



**HAL**  
open science

# Synthèse et caractérisations structurales et magnétiques de quelques nouveaux oxydes mixtes des métaux de transition

André Collomb

► **To cite this version:**

André Collomb. Synthèse et caractérisations structurales et magnétiques de quelques nouveaux oxydes mixtes des métaux de transition. Physique [physics]. Université scientifique et médicale et institut polytechnique de Grenoble, 1976. Français. NNT: . tel-03695780

**HAL Id: tel-03695780**

**<https://hal.science/tel-03695780>**

Submitted on 15 Jun 2022

**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.

T0090  
1976/DS

1976.7  
(043) D.E

Numéro ordre C.N.R.S.  
A.O 12.577

# THÈSE

présentée à

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

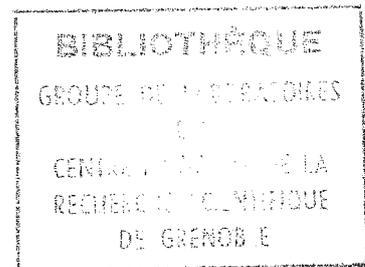
pour obtenir le grade

**DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES**

par

**André COLLOMB**

**SUJET**



**SYNTHESE ET CARACTERISATIONS  
STRUCTURALES ET MAGNETIQUES  
DE QUELQUES NOUVEAUX OXYDES MIXTES  
DES METAUX DE TRANSITION**

---

Soutenue le **11 Juin 1976** devant la commission d'Examen

MM. L. NEEL

Président

G. AUBERT  
E.F. BERTAUT  
J.C. JOUBERT  
G. LE FLEM  
M. MAREZIO

Examineurs







UNIVERSITE SCIENTIFIQUE  
ET MEDICALE DE GRENOBLE

---

Monsieur Gabriel CAU : Président  
Monsieur Pierre JULLIEN : Vice Président

---

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

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. ARNAUD Paul	Chimie
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme BONNIER Marie-Jeanne	Chimie générale
MM. BOUCHERLE André	Chimie et toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
BOUTET DE MONTVEL Louis	Mathématiques pures
BRAVARD Yves	Géographie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
CALAS François	Anatomie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
CHARACHON Robert	Clinique Oto-rhino-laryngologique
CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
CHIBON Pierre	Biologie animale
COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
Mme DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELORMAS Pierre	Pneumophthisiologie

MM. DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT A)
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de dermatologie et syphiligraphie
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
GALVANI Octave	Mathématiques Pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GAVEND Michel	Pharmacologie
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
JANIN Bernard	Géographie
KAHANE André	Physique générale
KLEIN Joseph	Mathématiques pures
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHEKNO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Pierre	Sciences nucléaires
LONGUEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
LOUP Jean	Géographie
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MM. MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre	Clinique cardiologique
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
MULLER Jean-Michel	Thérapeutique (néphrologie)
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
REVOL Michel	Urologie
RINALDI Renaud	Physique
DE ROUCEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie

MM. SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT A)
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie
TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLANT François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique nucléaire
VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM. VERAIN André	Physique
VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CLARK Gilbert	Spectrométrie physique
CRABBE Pierre	CERMO
ENGLMAN Robert	Spectrométrie physique
HOLTZBERG Frédéric	Basses températures
DEMBICKI Eugéniuz	Mécanique
MATSUSHIMA Yozo	Mathématiques Pures

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELDORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BILLET Jean	Géographie
BOUCHET Yves	Anatomie
BRUGEL Lucien	Energétique (IUT A)
BUISSON René	Physique (IUT A)
BUTEL Jean	Orthopédie
COHEN ADDAD Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie
CONTE René	Physique (IUT A)
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAUTHIER Yves	Sciences Biologiques
GAUTRON René	Chimie
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
GROULADE Joseph	Biochimie médicale
HACQUES Gérard	Calcul numérique
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
IDELMAN Simon	Physiologie animale
JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. KRAKOWIACK Sacha	Mathématiques appliquées
KUHN Gérard	Physique (IUT A)
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT A)
LUU DUC Cuong	Chimie organique

