



Caractéristiques cristallographiques, propriétés et structure magnétiques de TbPO₄ dans la gamme 1,5 K-300 K

J. Coing-Boyat, F. Sayetat, A. Apostolov

► To cite this version:

J. Coing-Boyat, F. Sayetat, A. Apostolov. Caractéristiques cristallographiques, propriétés et structure magnétiques de TbPO₄ dans la gamme 1,5 K-300 K. Journal de Physique, 1975, 36 (11), pp.1165-1174. <10.1051/jphys:0197500360110116500>. <jpa-00208362>

HAL Id: jpa-00208362

<https://hal.science/jpa-00208362v1>

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.



HAL Authorization

Classification
Physics Abstracts

7.157 — 7.222 — 8.535 — 8.544

CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES, PROPRIÉTÉS ET STRUCTURE MAGNÉTIQUES DE TbPO_4 DANS LA GAMME 1,5 K-300 K

J. COING-BOYAT, F. SAYETAT

Laboratoire des Rayons X, C.N.R.S., B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France

A. APOSTOLOV (*)

Laboratoire de Magnétisme, C.N.R.S., B.P. 166, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 20 mars 1975, révisé le 5 juin 1975, accepté le 9 juin 1975)

Résumé. — Le phosphate de terbium a été étudié par diffraction des rayons X entre 2,6 K et 295 K, par mesure de sa susceptibilité magnétique et par diffraction neutronique à 1,5 K, 4,2 K et 300 K. Les paramètres du réseau quadratique sont :

- à 6 K : $a = 6,942\ 3(1)$, $c = 6,064\ 0(3)$ Å ;
- à 80 K : $a = 6,940\ 0(1)$, $c = 6,065\ 5(3)$ Å ;
- à 295 K : $a = 6,941\ 4(2)$, $c = 6,070\ 4(4)$ Å.

Les paramètres des oxygènes sont :

- à 4,2 K : $u = 0,173\ 9(9)$, $v = 0,343\ 5(6)$;
 - à 300 K : $u = 0,172\ 6(8)$, $v = 0,343\ 2(6)$;
- } (description non centro-symétrique
du groupe $I4_1/amd$).

TbPO_4 a un comportement paramagnétique pour toute température supérieure à 2,2 K. L'arrangement des moments du terbium à 1,5 K est antiferromagnétique ; ces moments, colinéaires et situés dans les plans (110), font un angle de 20° avec l'axe c . La symétrie de la structure magnétique est monoclinique, le groupe de Shubnikov étant $C2'$. La valeur du moment magnétique extrapolée à 0 K est $7,9\ \mu_B$. Une très faible distorsion du cristal, monoclinique ou triclinique, apparaît au-dessous de 6 K ; or, la maille de la structure magnétique est monoclinique à faces C centrées ; le groupe d'espace est $C2(C_2^3)$ et la symétrie du site de Tb est abaissée de $\bar{4}2m(D_{2d})$ à $2(C_2)$. Les courbes de dilatation thermique entre 2,6 K et 295 K font apparaître une très forte anomalie de dilatation du paramètre a (contraction de 0,04 % entre 6 K et 140 K) alors que le paramètre c suit une loi de Debye ordinaire. Cette anomalie a été interprétée par une variation de l'anisotropie du champ cristallin agissant sur l'ion terbium.

Abstract. — Magnetic susceptibility measurements, X-ray powder diffractometry in the 2.6-295 K temperature range, and neutron diffraction experiments at 1.5 K, 4.2 K and 300 K have been performed on TbPO_4 . This compound shows a paramagnetic behaviour for $T > 2.2$ K. An antiferromagnetic canted spin arrangement has been determined at 1.5 K. The Tb moments are oriented at about 20° from the tetragonal axis in the (110) plane ; this value does not agree with the determination of Spooner, Lee and Moos. The magnetic structure is found to be monoclinic, the Shubnikov space group being $C2'$; the value of the magnetic moment extrapolated to 0 K is $7.9\ \mu_B$. A very small crystal distortion, monoclinic or triclinic, occurs below 6 K ; the spin arrangement is compatible with a C centered face monoclinic cell ; the crystal space group is $C2$ and the Tb local symmetry is then lowered from tetragonal : $\bar{4}2m(D_{2d})$ to monoclinic : $2(C_2)$. The thermal expansion curves are given in the range 2.6 K-295 K : a very large negative thermal anomaly of the a parameter occurs progressively below 170 K, while the c parameter undergoes a usual Debye thermal expansion. Neutron diffraction data allow the interpretation of these latter crystallographic results : the crystal field anisotropy changes with decreasing temperature because oxygen ions surrounding the terbium move in a plane perpendicular to the c axis. The oxygen parameters are :

- at 4.2 K : $u = 0.173\ 9(9)$, $v = 0.343\ 5(6)$;
 - at 300 K : $u = 0.172\ 6(8)$, $v = 0.343\ 2(6)$;
- } (acentric description of the $I4_1/amd$ group).

The lattice parameters are :

- at 6 K : $a = 6.942\ 3(1)$, $c = 6.064\ 0(3)$ Å ;
- at 80 K : $a = 6.940\ 0(1)$, $c = 6.065\ 5(3)$ Å ;
- at 295 K : $a = 6.941\ 4(2)$, $c = 6.070\ 4(4)$ Å.

(*) Actuellement : Faculty of Physics, Sofia University, 1, Anton Ivanov Blvd., Sofia 26, Bulgarie.

1. **Introduction.** — Les composés de structure type zircon, TXO_4 , où T est un élément des terres rares et où X peut être le phosphore, le vanadium et l'arsenic ont été l'objet d'études nombreuses (la première, chronologiquement, étant celle de Wright et Moos [1] sur DyPO_4) en raison de leurs remarquables propriétés, tant magnétiques que cristallographiques, à basse température.

Parmi ces composés, nous nous sommes, à Grenoble, tout spécialement intéressés à ceux de terbium et de dysprosium, en particulier à DyVO_4 [2], DyPO_4 [3], TbVO_4 [4], TbCrO_4 [5] et TbPO_4 [6].

Dans le cadre de ces études, nous avons entrepris l'examen détaillé de plusieurs propriétés physiques de TbPO_4 .

Le phosphate de terbium est, à température ambiante, paramagnétique et cristallise dans le groupe d'espace $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}), sa maille quadratique contenant quatre unités moléculaires [7, 8]. Les positions de ses atomes sont rappelées dans le tableau I : seuls les atomes d'oxygène occupent des positions dépendant de deux paramètres, u et v .

TABLEAU I

Positions occupées par les atomes de TbPO_4
dans le groupe d'espace $I4_1/amd$

Atome	Position	Description non centro-symétrique : origine en $\frac{1}{4} 2 m$ à $(0, \frac{1}{4}, \frac{1}{8})$ du centre
Tb	4 a	$0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$
P	4 b	$0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{4}$
O	16 h	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ + $o, u, v; o, \bar{u}, v; u, o, \bar{v}; \bar{u}, o, \bar{v}$ $0, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{4} - v; 0, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{4} - v; u, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + v; u, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + v$

Wang et Feigelson [9] avaient détecté une anomalie de la susceptibilité magnétique aux alentours de 415 K et l'avaient interprétée comme une transition paramagnétique-antiferromagnétique. Cependant, la température de Néel ($T_N = 2,2$ K) a été déterminée au moyen de mesures de chaleur spécifique successivement par Lee, Moos et Mangum [10], par Schopper, Becker, Bohm *et al.* [11] et par Schopper [12]. En outre, Schopper [12] a mis en évidence une deuxième anomalie de type λ de la chaleur spécifique, à $T_c = 3,5$ K, qui pourrait être interprétée par une transition cristallographique.

