,86 \times 10^6 \text{ erg/cm}_3$  n'est pas compatible avec un état  ${}^6S$  pur. L'axe de facile aimantation est  $c$  (ou tout au moins proche de  $c$ ).

La théorie des groupes appliquée au magnéto-électrique  $\text{Fe}_{1,15}\text{Ga}_{0,85}\text{O}_3$  associée avec l'aimantation selon  $c$  une polarisation électrique selon  $b$  ce qui est conforme à l'expérience. La théorie prévoit aussi un couplage « induit » où une aimantation selon  $b$  impliquerait une polarisation électrique selon  $c$ . La forte anisotropie magnétique rendra difficile l'observation de l'effet induit.

**Annexe**

**Construction du tableau des représentations**

**Théorie générale.** — Soit  $G$  un groupe d'espace d'opérateurs de symétrie  $C_\sigma$ . On fait opérer  $C_\sigma$  sur les composantes  $S_{j\alpha}$  des vecteurs spins considérés comme vecteurs axiaux ( $\alpha = x, y, z; j = 1, \dots, n, n = \text{nombre de points équivalents par symétrie}$ ). Les équations de transformation  $C_\sigma S_{j\alpha} = S_{j'\alpha'}$  peuvent s'écrire sous forme matricielle

$$(\mathbf{C}_\sigma)(\mathbf{S}) = (\mathbf{S}'). \tag{A-1}$$

Ici  $(\mathbf{C}_\sigma)$  est une matrice d'ordre  $3n$ . L'ensemble des matrices  $(\mathbf{C}_\sigma)$  constitue une représentation  $\Gamma$ , en général réductible du groupe  $G$ .

La première étape consiste à construire les matrices  $(\mathbf{C}_\sigma)$ . (Il suffit d'ailleurs de considérer les éléments générateurs de  $G$ ). La seconde étape consiste à lire les caractères  $\chi(\mathbf{C}_\sigma)$  et à déterminer les représentations irréductibles  $\Gamma^{(v)}$  contenues dans  $\Gamma$ , grâce aux relations d'orthogonalité entre caractères. Enfin en dernier lieu on construit les vecteurs de base des représentations irréductibles, par exemple grâce à la technique des opérateurs de projection. Nous illustrons ces considérations très générales par un exemple pratique.

**APPLICATION.** — Dans le groupe  $\text{Pc}2_1(n)$ , les éléments générateurs sont l'axe hélicoïdal  $2_1$  en  $0, y, 0$  et le plan  $c$  en  $\frac{1}{4}, y, z$ . Tous les éléments du groupe étant binaires, le groupe est abélien et n'a que des représentations à une dimension. Son tableau de caractères est celui du groupe  $V$  de Klein (cf. *Remarque*).

	$e$	$2_1$	$c$	$2_1c$
$\Gamma_1$	1	1	1	1
$\Gamma_2$	1	1	-1	-1
$\Gamma_3$	1	-1	1	-1
$\Gamma_4$	1	-1	-1	1

(A-2)

Les positions des atomes étant d'ordre  $n = 4$ , les matrices  $(\mathbf{C}_\sigma)$  auront la dimension  $3 \times 4 = 12$ . Comme les composantes  $S_{jx}$  ( $j = 1, \dots, 4$ ) se transforment toujours entre elles et qu'il en est de même pour les composantes  $S_{jy}$  et  $S_{jz}$ , les matrices  $(\mathbf{C}_\sigma)$  se décomposent en trois matrices d'ordre 4 selon les sous-espaces  $x, y$  et  $z$ . Parmi les points

$$\begin{aligned} xyz \quad (1); \quad \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z} \quad (2); \\ \frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z \quad (3); \\ \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z \quad (4). \end{aligned}$$

les opérations  $2_1$  et  $c$  réalisent les substitutions suivantes

$$\begin{aligned} 2_1 : \quad 1 \rightleftharpoons 2; \quad 3 \rightleftharpoons 4 \\ c : \quad 1 \rightleftharpoons 3; \quad 2 \rightleftharpoons 4 \end{aligned} \tag{A-3}$$