MM. MAYNARD Roger	Physique du solide
Mme MINIER Colette	Physique (IUT A)
MM. PELMONT Jean	Biochimie
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du solide
Mlle PIERY Yvette	Physiologie animale
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM. ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM. STREGLITZ Paul	Anesthésiologie
VIALON Pierre	Géologie
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
ARMAND Gilbert	Géographie
ARMAND Yves	Chimie (IUT A)
BACHELOT Yvan	Endocrinologie
BARGE Michel	Neuro chirurgie
BARJOLLE Michel	M.I.A.G.
BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM. BOST Michel	Pédiatrie
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHARDON Michel	Géographie
CHERADAME Hervé	Chimie papetière
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
CORDONNIER Daniel	Néphrologie
COULOMB Max	Radiologie
CROUZET Guy	Radiologie
CYROT Michel	Physique du solide
DELOBEL Claude	M.I.A.G.
DENIS Bernard	Cardiologie
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FAURE Gilbert	Urologie
GAUTIER Robert	Chirurgie générale
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GROS Yves	Physiques (IUT A)

MM. GUITTON Jacques	Chimie
HICTER Pierre	Chimie
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
JUNIEN-LAVILLAVROY Claude	O.R.L.
KOLCBIE Lucien	Hématologie
LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
LEROY Philippe	IUT A
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et médecine préventive
MALLION Jean-Michel	Médecine du travail
MARECHAL Jean	Mécanique (IUT A)
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MICHOULIER Jean	Physique (IUT A)
NEGRE Robert	Mécanique (IUT A)
NEMOZ Alain	Thermodynamique
NOUGARET Marcel	Automatique (IUT A)
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Métallurgie (IUT A)
PERRET Jean	Neurologie
PERRIER Guy	Géophysique - Glaciologie
PHELIP Xavier	Rhumatologie
RACHAIL Michel	Médecine interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RAMBAUD André	Hygiène et hydrologie
RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM. ROBERT Jean-Bernard	Chimie Physique
ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHOM Jean-Claude	Chimie générale
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COLE Antony	Sciences nucléaires
----------------	---------------------

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, AVRIL 1976.



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Philippe TRAYNARD  
Vice-Président : M. Pierre-Jean LAURENT

---

PROFESSEURS TITULAIRES

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

PROFESSEUR ASSOCIE

M. ROUXEL Roland Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
ROBERT François	Analyse numérique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et appliquée
ZADWORNY François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIERRARD Jean-Marie	Mécanique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et appliquée

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. LANDAU Ioan Automatique

.../...

CHERCHEURS DU C.N.R.S. (Directeur et Maîtres de Recherche)

MM. FRUCHART Robert

Directeur de Recherche

ANSARA Ibrahim

Maître de Recherche

CARRE René

Maître de Recherche

DRIDLE Jean

Maître de Recherche

MATHIEU Jean-Claude

Maître de Recherche

MUNIER Jacques

Maître de Recherche

-----

Le présent travail a été effectué au Laboratoire des Rayons X du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

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

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

Monsieur Aubert, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, a bien voulu accepter de faire partie de ce Jury. Sa présence m'est particulièrement agréable et je l'en remercie très sincèrement.

Monsieur Joubert, Maître de Conférence, m'a confié ce sujet d'étude et en a suivi avec intérêt les étapes de son développement. Je le remercie très vivement de son aide, de ses encouragements, et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie Monsieur Marezio, Directeur Scientifique au C.N.R.S. pour les discussions fructueuses que nous avons eues.

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

D. Samaras, par les nombreuses discussions que j'ai eues avec lui, a très activement et fructueusement participé à ce travail ; qu'il soit assuré de mon amicale reconnaissance.

P. Mollard, du Laboratoire de Magnétisme, m'a accueilli lors de mon Service National en tant que scientifique du contingent à la D.R.M.E. ; son contact m'a été très enrichissant et je l'en remercie vivement.

Il m'est agréable de remercier Mademoiselle Gondrand dont la collaboration fut efficace et dévouée.

La troisième partie de ce mémoire s'inscrit dans le cadre d'une recherche collective, c'est pourquoi je tiens à remercier tout particulièrement les chercheurs et techniciens de l'équipe "Hautes Pressions et Synthèse Hydrothermale" ainsi que ceux du Laboratoire de Génie Physique de l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

J'ai trouvé auprès de mes camarades, chercheurs, ingénieurs et techniciens du Laboratoire des Rayons X, du Laboratoire de Diffraction Neutronique, du Centre d'Etudes Nucléaires, de l'Institut Laue-Langevin, du Laboratoire de Magnétisme et du Service National des Champs Intenses de Grenoble, une aide amicale très précieuse. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance et trouvent ici l'expression de mes remerciements.

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

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

A mes parents,  
A Michèle.