Un certain nombre d'expériences étaient nécessaires pour élucider ces trois questions, c'est pourquoi nous avons effectué :

1) Des mesures de susceptibilité magnétique entre 2 K et 900 K.

2) Des mesures de diffraction neutronique à 1,5 K, pour déterminer l'arrangement magnétique et la structure magnétique. (A cette occasion, le nécessaire affinement de la structure cristallographique a été effectué.) Nos résultats seront comparés à ceux obtenus par Spooner, Lee et Moos [13].

3) Des mesures de diffraction de rayons X entre 2,6 K et 295 K afin de mettre en évidence d'éventuelles distorsions cristallographiques.

2. **Mesures magnétiques.** — 2.1 EXPÉRIENCES. — Elles ont été effectuées par l'un de nous (Apostolov) dans l'intervalle de température 2 K-900 K, à l'aide d'une balance de translation de type Foëx-Forrer pour des températures voisines de l'ambiante et supérieures à l'ambiante, et au moyen d'une méthode balistique sous champ (jusqu'à 26 000 Oe) à basse température et jusqu'à l'ambiante. Les valeurs de la susceptibilité à température ambiante, déduites par chacune de ces méthodes, sont en bon accord.

2.2 RÉSULTATS. — Ces mesures montrent, sans ambiguïté (contrairement aux résultats de Wang et Feigelson) que TbPO_4 a un comportement paramagnétique pour toute température supérieure à 3,8 K (Fig. 1) : la variation thermique de l'inverse de la

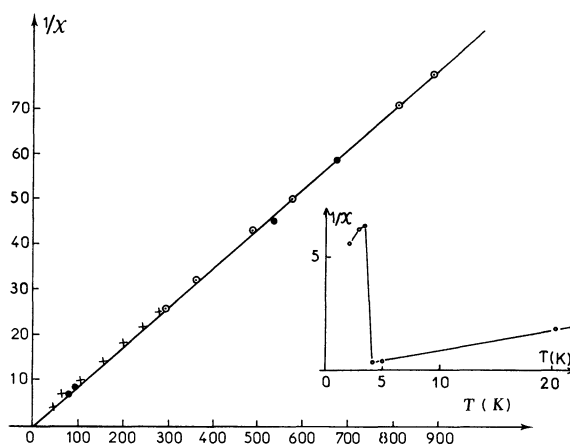


FIG. 1. — Inverse de la susceptibilité magnétique χ de TbPO_4 en fonction de la température.

susceptibilité molaire est une droite qui passe par l'origine.

— La température de Curie paramagnétique est donc voisine de 0 K, à la précision des mesures près, ce qui laisse prévoir que les interactions magnétiques entre les moments des ions Tb^{3+} sont très faibles.

— La constante de Curie molaire calculée graphiquement est $C = 11,45$.

— Le moment effectif correspondant est de $9,56 \mu_B$ par ion Tb^{3+} . On en déduit $J = 5,893$ et

$$\mathcal{M} = gJ\mu_B = 8,84 \mu_B.$$

— A basse température, la courbe $1/\chi(T)$ présente un minimum vers 3,8 K, au-dessous duquel le comportement est antiferromagnétique ; ceci est en accord qualitatif avec les résultats de chaleur spécifique [10-12].

3. **Propriétés cristallographiques.** — 3.1 VARIATION THERMIQUE DES PARAMÈTRES DE LA MAILLE. — 3.1.1 Expérience. — Des expériences de diffraction

de rayons X ont été réalisées à des températures comprises entre 2,6 K et 295 K avec un diffractomètre Seeman-Bohlin muni d'un monochromateur réglé sur la radiation $\lambda\text{CrK}\alpha_1 = 2,289\,62\text{ \AA}$. Le processus expérimental ainsi que le traitement des données sont décrits dans la référence [14].

Les températures sont déterminées à mieux que 0,1° à 4 K, et à environ 1° à 200 K.

Des diagrammes complets ont été enregistrés à 2,6 K, 6 K, 80 K et à 295 K. Pour toutes les températures intermédiaires, seules les raies (512), (440) (105) et (600) situées à des angles de Bragg élevés (respectivement 67°, 69°, 73° et 82° environ) ont été étudiées.

3.1.2 *Résultats.* — A 6 K, 80 K et 295 K, des affinements pratiqués sur les diagrammes complets ont permis de déterminer a et c (cf. Tableau II).

TABLEAU II

Paramètres de la maille quadratique à 6 K, 80 K et 295 K

$T\text{ (K)}$	6	80	295
$a\text{ (\AA)}$	$6,942_{3\pm1}$	$6,940_{0\pm1}$	$6,941_{4\pm2}$
$c\text{ (\AA)}$	$6,064_{0\pm3}$	$6,065_{5\pm3}$	$6,070_{4\pm4}$
c/a	0,873 5	0,874 0	0,874 5
$U\text{ (\AA}^3\text{)}$	$292,2_{6\pm2}$	$292,1_{4\pm2}$	$292,4_{9\pm4}$

La figure 2 représente la variation thermique entre 2,6 K et 295 K des paramètres de la maille quadratique (a et c).

Le paramètre a est connu avec une bonne précision ($\Delta a \simeq 1,5 \times 10^{-4}$); il a été déterminé à partir de la variation angulaire de la raie (600). Le paramètre c , calculé à partir de la raie (105) est connu avec une précision moindre ($\Delta c \simeq 4 \times 10^{-4}$) [14].

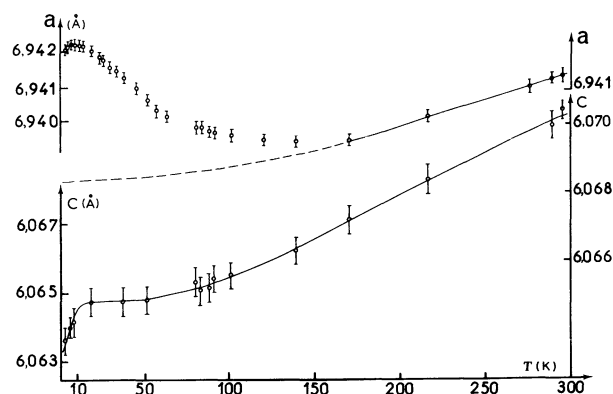


FIG. 2. — Paramètres a et c de la maille quadratique de TbPO₄ en fonction de la température.

• *Entre 6 et 295 K.* — On note que c subit une dilatation normale alors que a subit une dilatation anormale : au-dessous de 140 K, lorsque la température décroît, a augmente lentement tout d'abord,

puis brusquement entre 55 K et 25 K (le coefficient de dilatation linéaire vaut alors $-6,4 \times 10^{-6}\text{ degré}^{-1}$) pour atteindre une valeur maximum (égale à 6,942 3 Å) vers 6 K. Cette valeur est d'ailleurs supérieure à la valeur (6,941 4 Å) de a à 295 K.

Les coefficients de dilatation linéaire des paramètres a et c , sont respectivement, à l'ambiante, de $2,3 \times 10^{-6}$ et de $4,3 \times 10^{-6}$.

• *Entre 2,6 K et 15 K.* — Cette zone de température inclut la température de transition ($T_c = 3,5\text{ K}$) observée par Schopper [12], mais nos expériences ne nous permettent pas d'explorer la zone antiferromagnétique ($T < 2,2\text{ K}$).