On a :

$$2_1 S_{1x} = -S_{2x}; \quad 2_1 S_{2x} = -S_{1x}. \tag{A-4}$$

La matrice  $(\mathbf{2}_1)^{(x)}$  dans le sous-espace des  $x$  a la forme :

$$(\mathbf{2}_1)^{(x)} = \begin{bmatrix} \cdot & -1 & \cdot & \cdot \\ -1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -1 \\ \cdot & \cdot & -1 & \cdot \end{bmatrix} \tag{A-5}$$

$(\mathbf{2}_1)^{(z)}$  dans le sous-espace des  $z$  à la même forme.

Enfin  $(\mathbf{2}_1)^{(y)}$  a la même forme, mais changée de signe.

D'après (A-3) la matrice  $(\mathbf{c})$  dans le sous-espace des  $x$  a la forme

$$(\mathbf{c})^x = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & 1 \\ 1 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \tag{A-6}$$

Naturellement  $(\mathbf{2}_1 \mathbf{c})^{(x)} = (\mathbf{2}_1)^{(x)} (\mathbf{c})^{(x)}$ .

On lit les caractères :

$$\begin{aligned} \chi[(\mathbf{c})^{(x)}] &= 4; \\ \chi[(\mathbf{2}_1)^{(y)}] &= \chi[(\mathbf{c})^{(z)}] = \chi[(\mathbf{2}_1 \mathbf{c})^{(z)}] = 0. \end{aligned} \tag{A-7}$$

Les relations d'orthogonalité des caractères (et plus simplement l'inspection du tableau (A-2)) permettent d'établir que chaque représentation  $\Gamma_j$  est contenue une fois dans  $\Gamma^{(x)}$ . (En fait  $\Gamma^{(x)}$  est ici la « représentation régulière »).

Pour former un vecteur de base  $V_x^{(v)}$  se transformant selon  $\Gamma^{(v)}$  on fait la somme sur les éléments du groupe dans la relation suivante :

$$\begin{aligned} V_x^{(v)} &= \sum_{\sigma} C_{\sigma} S_{1x} \chi^{(v)}[(C_{\sigma})] \\ &= S_{1x} - S_{2x} \chi^{(v)}[(\mathbf{2}_1)] \\ &\quad + S_{3x} \chi^{(v)}[(\mathbf{c})] - S_{4x} \chi^{(v)}[(\mathbf{2}_1 \mathbf{c})]. \end{aligned} \tag{A-8}$$



Par exemple le vecteur  $V_0$  se transformant selon  $\Gamma_3$  (A-2) est

$$V_x^{(3)} = S_{1x} + S_{2x} + S_{3x} + S_{4x} = F_x. \quad (\text{A-9})$$

On construit ainsi tous les vecteurs du tableau 3 du texte.

La même méthode s'applique aux représentations des vecteurs polaires (moments électriques). Dans ce cas la matrice ( $2_1$ ) garde sa forme tandis que ( $c$ ) change de signe.

**Utilité des vecteurs de base.** — Lorsqu'on veut construire le hamiltonien le plus général d'ordre deux dans les spins et invariant dans le groupe  $G$  (A-10), l'examen de l'invariance, terme par terme, n'est pas aisé. Il est alors commode d'exprimer les  $S_{R\alpha}$  par des combinaisons linéaires qui sont les « vecteurs de base de représentations irréductibles ».