# TABLE DES MATIERES

## INTRODUCTION

### PREMIERE PARTIE

ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES DE NOUVEAUX OXYDES MIXTES DE FORMULES  
 $\text{SrTFeO}_4$  ET  $\text{SrTCrO}_4$  (T = TERRE RARE) A STRUCTURE EN COUCHES TYPE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$

<u>INTRODUCTION</u>	5
<u>CHAPITRE I : SYNTHÈSES - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES</u>	7
I - Synthèse	8
II - Caractéristiques cristallographiques	8
A - Paramètres cristallins	8
B - Structure cristalline	10
<u>CHAPITRE II : PROPRIÉTÉS ET STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS</u> <u><math>\text{SrLaFeO}_4</math>, <math>\text{SrNdFeO}_4</math>, <math>\text{SrLaCrO}_4</math>, <math>\text{SrNdCrO}_4</math></u>	17
I - Etudes magnétostatiques	17
A - $\text{SrLaFeO}_4$	18
B - $\text{SrNdFeO}_4$	19
C - $\text{SrNdCrO}_4$	20
D - Remarque	20
II - Etudes par diffraction neutronique	21
A - $\text{SrLaFeO}_4$	21
B - $\text{SrNdFeO}_4$	22
C - $\text{SrLaCrO}_4$	26
D - $\text{SrNdCrO}_4$	27
III - Discussion	30
<u>CONCLUSION</u>	33

## DEUXIEME PARTIE

### SYNTHESE SOUS HAUTE PRESSION DE NOUVEAUX COMPOSES DE FORMULE $AB_2O_6$ - CARACTERISATION

<u>INTRODUCTION</u>	41
<u>CHAPITRE I : SYNTHÈSE DE NOUVELLES PHASES "HAUTE PRESSION"</u> <u>DE STRUCTURE COLUMBITE CONTENANT DU VANADIUM</u> <u>PENTAVALENT</u>	45
I - Introduction	45
II - Préparations et caractérisations cristallographiques	46
A - Préparation	46
B - Caractérisations cristallographiques	47
III - Discussion	50
<u>CHAPITRE II - SYNTHÈSE DE QUELQUES OXYDES MIXTES DE TYPE</u> <u><math>A^{6+}B_2^{3+}O_6</math> EN MILIEU HYDROTHERMAL SOUS TRÈS</u> <u>HAUTE PRESSION</u>	53
I - Mode opératoire	53
II - Synthèse de monocristaux de $UCr_2O_6$	54
III - Synthèse et caractérisation de $UFe_2O_6$ , $UMn_2O_6$ , $MoCr_2O_6$	55
A - $UFe_2O_6$	55
B - $UMn_2O_6$	56
C - $MoCr_2O_6$	57
IV - Conclusion	57
<u>CHAPITRE III - STRUCTURE CRISTALLINE ET MAGNÉTIQUE DE <math>UCr_2O_6</math></u>	59
I - Détermination de la structure cristalline	59
A - Etude par diffraction X	59
B - Confirmation par diffraction neutronique	61
C - Description de la structure cristalline	64
II - Détermination de la structure magnétique	66
<u>CONCLUSION</u>	71

## TROISIEME PARTIE

ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES DE NOUVEAUX OXYDES MIXTES DE METAUX  
DE TRANSITION DE FORMULE  $[ACu_3]B_4O_{12}$  ( $A = Ca^{2+}, Th^{4+}$  ;  $B = Ti^{4+}, Mn^{4+}, Mn^{3+}$ )

<u>INTRODUCTION</u>	79
<u>CHAPITRE I - STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES</u>	81
I - Préparation	81
II - Caractérisations cristallographiques	82
III - La structure $[AC_3]B_4O_{12}$	84
A - Rappel de la structure pérovskite	84
B - Description de la structure type pérovskite $[AC_3]B_4O_{12}$	85
IV - Affinements des structures de $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , $NdCu_3Ti_3FeO_{12}$ , $CaCu_3Mn_4O_{12}$	90
A - $[CaCu_3]Ti_4O_{12}$ et $[NdCu_3](Ti_3Fe)O_{12}$	90
B - $[CaCu_3]Mn_4O_{12}$	94
V - Stoechiométrie dans ces composés	96
A - Etude par diffraction neutronique de $[ThCu_3]Mn_4O_{12}$	97
B - Etude par diffraction neutronique de $[CaCu_3]Mn_4O_{12}$	98
C - Influence de la préparation sur la stoechiométrie	100
VI - Conclusion	101
<u>CHAPITRE II - PROPRIÉTÉS ET STRUCTURES MAGNÉTIQUES DE QUELQUES COMPOSÉS DE FORMULE <math>[ACu_3]B_4O_{12}</math></u>	104
I - Etude de $[CaCu_3]Ti_4O_{12}$	104
II - Etude de $[ThCu_3]Mn_4O_{12}$	109
A - Structure magnétique à $T = 4,2$ K	109
B - Structure magnétique à $T = 300$ K	112
C - Comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par mesures magnétiques	113
D - Discussion	115