— Sur l'enregistrement complet effectué à 2,6 K, aucune réflexion nouvelle, pouvant provenir de faibles déplacements des atomes d'oxygène (avec diminution de la symétrie) n'a été détectée.

— Par contre, une faible diminution des paramètres a et c est observée au-dessous de 6 K (Fig. 2).

— Par ailleurs, une faible distorsion de la maille, de la symétrie quadratique à une symétrie moindre, se traduirait par une modification du profil de certains pics de diffraction. Si la distorsion est faible, seuls les pics situés à des angles de Bragg élevés sont légèrement modifiés [14].

Dans le cas d'une distorsion monoclinique, et en supposant que la maille monoclinique est celle qui est mise en évidence par les expériences de D. N. (voir § 4.3.2) la raie (600) ne serait pas affectée (alors qu'elle se dédoublerait lors d'une distorsion orthorhombique).

Par contre, la raie (512) donnerait naissance à quatre raies : (242), (244), (261) et (263); enfin les raies (440) et (105) se dédoubleraient. Mais la mauvaise définition des raies (440) et (105) ne permet pas une étude précise. C'est pourquoi nous avons suivi l'évolution thermique des raies (512) et (600); en effet, l'élargissement des pics de diffraction est directement lié à la distorsion [14].

La largeur de la raie (600) reste constante dans tout l'intervalle de température considéré, tandis que la raie (512) subit un faible élargissement (de l'ordre de 15/100 de degré) qui commence à être perceptible au-dessous de 6 K. Malheureusement, cette valeur est juste un peu supérieure à la précision de la mesure et notre résultat ne peut être que qualitatif. Ces deux informations sont cependant compatibles avec une distorsion monoclinique.

En résumé. — Alors que dans l'intervalle de température 10 K-295 K, le paramètre c de la maille quadratique de TbPO₄ suit une loi de dilatation normale, au-dessous de 170 K, le paramètre a subit une très forte anomalie de dilatation $\left[\frac{a_0 - a_{\text{extrapolé}}}{a_0} \right]$ à 6 K est de l'ordre de 6×10^{-4} .

En dessous de 6 K, la maille commence à se déformer faiblement : le volume diminue sensiblement, et à la précision des mesures près, une faible distorsion monoclinique (ou de symétrie moindre) est détectée.

TABLEAU III
Paramètres de position des atomes d'oxygène

	Paramètres de position des oxygènes		Facteurs de température			Résidu
	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>B</i> (Tb)	<i>B</i> (P)	<i>B</i> (P)	
à 300 K						
RX	0,170	0,336				11 %
neutrons	0,172 ₆ (8)	0,343 ₂ (6)	0,458	0,124	0,596	2,9 %
à 4,2 K						
neutrons	0,173 ₉ (9)	0,343 ₅ (6)	0,10	0	0,13	4,0 %

Les écarts standard sont indiqués entre parenthèses.

3.2 AFFINEMENTS DES PARAMÈTRES DE POSITION DES OXYGÈNES. — 3.2.1 *Expériences.* — Ces affinements ont été pratiqués sur des diagrammes de rayons X (λ Cu = 1,541 8 Å) et sur des diagrammes de neutrons (λ = 1,126 5 Å) réalisés avec des échantillons sous forme de poudre, et à partir des valeurs *u*, *v*, des paramètres des oxygènes précédemment déterminés dans NdVO₄ [8].

• Par diffraction neutronique, nous avons effectué des affinements sur des diagrammes enregistrés à 4,2 K et à 300 K.

Dans le calcul, nous avons tenu compte de toutes les intensités pF_0^2 des raies d'origine nucléaire [jusqu'à la (105)] après les avoir corrigées de la contribution des intensités dues à la longueur d'onde moitié, correction faite au moyen des raies les plus intenses : (332), (314, 512), (622, 631) et (824). (Les contributions des raies $\lambda/2$ représentent 0,7 % des intensités des raies étudiées).

Les longueurs de diffusion [15] utilisées sont, en Fermi :

$$b(\text{Tb}) = 7,6, \quad b(\text{P}) = 5,1, \quad b(0) = 5,77.$$

Nous avons employé des facteurs de température *B* isotropes.

• Par diffraction de rayons X, nous avons préalablement pratiqué un affinement sur un diagramme enregistré à 300 K.

3.2.2 *Les résultats* sont consignés dans le tableau III.

Dans ce qui suit, nous retiendrons les résultats obtenus par diffraction neutronique.

L'accord est bon (R crist. = 4 %) entre les intensités nucléaires, calculées à l'aide des paramètres précédents, et les intensités observées.

Enfin, toutes les distances interatomiques, et en particulier les distances Tb-O, à 4,2 K et à 300 K, déduites des paramètres précédents, sont indiquées dans les tableaux IV et V.

3.2.3 *Discussion des résultats.* — *Rappels concernant la description de la structure.* — TbPO₄ de structure zircon, est constitué d'un assemblage de tétraèdres presque réguliers de (PO₄) et de dodécaèdres

TABLEAU IV

Coordination 8 du terbium : distances (en Å) et angles (en degrés). Le dodécaèdre est formé par deux tétraèdres imbriqués (chacun d'eux inscrit dans un prisme quadratique de hauteur *H* et de base *L*).

1° Tétraèdre aplati suivant l'axe *c*

	Nombre	Δz	à 4,2 K	à 300 K
<i>H</i>			1,134 (7)	1,13 ₅
<i>L</i>			3,202 (9)	3,21 ₄
Tb-O	4		2,334 (6)	2,34 ₂
O-O	2	0	4,528 (7)	4,54 ₅
O-O	4	0,187	3,397 (7)	3,40 ₇
O-Tb-O	2	0	151,88° (12)	152,03°

2° Tétraèdre allongé suivant l'axe *c*

	Nombre	Δz	à 4,2 K	à 300 K
<i>H</i>			4,166 (7)	4,16 ₇
<i>L</i>			1,707 (5)	1,69 ₄
Tb-O	4		2,408 (5)	2,40 ₃
O-O	2	0	2,415 (7)	2,39 ₆
O-O	4	0,687	4,502 (7)	4,49 ₈
O-Tb-O	2	0	60,19° (12)	59,80°

3° Arêtes du dodécaèdre TbO₈
à faces triangulaires

	Nombre	Δz	à 4,2 K	à 300 K
O-O	2	0	2,415 (7)	2,39 ₆
O-O	4	0,437	2,853 (7)	2,85 ₉
O-O	8	0,250	2,980 (7)	2,98 ₄
O-O	4	0,187	3,397 (7)	3,40 ₇

Les écarts standard (à 4,2 K) sont indiqués entre parenthèses. Δz est la différence de cote *z* des deux Oxygène, à 4,2 K.

de (TbO₈) à faces triangulaires [16]. La structure peut être décrite par un enchaînement alterné de tétraèdres (PO₄) et de dodécaèdres (TbO₈) qui ont en commun une arête; cette chaîne se développe parallèlement à l'axe *c* comme cela apparaît sur les figures 3 et 4. Deux chaînes parallèles sont jointes latéralement par les dodécaèdres qui mettent en commun une arête (Fig. 3).