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{R,R',\alpha,\beta} A_{\alpha\beta}(R, R') S_{R\alpha} S_{R'\beta}; \\ \alpha, \beta = x, y, z. \quad (\text{A-10})$$

De cette manière  $\mathcal{H}$  devient une fonction quadratique des vecteurs de base. Dans notre cas

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}(\mathbf{F}, \mathbf{G}, \mathbf{C}, \mathbf{A}).$$

Par exemple un produit  $F_\alpha G_\beta$  n'est invariant que si  $F_\alpha$  et  $G_\beta$  appartiennent à la même représentation. L'existence physique d'un produit  $F_z G_y$  dans le hamiltonien impliquerait un arrangement + + + + des spins selon  $z$  couplé avec un arrangement + — + — selon  $y$ .

*Remarque.* — On peut associer à toute structure magnétique un vecteur de propagation  $\mathbf{k}$ . Lorsque les mailles cristallographique et magnétique sont identiques, on a  $\mathbf{k} = 0$ . À ce cas, considéré ici, appartient la pleine symétrie du groupe  $G$ . Contrairement à l'affirmation que cette méthode macroscopique ne s'applique qu'à ce cas [22], la méthode exposée ici s'applique à tout vecteur  $\mathbf{k}$  à condition de considérer les vecteurs de base se transformant selon les représentations du groupe  $G_k$  [23].

Manuscrit reçu le 14 mars 1966.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] REMEIKI (J. P.), *J. Appl. Physics*, 1960, **31** S, 263
- [2] WOOD (E. A.), *Acta Cryst.*, 1960, **13**, 682.
- [3] RADO (G. T.), *Phys. Rev. Letters*, 1964, **13**, 335.
- [4] BESCOND (J. Y.), Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, Note technique EL/265.
- [5] GILAD (P.), GREENSHPAN (M.), HILLMAN (P.) et SHECHTER (H.), *Phys. Letters*, 1963, **7**, 239.
- [6] CHAPPERT (J.), *J. Physique*, 1965, **26** A, 183.
- [7] PRESTON (R. S.), HANNA (S. S.) et HEBERLE (J.), *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 2207.
- [8] BERTAUT (E. F.), BUISSON (G.), CHAPPERT (J.) et BASSI (G.), *C. R. Acad. Sc.*, 1965, **260**, 3355. Dans le texte et dans les figures  $Fe_1$  et  $Fe_2$  doivent être intervertis. Le tableau est correct.
- [9] TROOSTER (J. M.), *Phys. Letters*, 1965, **16**, 21.
- [10] ESCUDIE (B.), MORGUE (M.) et CHÉRY (R.), *C. R. Acad. Sc.*, 1964, **258**, 852.
- [11] RITTER (G.), *Z. Physik*, 1966, **189**, 23.
- [12] FRANKEL (R. B.), BLUM (N. A.), FONER (S.), FREEMAN (A. J.) et SCHIEBER (M.), *Phys. Rev. Letters*, 1965, **15**, 958.
- [13] GELLER (S.), *J. Chem. Physics*, 1960, **33**, 676.
- [14] ABRAHAMS (S. C.), REDDY (J. M.) et BERNSTEIN (J. L.), *Acta Cryst.* (sous presse).
- [15] HASTINGS (J. M.) et CORLISS (L. M.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 1460.
- [16] ABRAHAMS (S. C.) et REDDY (J. M.), *Phys. Rev. Letters*, 1964, **13**, 688.
- [17] BERTAUT (E. F.), DELAPALME (A.) et BASSI (G.) *J. Physique*, 1964, **25**, 545.
- [18] NATHANS (R.), PICKART (S. J.) et ALPERIN (H. A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1962, **17**, Suppl. B III, 7.
- [19] NOWLIN (C. H.) et JONES (R. V.), *J. Appl. Physics* 1962, **34**, 1262.
- [20] NÉEL (L.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 259.
- [21] SCHELLENG (J. H.), *J. Appl. Physics*, 1965, **36** 1024.
- [22] BERTAUT (E. F.), *Magnetism*, 1963, vol. III chap. 4. SUHL et RADO, Ac. Press.
- [23] BERTAUT, (E. F.), (sous presse).