III - Etude de $\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3(\text{Mn}_{0,835}^{4+}\text{Mn}_{0,165}^{3+})_4\text{O}_{12}$	115
A - Structure magnétique à $T = 4,2 \text{ K}$	115
B - Discussion de cette structure magnétique	117
C - Evolution de la structure en fonction de la température	120
D - Mesures magnétiques	121
a - Domaine paramagnétique	121
b - Domaine ordonné	124
<u>CONCLUSION</u>	127

<u>RESUME ET CONCLUSION</u>	135
-----------------------------	-----

<u>ANNEXE</u>	141
---------------	-----

I - Généralités	141
A - La diffraction des neutrons	141
B - Principe de la théorie macroscopique	141
II - Application au groupe $I4/mmm(D_{4h}^{17})$	143
III - Application au groupe $P\bar{3}1m(D_{3d}^1)$	145
IV - Application au groupe $Im\bar{3}(T_h^5)$	146
A - Modes magnétiques	146
B - Discussion des modes magnétiques.	
Représentation $\Gamma^4$	149

## INTRODUCTION

Le but du présent travail est la recherche de nouveaux matériaux magnétiques et plus particulièrement d'oxydes mixtes de métaux de transition.

La synthèse et les caractérisations structurales et magnétiques de ces nouveaux oxydes sont reportées dans ce mémoire que, pour plus de clarté, nous avons divisé en trois parties correspondant aux trois familles de composés étudiés.

La première partie est consacrée à l'étude de composés en couches, de structure type  $K_2NiF_4$ , de formule générale  $SrTMO_4$  (T = terre rare, M = Fe, Cr).

La deuxième partie traite de la synthèse sous haute pression et haute température de nouveaux oxydes de formule  $AB_2O_6$  où A et B représentent des cations à coordination octaédrique de valences diverses.

La troisième partie rapporte les premiers résultats obtenus sur une nouvelle série de composés oxydes de formule générale  $[AC_3]B_4O_{12}$  à structure pérovskite déformée. Plusieurs membres de cette série présentent un comportement ferrimagnétique à la température ambiante et ont été étudiés par mesures d'aimantation et par diffraction neutronique.

Dans l'annexe, nous avons rassemblé les différents développements de la théorie macroscopique de Bertaut, appliquée aux trois groupes cristallographiques rencontrés dans ces trois familles de composés.



PREMIERE PARTIE

ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES DE NOUVEAUX OXYDES MIXTES

DE FORMULES  $\text{SrTFeO}_4$  ET  $\text{SrTCrO}_4$  (T = TERRE RARE)

A STRUCTURE EN COUCHES DE TYPE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$



## INTRODUCTION

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

Nous nous sommes intéressés aux oxydes ternaires du système  $M_2O_3$ - $T_2O_3$ -SrO ( $M = Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et T représente un ion terre rare) et plus particulièrement à la bissectrice  $TMO_3$ -SrO du système ternaire (figure I-1).