TABLEAU V

Autres distances interatomiques (en Å)
et angles de liaison (en degré)

1° Dans les tétraèdres PO ₄				
	Nombre	Δz	à 4,2 K	à 300 K
P-O	4	—	1,536 (6)	1,53 ₀
O-O	2	0	2,415 (7)	2,39 ₆
O-O	4	0,313	2,553 (7)	2,54 ₉
O-P-O	2	0	103,66° (18)	103,07°
O-P-O	4	0,313	112,45° (18)	112,77°

2° Proches voisins Tb de chaque Tb			
		à 4,2 K	à 300 K
4 premiers voisins à $\left \frac{a}{2} + \frac{c}{4} \right $		3,787 ₈	3,788 ₀
4 seconds voisins à $\left \frac{a}{2} + \frac{3}{4}c \right $		5,721 ₃	5,724 ₈
8 troisièmes voisins à $\left \frac{a+b+c}{2} \right $		5,769 ₈	5,771 ₀
Tb-O-Tb (entre 2 Tb proches voisins)		106,04° (13)	105,92°

Chaque ion Tb³⁺ a un environnement dodécaédrique de huit proches voisins oxygène. C'est un *cube tordu*; il est composé de deux tétraèdres imbriqués l'un dans l'autre (Fig. 5) :

- quatre voisins oxygène forment un tétraèdre très aplati selon l'axe *c*,
- quatre autres voisins forment un tétraèdre très allongé selon l'axe *c*.

Chaque tétraèdre est inscrit dans un prisme quadratique caractérisé par sa hauteur, et par le côté de sa base.

• *Discussion.* — L'examen du tableau IV montre que l'anisotropie du site du terbium varie entre 4,2 K et 300 K ; en effet, à 300 K, les oxygènes des tétraèdres aplatis sont un peu plus éloignés de l'ion Tb³⁺ qu'à 4,2 K, alors que les oxygènes des tétraèdres allongés en sont plus proches. Par ailleurs, les hauteurs des prismes quadratiques sont identiques à 4,2 K et à 300 K. Autrement dit, entre ces deux températures, la distorsion du site se produit uniquement dans le plan perpendiculaire à l'axe *c*, alors que l'enchaînement des tétraèdres et dodécaèdres selon l'axe *c* n'est pas affecté (Fig. 3, 4, 5).

Ainsi s'explique à la fois l'anomalie de dilatation du paramètre *a*, et la dilatation normale de *c*.

4. **Structure magnétique.** — Par diffraction neutronique et par spectrométrie optique, Spooner, Lee et Moos [13] ont montré que TbPO₄ présente un ordre antiferromagnétique en dessous de 2,15 K. Selon eux, les spins de Tb sont répartis sur deux sous-réseaux et la direction des moments fait un angle de 40° avec l'axe *c*. Restaient à déterminer la valeur du moment magnétique de Tb et le groupe d'espace magnétique.

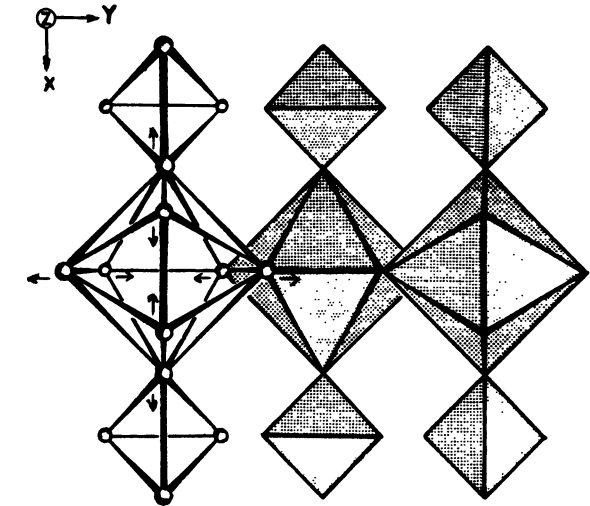
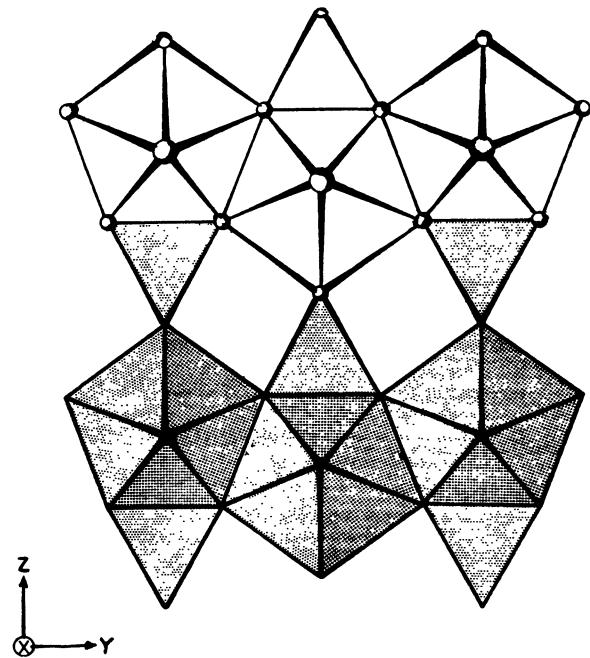


FIG. 3. — Structure de TbPO₄ : projections de l'enchaînement des tétraèdres et des dodécaèdres dans TbPO₄. En haut sur le plan yz(**b**, **c**) ; — en bas sur le plan xy(**a**, **b**). Seuls les atomes d'oxygène sont représentés. Les seuls dodécaèdres représentés sont ceux entourant les Tb de types III ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) et IV ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{3}{4}$). En haut sont représentés les tétraèdres entourant les P de types III ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0) et IV ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{4}$), en bas ceux des P de types I (0, 0, $\frac{1}{2}$) et II (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$).

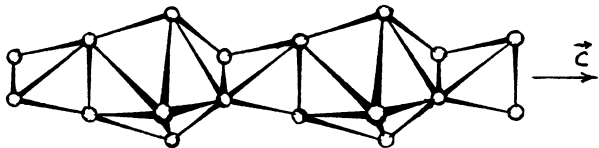


FIG. 4. — Vue perspective de l'enchaînement selon l'axe *c* des tétraèdres et des dodécaèdres dans TbPO₄. Seules les atomes d'oxygène sont représentés.

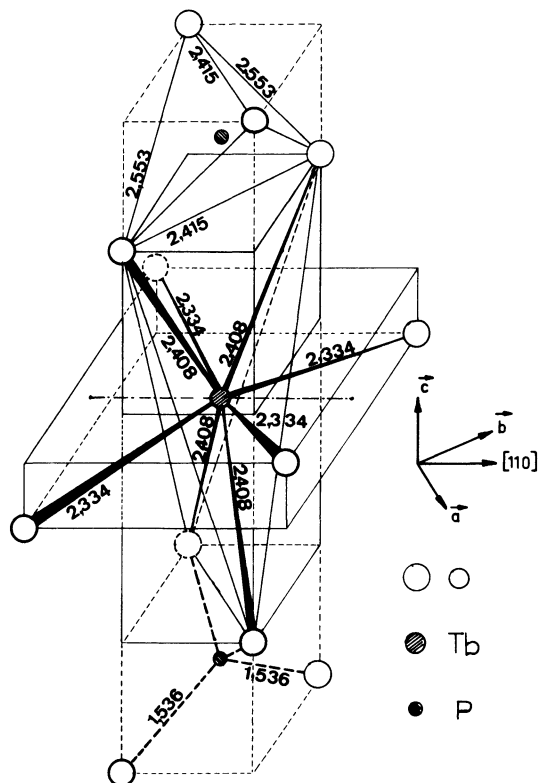


FIG. 5. — Vue perspective des coordinations, 8 de l'ion Tb et 4 de l'atome P, dans TbPO_4 , à 4,2 K.