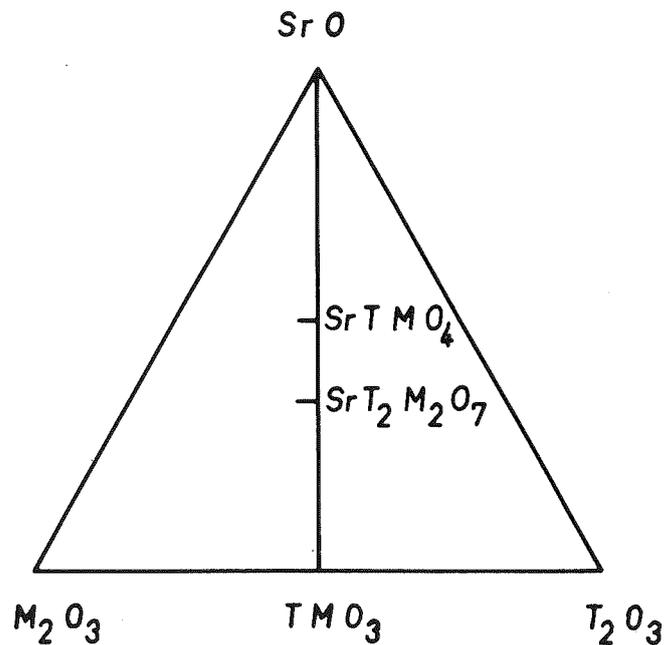


FIGURE I-1

Système ternaire  $M_2O_3$ - $T_2O_3$ -SrO

A l'une des extrémités de ce système pseudo-binaire, on trouve les composés  $TFeO_3$  ou  $TCrO_3$ , orthoferrites ou orthochromites de terres rares, possédant une structure de type pérovskite déformée. Cette structure est constituée par une charpente d'ions oxygène et de gros cations formant un empilement cubique

compact.

Les composés  $TMO_3$  (où M est un ion de la première série de transition) ont suscité de très nombreuses études, cristallographiques <sup>(1)</sup> et magnétiques <sup>(2-7)</sup>.

La structure pérovskite accepte de nombreuses déformations par rapport à la symétrie cubique : quadratique dans  $BaTiO_3$  basse pression <sup>(8)</sup>, rhomboédrique dans  $LaCoO_3$  <sup>(9)</sup>, orthorhombique dans  $TFeO_3$  <sup>(10)</sup>, monoclinique dans  $LaCrO_3$  <sup>(11)</sup>. Elle admet des jeux de valences respectives des gros cations et des ions octaédriques M très variés. Du point de vue magnétique, elle présente plusieurs types de couplage (M-M, T-T, T-M).

Il est possible de combiner des blocs bidimensionnels à structure pérovskite avec d'autres structures possédant le même empilement compact d'ions oxygène : c'est le cas de la structure NaCl de l'oxyde alcalinoterreux SrO. On forme ainsi des composés à empilement de blocs pérovskite et de couches SrO de formule  $SrO-nTMO_3$ .

Pour  $n = 1$ , on a les composés  $SrTMO_4$  qui possèdent la structure type  $K_2NiF_4$  <sup>(12)</sup> et dont l'étude fait l'objet de cette première partie.

Pour  $n = 2$ , on obtient les composés de formule  $SrT_2M_2O_7$  ; certains d'entre eux tels que  $SrT_2Fe_2O_7$  ainsi que  $BaT_2Fe_2O_7$  ont déjà été étudiés au laboratoire <sup>(13-21)</sup>.

Dans cette première partie, nous exposerons donc :

- tout d'abord la synthèse des matériaux de formule  $SrTMO_4$  sous forme polycristalline ainsi que leurs caractéristiques cristallographiques ;

- ensuite les propriétés magnétiques de quelques-uns de ces composés, accompagnées de leurs structures magnétiques, que nous discuterons.

# CHAPITRE I

---

---

## SYNTHÈSES - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES (22)

---

---

### I - SYNTHÈSE

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

Les composants,  $T_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  (ou  $Cr_2O_3$ ) et  $SrCO_3$  ont été mélangés intimement en quantité stoechiométrique avec cependant un léger excès de  $SrCO_3$  afin de compenser la volatilité de  $SrO$  à haute température et éviter la formation de l'orthoferrite (ou orthochromite). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour des excès de carbonate de l'ordre de 5 %. Le mélange est ensuite porté rapidement à  $1350^\circ C$ , ceci pour éviter la formation de l'orthoferrite aux environs de  $1000^\circ - 1200^\circ C$ . Les frittages ont été effectués à l'air libre ou sous courant d'argon, pendant environ 60 heures et entrecoupés de fréquents broyages (23).

Les composés obtenus sont du La au Tb pour ceux contenant du  $Fe^{3+}$ , et du La au Dy pour ceux contenant du  $Cr^{3+}$ . Cependant, seuls les clichés de  $SrLaFeO_4$ ,  $SrPrFeO_4$ ,  $SrNdFeO_4$ ,  $SrLaCrO_4$ ,  $SrPrCrO_4$ ,  $SrNdCrO_4$ , indiquent la présence d'une seule phase. Les autres échantillons comportent des traces de  $T_2O_3$  et  $TFeO_3$  ou  $TCrO_3$ . Quant aux essais effectués avec de plus petites terres rares, ils se sont avérés négatifs ; ceci s'explique par le fait que le facteur de tolérance de la structure  $K_2NiF_4$  :

$$t = (r_T + r_O) / (r_M + r_O) \sqrt{2}$$

ne doit pas être inférieur à 0,83 (24).

Pour interpréter certains résultats expérimentaux (voir chapitre II), nous avons dû faire intervenir la présence de fer à l'état  $Fe^{4+}$ . Les analyses ont été effectuées par Zanne selon des procédés décrits dans sa thèse <sup>(25)</sup>. Les résultats obtenus par deux méthodes différentes, conduisent aux pourcentages suivants de  $Fe^{4+}$  dans les échantillons :

$SrLaFeO_4$ (N° 1)	$12 < \% Fe^{4+} < 22$
$SrNdFeO_4$	$8 < \% Fe^{4+} < 11$

Ce n'est que sous vide et à haute température que nous avons pu préparer récemment un échantillon exempt de  $Fe^{4+}$  :  $SrLaFeO_4$  (N° 2).

## II - CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES

### A - PARAMÈTRES CRISTALLINS

TABLEAU I-1

Paramètres de maille des composés  $SrTFeO_4$  et  $SrTCrO_4$

Composés	a (Å) ± 0,002	c (Å) ± 0,003	$d_x$	V (Å <sup>3</sup> )
$SrLaFeO_4$	3,862	12,707	6,07	189,5
$SrPrFeO_4$	3,851	12,635	6,23	187,4
$SrNdFeO_4$	3,846	12,594	6,27	186,3
$SrSmFeO_4$	3,843	12,478	6,45	184,3
$SrEuFeO_4$	3,841	12,471	6,49	184
$SrGdFeO_4$	3,853	12,554	6,5	186,4
$SrTbFeO_4$	3,825	12,507	6,65	183
$SrLaCrO_4$	3,847	12,501	6,16	185
$SrPrCrO_4$	3,837	12,383	6,28	182,3
$SrNdCrO_4$	3,833	12,360	6,36	181,6
$SrSmCrO_4$	3,825	12,29	6,54	179,8
$SrEuCrO_4$	3,823	12,295	6,57	179,7
$SrGdCrO_4$	3,823	12,263	6,68	179,2
$SrTbCrO_4$	3,815	12,217	6,76	177,8
$SrDyCrO_4$	3,814	12,204	6,84	177,5

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de clichés effectués sur chambre à focalisation de 360 mm de circonférence associée à un monochromateur à cristal courbe, fonctionnant soit à la longueur d'onde du cobalt ( $\lambda K\alpha_1 = 1,78892 \text{ \AA}$ ) soit à la longueur d'onde du fer ( $\lambda K\alpha_1 = 1,93597 \text{ \AA}$ ).

Ces clichés ont été indexés dans une maille quadratique :  
 $a \approx 3,8 \text{ \AA} = a_0$ ,  $c \approx 12,5 \text{ \AA}$  ( $a_0$  étant le paramètre de maille de la pérovskite).  
Le nombre d'unités de formule par maille est  $Z = 2$ .

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

La loi de contraction des lanthanides, assez bien vérifiée pour les composés  $\text{SrTCrO}_4$  (figure I-2), ne l'est pas rigoureusement pour les composés  $\text{SrTFeO}_4$  ; ce phénomène pourrait être expliqué par une substitution de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{4+}$  (comme nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe I), substitution compensée par une défektivité en ions terre rare. Cet écart à la loi a également été observé sur les composés de formule  $\text{AT}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$  ( $A = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) (20).