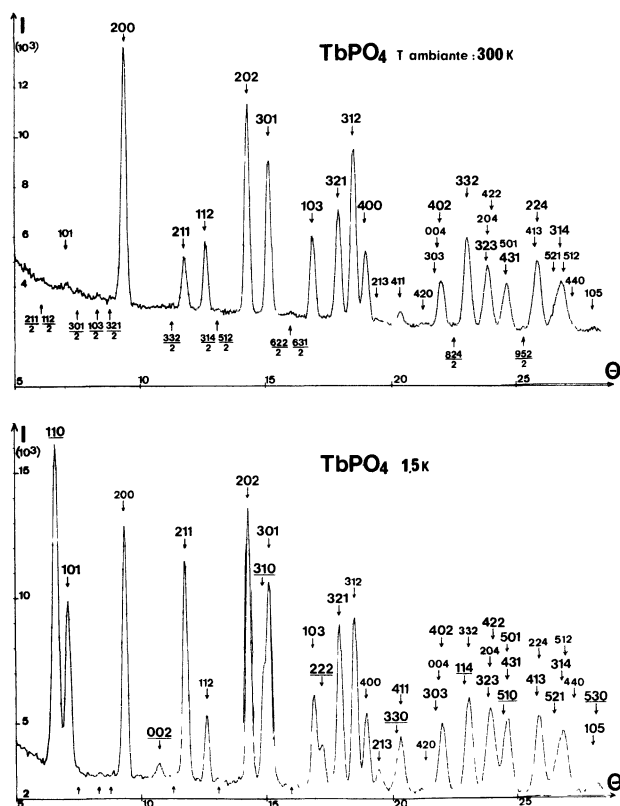


FIG. 6. — Diagrammes de diffraction neutronique. $\lambda = 1,126,5 \text{ \AA}$. Les intensités I sont en unités arbitraires. En haut, à 300 K, les indices des raies les plus intenses sont écrits avec des chiffres plus gros ; en bas, à 1,5 K, ce sont les raies ayant une contribution magnétique dont les indices sont plus gros, et les indices des raies magnétiques pures sont soulignés.

Expérience. — Sur le diagramme de diffraction neutronique ($\lambda = 1,126,5 \text{ \AA}$) enregistré à 1,5 K, apparaissent des raies, absentes à 300 K et à 4,2 K, qui ont une origine purement magnétique (Fig. 6). Ces raies s'indexent dans la maille cristallographique et respectent la condition $h + k + l = 2n$ du réseau centré. La structure magnétique a donc la même périodicité que la structure chimique.

Mais ces raies nouvelles n'obéissent plus aux règles propres au groupe d'espace $I4_1/amd$. C'est ainsi que l'on observe :

- des raies $hk0$ avec h et k impairs : (110), (310), (330), (510), (530),
- des raies hhl avec $(2h + l)$ non multiple de 4 : (002), (222), (114).

4.1 ÉTUDE DE LA CONFIGURATION DES MOMENTS :

RECHERCHE DES MODES MAGNÉTIQUES. — 4.1.1 Facteur de structure magnétique.

Dans la description centro-symétrique du groupe d'espace $I4_1/amd$, les quatre ions Tb^{3+} porteurs de moments magnétiques M_j ($j = 1, 2, 3, 4$) occupent les positions suivantes : I : $0, \frac{1}{4}, -\frac{1}{8}$; II : $0, \frac{3}{4}, \frac{1}{8}$; III : $\frac{1}{2}, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}$; IV : $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}$.

Puisque le réseau magnétique est centré, le facteur de structure magnétique se réduit à :

$$\mathcal{F} = (\mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_3) \left[\cos \frac{\pi}{4} (2k - l) + i \sin \frac{\pi}{4} (2k - l) \right] + (\mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_4) \times \left[\cos \frac{\pi}{4} (2k - l) - i \sin \frac{\pi}{4} (2k - l) \right].$$

- Si $2k - l = 4n$ (raies (200), (112), (220), (312), (400)...), alors :

$$\mathcal{F} = (-1)^n \mathbf{F}, \text{ où } \mathbf{F} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 + \mathbf{M}_4 \text{ (}^1\text{)}.$$

Comme le mode ferromagnétique \mathcal{F} des moments n'existe pas, les intensités d'origine magnétique de ces raies doivent être nulles ;

- Si $2k - l = 4n + 2$ (raies (110), (002), (202),...), alors :

$$\mathcal{F} = (-1)^n i \mathbf{G}, \text{ où } \mathbf{G} = \mathbf{M}_1 - \mathbf{M}_2 + \mathbf{M}_3 - \mathbf{M}_4 \text{ (}^1\text{)};$$

donc $|\mathcal{F}|^2 = \mathcal{G}^2 = 16 \mathcal{M}^2$;

- Si $(2k - l) = 4n + 1$ (raies (101), (211), (301), (103), (321)...), alors :

$$\mathcal{F} = (-1)^n [\pm (\sqrt{2}/2) \mathbf{F} + i(\sqrt{2}/2) \mathbf{G}];$$

donc :

$$|\mathcal{F}|^2 = \frac{1}{2} (\mathcal{F}^2 + \mathcal{G}^2) = \frac{1}{2} \mathcal{G}^2 = 8 \mathcal{M}^2.$$

Les moments sont donc disposés suivant l'unique mode antiferromagnétique

$$\mathcal{G} (\mathbf{M}_1 = -\mathbf{M}_2 = \mathbf{M}_3 = -\mathbf{M}_4)$$

et sont ainsi *colinéaires* ; le vecteur \mathbf{G} égale $4 \mathbf{M}$.

(¹) Notation de Koehler, Wollan et Bertaut [17].

4.1.2 *Etude du mode \underline{G}* . — Il semble au premier abord que le mode \underline{G} ait une direction parallèle à l'axe c ; en effet, la raie (110) d'origine purement magnétique, pour laquelle le vecteur de diffusion est perpendiculaire à c , est très intense, ce qui implique un mode \underline{G}_z important.

Cependant, la raie (002) pour laquelle le vecteur de diffusion est parallèle à l'axe c , existe aussi, bien que faible, ce qui indique que les moments ont également une composante dans le plan de base (001), donc qu'il existe un mode \underline{G}_{xy} .

Reste à évaluer l'importance respective des vecteurs \underline{G}_z et \underline{G}_{xy} .

4.1.3 *Intensités magnétiques*. — L'intensité magnétique d'une raie (hkl) est de la forme :

$$I^M = \left(\frac{e^2 \gamma}{2 mc^2} \right)^2 pq^2 f^2 \mathcal{F} \cdot \mathcal{F}^*,$$

où :

- \mathcal{F} est le facteur de structure magnétique ;
- $\left(\frac{e^2 \gamma}{2 mc^2} \right)^2 = (2,695 \times 10^{-13} \text{ cm} \cdot \mu_B^{-1})^2 = 7,263$;
- f est le facteur de forme magnétique relatif à l'ion Tb⁺³ [18] ;
- $q^2 = \sin^2 \alpha$, où α est l'angle entre le vecteur de diffusion et les moments magnétiques.

4.2 DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE.

— 4.2.1 *Intensités des raies observées*. — Elles ont été corrigées du facteur de Lorentz, normalisées et corrigées de la contribution des raies $\lambda/2$. Les intensités obtenues I_0^{N+M} figurent dans le tableau VI.