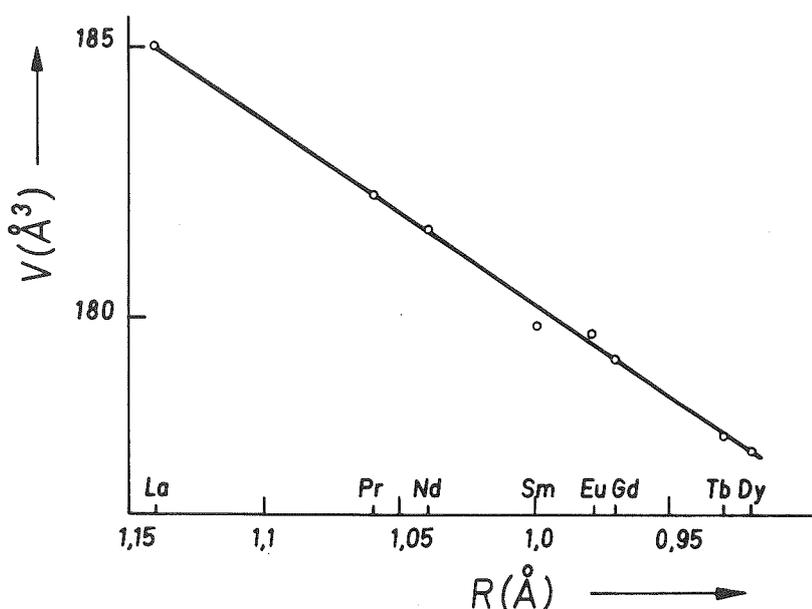


FIGURE I-2

Volume de la maille en fonction du rayon ionique (d'après Ahrens)  
de la terre rare pour les composés  $\text{SrTCrO}_4$

Dans les tableaux I-2 et I-3, nous donnons à titre d'exemple les indexations des composés  $\text{SrPrFeO}_4$  et  $\text{SrLaCrO}_4$ , effectuées dans la maille quadratique.

TABLEAU I-2  
 Diffractogramme de  $\text{SrPrFeO}_4$  effectué sur chambre à focalisation  
 $\lambda_{\text{FeK}\alpha_1} = 1,93597 \text{ \AA}$

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

### B - STRUCTURE CRISTALLINE

Tous les composés de formule générale  $\text{SrTMO}_4$  ont une structure cristalline de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  <sup>(12)</sup>, la substitution se faisant comme suit :

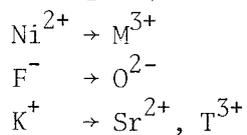


TABLEAU I-3

Diffractogramme de SrLaCrO<sub>4</sub> effectué sur chambre à focalisation

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

h k l	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	I <sub>obs.</sub>
0 0 2	-	6,250	t.f
1 0 1	3,680	3,677	M
0 0 4	3,214	3,125	M
1 0 3	2,827	2,827	T.F
1 1 0	2,720	2,720	T.F
1 1 2	2,495	2,494	f
1 0 5	2,096	2,096	M
0 0 6	2,084	2,084	M
1 1 4	2,052	2,052	F
2 0 0	1,923	1,923	F
2 0 2	-	1,838	t.f
2 1 1	1,705	1,704	M
1 1 6	1,654	1,654	F
2 0 4	1,638	1,638	M
1 0 7	1,620	1,620	M
2 1 3	1,590	1,590	F
0 0 8	1,563	1,563	t.f
2 1 5	1,417	1,417	f
2 0 6	1,413	1,413	M

T.F = Très Forte ; F = Forte ; M = Moyenne ; f = faible ; t.f = très faible

La structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> est un empilement de blocs bidimensionnels pérovskite, translattés l'un par rapport à l'autre de  $\vec{a}_0/2 + \vec{b}_0/2$ ,  $\vec{a}_0$  et  $\vec{b}_0$  étant les paramètres de périodicité de la couche pérovskite ( $a_0 = b_0$ ) (figure I-3). Il en résulte une structure quadratique centrée où les couches sont perpendiculaires à la direction [001] (figure I-4).

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

Les gros cations se trouvant toujours sur les plans de raccordement, ont comme polyèdre de coordination, du côté du bloc bidimensionnel, la moitié du

cuboctaèdre qu'ils ont dans la pérovskite, et du côté du plan de raccordement, la moitié de l'octaèdre de la structure NaCl ; ils se trouvent ainsi dans un site à coordination 9.

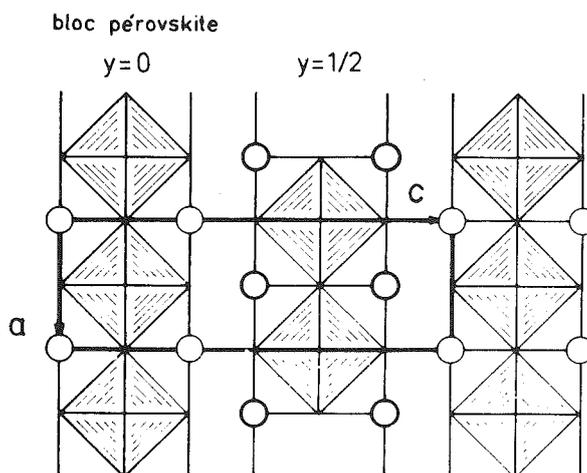


FIGURE I-3

Empilement de blocs pérovskite dans la structure  $K_2NiF_4$

Les cations  $Sr^{2+}$  et  $T^{3+}$  se substituant au gros cation  $K^+$ , c'est-à-dire se trouvant sur les sites à coordination 9, il était donc nécessaire de savoir s'ils occupaient la même position cristallographique, ou s'ils étaient répartis de manière ordonnée.