La différence entre I_0^{N+M} et I_0^N (normalisé, à 4,2 K) donne l'intensité magnétique I_0^M . Il en résulte :

$$q^2 |\mathcal{F}_0|^2 = I_0^M / (7,263 pf^2).$$

4.2.2 *Détermination du moment magnétique* (en grandeur et direction). — Nous avons calculé les composantes \mathcal{M}_{xy} , \mathcal{M}_z et la valeur totale du moment \mathcal{M} de deux façons : par une méthode phénoménologique et par affinement.

TABLEAU VI

Intensités des raies magnétiques de TbPO₄ à 1,5 K

hkl	I_0^{N+M}	I_0^M	I_0^C	hkl	I_0^{N+M}	I_0^M	I_0^C
110	15,988	15,988	16,233	303	38,827	13,009	12,598
101	8,347	8,130	7,971	402			
002	1,389	1,389	804	114	61,819	1,187	2,148
211	26,641	20,561	21,300	323	68,870	22,277	21,898
202	47,606	9,704	11,225	422			
310	61,866	31,150	31,086	510	59,480	24,220	22,791
301				431			
				501			
103	33,895	14,330	13,676	413	67,688	1,896	5,204
222				521	78,925	15,511	13,058
321	49,409	16,588	15,948	314			
213	7,313	6,246	5,796	105	9 657	6 759	6 630
330	24 693	20 989	20 412	330			
411							

Nous examinons ce point en détail à cause du désaccord avec les résultats antérieurs [13].

• *Méthode phénoménologique*. — Il faut considérer deux sortes de valeurs de $q^2 = 1 - \cos^2 \alpha$:

— pour une réflexion due au seul mode \underline{G}_z :

$$\cos^2 \alpha = \frac{d^2(hkl)}{c^2} l^2 ;$$

— pour toutes les réflexions d'une famille (hkl) et formant une raie, dues au mode \underline{G}_{xy} seul, la moyenne des $\cos^2 \alpha(xy)$ est :

$$\langle \cos^2 \alpha(xy) \rangle = \frac{d^2}{2 a^2} (h^2 + k^2)$$

(d est l'équi-distance des plans hkl) ;

— pour une raie générale :

$$q^2 |\mathcal{F}_0|^2 = q_{xy}^2 |\mathcal{F}_{xy}|^2 + q_z^2 |\mathcal{F}_z|^2.$$

• Or, la raie (002) est la seule du diagramme telle que $q_z^2 = 0$; comme en outre $q_{xy}^2 = 1$, on a :

$$|\mathcal{F}_{xy}|^2 = I_0^M / (7,263 pf^2) = 124,44.$$

Et, puisque $|\mathcal{F}(002)|^2 = 16 \mathcal{M}_z^2$, alors $\mathcal{M}_{xy}^2 = 7,7_{78}$.

• Pour toute autre réflexion :

$$q^2 |\mathcal{F}_0|^2 - q_{xy}^2 |\mathcal{F}_{xy}|^2 = q_z^2 |\mathcal{F}_z|^2 ;$$

d'où l'on déduit \mathcal{M}_z^2 .

Nous avons déterminé \mathcal{M}_z^2 , à partir des intensités I_0^M des raies (110), (101) et (211) :

$$\langle \mathcal{M}_z^2 \rangle = 32,60.$$

En résumé, à 1,5 K :

$$\mathcal{M}_{xy} = 2,7_9 \mu_B ; \mathcal{M}_z = 5,7_1 \mu_B, \mathcal{M}_{\text{total}} = 6,3_{55} \mu_B.$$

L'angle du moment magnétique total \mathcal{M} avec l'axe z est alors $\varphi = 26^\circ$.

Le résidu cristallographique évalué sur les intensités, à partir de ces valeurs, est : $R = 4,7 \%$.

• *Méthode par affinement*. — Nous avons utilisé un programme établi par P. Wolfers (Institut Laue-Langevin, Grenoble 1974, communication privée) qui permet de déterminer les valeurs des composantes \mathcal{M}_x , \mathcal{M}_y et \mathcal{M}_z du moment.

L'affinement a été pratiqué sur les intensités magnétiques I_0^M des dix premiers pics, de (110) à (330-411) en partant des valeurs déterminées ci-dessus : $\mathcal{M}_z = 5,7$ et (en supposant que les composantes de \mathcal{M} selon x et y étaient égales)

$$\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_y = \mathcal{M}_{xy} / \sqrt{2} = 1,97.$$

L'affinement aboutit à :

$$\mathcal{M}_z = 6,029 \mu_B \text{ et } \mathcal{M}_x = \mathcal{M}_y = 1,501 \mu_B.$$

Donc

$$\mathcal{M}_{xy} = 2,1_{23} \mu_B, \mathcal{M}_z = 6,0_{29} \mu_B, \mathcal{M} = 6,3_{92} \mu_B.$$

L'angle entre \mathcal{M} et Oz est $\varphi = 19,4^\circ$.

Le résidu cristallographique est : $R = 3,9\%$. L'accord entre les intensités magnétiques observées et calculées est montré dans le tableau VI.

Remarque. — Si le procédé de détermination influence peu la valeur trouvée pour le moment \mathcal{M} , par contre il a une influence notable sur la valeur de l'angle φ (26° ou $19,4^\circ$). L'incertitude sur la valeur de φ est donc assez grande ; 26° semble être une limite supérieure et $19,4^\circ$ la valeur la plus probable, compte tenu du facteur de forme magnétique employé [18].

Nous retenons les valeurs

$$\mathcal{M} = 6,3_{92} \mu_B \quad \text{et} \quad \varphi = 19,4^\circ.$$

• *Comparaison avec les résultats de Spooner, Lee et Moos* [13]. — La valeur de φ (40°) trop élevée, trouvée par ces auteurs provient du fait qu'ils ont retenu, pour leur affinement, les intensités de six pics seulement, et qu'ils n'ont pas pris en considération les pics (211), (310-301) et (321) dont les intensités magnétiques sont dues, pour la plus grande part, à la composante \mathcal{M}_z des moments. Cette composante, $\mathcal{M} \cos \varphi$, a donc été sous-estimée dans leur affinement, ce qui explique leur surévaluation de l'angle φ .

• *Moment \mathcal{M}_0 du terbium à 0 K.* — La courbe de Brillouin de \mathcal{M}_s en fonction de T/T_N pour $J = \infty$ indique (lorsque $T/T_N = 1,5/2,2 = 0,69$) que :

$$\mathcal{M}_s/\mathcal{M}_0 = 0,809.$$

D'où la valeur extrapolée au zéro absolu du moment à saturation de Tb^{3+} : $\mathcal{M}_0 = 7,90 \mu_B$. Cette valeur est compatible avec celle de l'ion libre ($9 \mu_B$) dans l'état fondamental 7F_6 . La réduction à $7,9 \mu_B$ serait due à l'action du champ cristallin.

• *En résumé.* — Les moments magnétiques des ions Tb^{3+} sont colinéaires et inclinés de $19,4^\circ$ sur l'axe Oz , suivant l'arrangement unique \mathcal{G} (Fig. 7) ; le moment magnétique a été estimé à $6,4 \mu_B$ à 1,5 K et la valeur extrapolée à 0 K serait de $7,9 \mu_B$.

4.3 DISCUSSION DES RÉSULTATS. — **4.3.1 Interactions magnétiques** (Fig. 7). — L'arrangement \mathcal{G} signifie que les ions Tb-I (0, 0, 0) et Tb-III ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) reliés par la translation \underline{c} du réseau de Bravais, ont leurs moments parallèles et de même sens et que les moments de Tb-II (0, $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}$) et de Tb-IV ($\frac{1}{2}, 0, \frac{3}{4}$) leur sont antiparallèles.

Chaque Tb est entouré par quatre proches voisins Tb, de moments antiparallèles au sien, à une distance de 3,788 Å. Ces quatre voisins forment un tétraèdre aplati suivant l'axe z puisqu'il est inscrit dans un prisme de base $a/\sqrt{2} = 4,909$ Å et de hauteur $c/2 = 3,302$ Å.

Ses quatre seconds voisins, de moments antiparallèles au sien, sont à une distance de 5,721 Å.

Enfin les huit troisièmes voisins, à une distance de 5,77 Å, qui centrent le réseau, ont leurs moments orientés dans le même sens que celui de l'ion de référence.

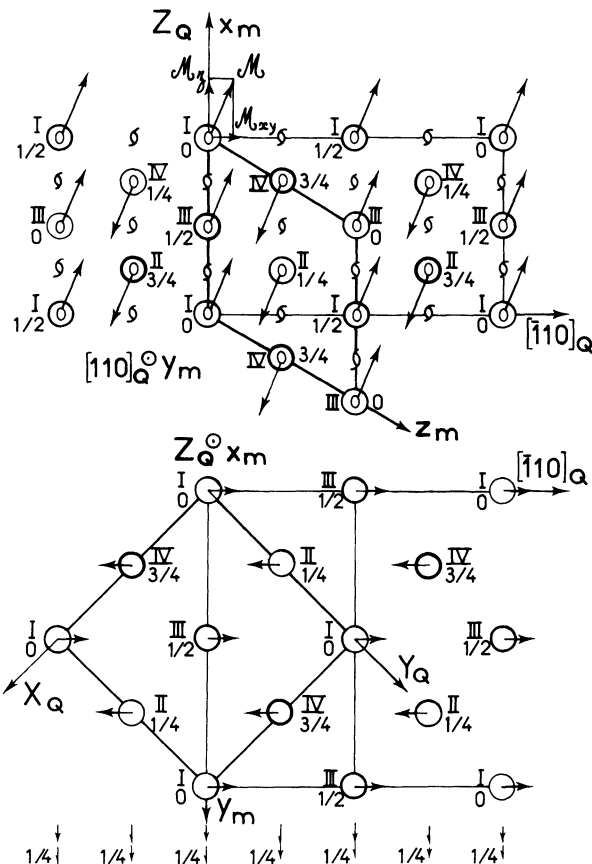


FIG. 7. — Structure magnétique de TbPO_4 . Les seuls atomes représentés sont les cations Tb^{3+} . \mathcal{M} désigne leurs moments magnétiques. X_Q, Y_Q, Z_Q désignent les axes de la maille quadratique ; x_m, y_m, z_m , ceux de la maille monoclinique a_m, b_m, c_m . Les axes binaires 2 et 2_1 sont des anti-éléments de symétrie. — En haut : projection suivant la rangée [110] du réseau quadratique (sur le plan (110) passant par l'origine) et faisant apparaître la maille monoclinique a_m, b_m, c_m ; (les cotes se rapportent à la maille monoclinique). — En bas : projection suivant l'axe [001] du réseau quadratique sur le plan (001). (Les cotes se rapportent à la maille quadratique.)

Les interactions négatives d'un ion Tb^{3+} avec ses quatre premiers voisins sont du type super-échange à angle droit, suivant deux chemins Tb-O-Tb, avec des angles voisins de 106° .

4.3.2 Symétrie et groupe magnétique. — Cet arrangement magnétique est incompatible avec la symétrie quadratique, et aussi avec la symétrie orthorhombique. La symétrie de la structure magnétique est donc, tout au plus, monoclinique, ce qui est en bon accord avec nos résultats cristallographiques ⁽¹⁾.

Pour que la symétrie soit monoclinique, il est nécessaire que la composante \mathcal{M}_{xy} soit dirigée suivant l'une des quatre rangées cristallographiques [100], [010], [110] et $[\bar{1}\bar{1}0]$ du réseau quadratique, de façon à ce qu'au moins une série d'éléments binaires soit conservée.

⁽¹⁾ Sivardière [6] a montré par le calcul que la légère déformation qui se produit à 3,5 K [12] donne déjà naissance à une phase monoclinique.

Or, deux séries d'expériences ont permis de déterminer la direction de \mathcal{M}_{xy} :

— les mesures spectroscopiques du facteur de splitting en champs forts, à 1,5 K, sur monocristal, de Lee, Moos et Mangum [10], ont montré que, dans le plan de base, ce tenseur a une périodicité de $\pi/2$; les minima sont selon [100] et [010] et les maxima sont selon $[\bar{1}10]$ et $[110]$;

— les mesures à 1,4 K de l'aimantation perpendiculaire à l'axe c d'un monocristal, décrites par Schopper [12] confirment la périodicité de $\pi/2$ et la position des maxima selon $[\bar{1}10]$ et $[110]$.

Si \mathcal{M}_{xy} est selon $[\bar{1}10]$, le moment magnétique total \mathcal{M} réside alors dans un plan parallèle au plan (110). Ainsi les éléments de symétrie associés à la rangée $[110]$ sont conservés.

La structure magnétique peut donc être décrite (cf. Fig. 7) dans une maille monoclinique ($\mathbf{a}_m, \mathbf{b}_m, \mathbf{c}_m$) à faces C centrées, se déduisant de la maille quadratique ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$) par les relations :

$$\mathbf{a}_m = \mathbf{c}, \mathbf{b}_m = \mathbf{a} + \mathbf{b}, \mathbf{c}_m = \frac{1}{2}(\mathbf{b} - \mathbf{a} - \mathbf{c}).$$

Parmi les sous-groupes de $I4_1/amd$, il existe [19] trois groupes monocliniques C : $Cc[C_s^4]$, $Cm[C_s^3]$ et $C2[C_2]$.

Or, certains éléments de symétrie des groupes Cc et Cm ne sont pas compatibles avec l'arrangement magnétique. Les seuls éléments subsistant sont les axes de symétrie binaire (simples et hélicoïdaux) qui avaient la direction de $[110]$. En fait, les moments des ions Tb^{3+} obéissent aux symétries des anti-éléments correspondant aux axes binaires 2 et 2_1 : la structure magnétique a la symétrie du groupe de Shubnikov monoclinique $C2'$.

En prenant tout naturellement pour hypothèse que la structure cristallographique appartient au groupe d'espace $C2$, les nouveaux paramètres de maille ($\mathbf{a}_m, \mathbf{b}_m, \mathbf{c}_m$) et les nouvelles coordonnées (x_m, y_m, z_m) des atomes se déduisent de leurs homologues relatifs à la maille quadratique ($\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ et x, y, z) par les relations matricielles :

$$\begin{array}{l} \left| \begin{array}{c} \mathbf{a}_m \\ \mathbf{b}_m \\ \mathbf{c}_m \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{array} \right| \\ \text{et} \\ \left| \begin{array}{c} x_m \\ y_m \\ z_m \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -1 & 1 & 0 \end{array} \right| \left| \begin{array}{c} x \\ y \\ z \end{array} \right|. \end{array}$$

Les paramètres de la maille monoclinique sont (à 4,2 K) : $a_m = 6,064_0 \text{ \AA}$, $b_m = 9,817_9 \text{ \AA}$, $c_m = 5,769_8 \text{ \AA}$, $\beta_m = 121^\circ 42'$ ($U_m = 292,2_6 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$).

Les ions Tb^{3+} occupent, sur les axes 2 du groupe $C2$, les positions $2a : o, y, o$, avec $y(o) = 0,00$; et $2b : o, y, \frac{1}{2}$ avec $y(b) = 0,75$.

Les atomes P occupent les positions $2a$, avec $y(a) = 0,50$; et $2b$, avec $y(b) = 0,25$.

5. Conclusion. — $\text{Tb}^{3+}(4f^8, {}^7F_6)$ n'est pas un ion de Kramers ; cependant, TbPO_4 devient antiferromagnétique au-dessous de 2,2 K, alors que, dans TbVO_4 , aucun ordre magnétique n'a été détecté jusqu'à 1 K [20, 21, 22]. (Il s'établit à 0,6 K [23] et, dans TbAsO_4 [24] à 1,5 K).

La valeur relativement élevée du moment de Tb^{3+} ($6,4 \mu_B$ à 1,5 K) indique que l'état fondamental comporte *au moins* un doublet accidentel, c'est-à-dire l'ensemble de deux singulets de faible séparation. En fait, les observations spectroscopiques de Schopper, Becker, Böhm *et al.* [11] et de Böhm, Herb, Kahle *et al.* [25] montrent qu'il y a trois singulets de faible séparation ; cf. aussi [6] (dans TbAsO_4 [24] il y a quatre niveaux rapprochés).

Nous avons établi que l'arrangement des moments magnétiques des ions Tb^{3+} est antiferromagnétique et que les moments sont inclinés d'environ 20° sur l'axe c . Or dans les autres phosphates, vanadates et arsénates de terres rares (de type zircon) de structure magnétique connue, l'ordre magnétique s'établit soit selon l'axe c comme dans DyPO_4 [26, 2], soit dans le plan de base comme dans DyVO_4 [27], DyAsO_4 [28] et TbAsO_4 [24].

La structure magnétique est monoclinique ($C2'$ est le groupe d'espace de Shubnikov).

Les expériences de diffraction des rayons X ont révélé une faible distorsion cristallographique qui commence à être perceptible au-dessous de 6 K. Ceci est en bon accord avec les résultats de chaleur spécifique [11] et ceux de spectroscopie [10]. La précision des mesures ne nous permet pas de déterminer si la maille devient monoclinique ou triclinique, mais l'arrangement magnétique est compatible avec une maille cristallographique monoclinique à faces C centrées, dont le groupe d'espace est $C2$. La symétrie du site de terbium, qui était $42m(D_{2d})$ dans la maille quadratique à l'ambiante, devient monoclinique : $2(C2)$ en dessous de 6 K. Cette transition a été interprétée par un effet Jahn-Teller coopératif dû aux ions Tb^{3+} [6].

Les courbes de dilatation entre 6 K et 295 K font apparaître une très forte anomalie de dilatation du paramètre a de la maille quadratique alors que le paramètre c suit une dilatation normale. Ces comportements simultanés ont été expliqués par une variation thermique du tenseur (g) d'anisotropie du champ cristallin : le site de terbium se déforme par déplacements des ions oxygène dans un plan perpendiculaire à l'axe c . Un phénomène analogue a été observé dans les grenats $\text{Tb}_3\text{Ga}_5\text{C}_{12}$, $\text{Tb}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et



Il peut s'expliquer par un super-ordre orbital [14].

Remerciements. — Nous remercions M. E. F. Bertaut, Directeur Scientifique au C.N.R.S., de l'intérêt qu'il a porté à ce travail, de ses conseils et de son aide.

Bibliographie

- [1] WRIGHT, J. C. and MOOS, H. W., *Phys. Lett.* **29A** (1969) 495.
- [2] SAYETAT, F., BOUCHERLE, J.-X., BELAKHOVSKY, M., KALLEL, A., TCHEOU, F. and FUESS, H., *Phys. Lett.* **34A** (1971) 361.
- [3] FUESS, H., KALLEL, A. and TCHEOU, F., *Solid State Commun.* **9** (1971) 1949.
- [4] SAYETAT, F., *Solid State Commun.* **10** (1972) 879.
- [5] BUISSON, G., SAYETAT, F. and TCHEOU, F., *Solid State Commun.* (1975) à paraître.
- [6] SIVARDIÈRE, J., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 2004.
- [7] VEGARD, L., *Phil. Mag.* **32** (1916) 65, **1** (1926) 1151.
- [8] BAGLIO, J. A. and SOVERS, O. J., *J. Solid State Chem.* **3** (1971) 458.
- [9] WANG, F. F. Y. and FEIGELSON, R. S., *Proc. Fourth Conference on Research* (1964), 77.
- [10] LEE, J. N., MOOS, H. W. and MANGUM, B. W., *Solid State Commun.* **9** (1971) 1139.
- [11] SCHOPPER, H. C., BECKER, P. J., BÖHM, W., DUMMER, G., KAHLE, H. G., KLEIN, L. and MÜLLER-VOGT, G., *Phys. Stat. Sol.* **B 46** (1971) K 115.
- [12] SCHOPPER, H. C., *Int. J. Magn.* **3** (1972) 23.
- [13] SPOONER, S., LEE, J. N. and MOOS, H. W., *Solid State Commun.* **9** (1971) 1143.
- [14] SAYETAT, F., thèse d'état A.O. 9677 (1974) Grenoble.
SAYETAT, F., *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3619.
- [15] *International Tables of Crystallography*, III (Kynoch Press, Birmingham) 1962.
- [16] ROBINSON, K., GIBBS, G. V. and RIBBE, P. H., *Am. Mineral.* **56** (1971) 782.
- [17] BERTAUT, E. F., *Spin Configuration of ionic structures*, in Rado G. T. and Suhl H., *Magnetism* (Acad. Press, N. Y.) 1963.
- [18] BLUME, M., FREEMAN, A. J. and WATSON, R. E., *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 1245.
- [19] ASHER, E., *Lattices of equi-translation subgroups of space groups* (Battelle Institute, Geneva) 1968.
- [20] GEHRING, N. A., MALOZEMOFF, A. P., STAUDE, W. and TYTE, R. N., *Solid State Commun.* **9** (1971) 511.
- [21] HARLEY, R. T., HAYES, W. and SMITH, S. R. P., *Solid State Commun.* **9** (1971) 515.
- [22] ELLIOTT, R. J., HARLEY, R. T., HAYES, W. and SMITH, S. R. P., *Proc. R. Soc. A* **328** (1972) 217-66.
- [23] KAHLE, H. G., SIMON, A. and WÜCHNER, W., *Phys. Stat. Sol.* **B 61** (1974) K 53.
- [24] WÜCHNER, W. and LAUGSCH, J., *Int. J. Magn.* **5** (1973) 181.
- [25] BÖHM, W., HERB, R., KAHLE, H. G., KASTEN, A., LAUGSCH, J. and WÜCHNER, W., *Phys. Stat. Sol.* **B 54** (1972) 527.
- [26] WRIGHT, J. C., MOOS, H. W., COLWELL, J. H., MANGUM, B. W. and THORNTON, D. D., *Phys. Rev.* **B 3** (1971) 843.
- [27] WILL, G. and SCHÄFER, W., *J. Phys. C* **4** (1971) 811.
- [28] SCHÄFER, W. and WILL, G., *J. Phys. C* **4** (1971) 3224.