Les affinements de structure ont été conduits en utilisant soit les données de diffraction neutronique, soit les données de diffraction X sur des échantillons polycristallins.

Les réflexions observées appartenant toutes au groupe I, une répartition ordonnée des cations  $Sr^{2+}$  et  $T^{3+}$  équivalente à celle observée dans les composés  $TNaTiO_4$  <sup>(26)</sup> est exclue. Les seules extinctions observées ( $h + k + l = 2n$ ) nous conduisent à attribuer à la structure l'un des deux groupes d'espace  $I4/mmm$  ou  $I4mm$ , avec trois modèles possibles de répartition des cations ( $Z = 2$ ) :

1°) 2  $Sr^{2+}$  et 2  $T^{3+}$  sont distribués statistiquement sur les mêmes sites cristallographiques (positions 4e de  $I4/mmm$ ) et il existe un centre de symétrie ;

2°)  $(2 - 2n) \text{Sr}^{2+}$  et  $2n \text{T}^{3+}$  sont distribués statistiquement sur les sites 2a (00z) de I4mm,  $(2 - 2n) \text{T}^{3+}$  et  $2n \text{Sr}^{2+}$  étant également distribués sur les sites 2a (00z') ;

3°)  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{T}^{3+}$  sont ordonnés, l'ordre conservant à la fois la maille et la symétrie corps centré ; c'est le cas particulier ( $n = 0$ ) du cas précédent.

Seul le premier modèle conduit à une concordance satisfaisante des intensités calculées et observées ; les positions des ions dans la maille sont donc décrites comme suit dans le groupe I4/mmm :

$2 \text{M}^{3+}$	en	2a	0 0 0
$2 \langle \text{Sr}^{2+}, \text{T}^{3+} \rangle$	en	4e	$\pm 0 0 z$ ( $z \# 0,36$ )
$4 \text{O}_1^{2-}$	en	4c	$\frac{1}{2} 0 0, 0 \frac{1}{2} 0$
$4 \text{O}_2^{2-}$	en	4e	$\pm 0 0 z'$ ( $z' \# 0,16$ )

TABLEAU I-4

Positions des atomes dans la maille et déformation du site octaédrique (\*)

$\text{SrLaFeO}_4$ ( $\text{Sr}^{2+}, \text{La}^{3+}$ ) $\text{O}_2^{2-}$	4e $z_{\text{Neut.}}$ = $0.357 \pm 0.003$ 4e $z'_{\text{Neut.}}$ = $0.169 \pm 0.003$	$d_{//} = 2.147 \text{ \AA}$ $d_{\perp} = 1.931 \text{ \AA}$
$\text{SrNdFeO}_4$ ( $\text{Sr}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ) $\text{O}_2^{2-}$	4e $z_{\text{R.X}}$ = $0.360 \pm 0.003$ $z_{\text{Neut.}}$ = $0.359 \pm 0.003$ 4e $z'_{\text{R.X}}$ = $0.172 \pm 0.003$ $z'_{\text{Neut.}}$ = $0.168 \pm 0.002$	$d_{//} = 2.116 \text{ \AA}$ $d_{\perp} = 1.923 \text{ \AA}$
$\text{SrLaCrO}_4$ ( $\text{Sr}^{2+}, \text{La}^{3+}$ ) $\text{O}_2^{2-}$	4e $z_{\text{R.X}}$ = $0.358 \pm 0.003$ $z_{\text{Neut.}}$ = $0.354 \pm 0.003$ $z'_{\text{R.X}}$ = $0.161 \pm 0.006$ $z'_{\text{Neut.}}$ = $0.167 \pm 0.005$	$d_{//} = 2.088 \text{ \AA}$ $d_{\perp} = 1.943 \text{ \AA}$
$\text{SrNdCrO}_4$ ( $\text{Sr}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ) $\text{O}_2^{2-}$	4e $z_{\text{R.X}}$ = $0.360 \pm 0.003$ $z_{\text{Neut.}}$ = $0.354 \pm 0.004$ $z'_{\text{R.X}}$ = $0.169 \pm 0.006$ $z'_{\text{Neut.}}$ = $0.153 \pm 0.006$	$d_{//} = 1.891 \text{ \AA}$ $d_{\perp} = 1.917 \text{ \AA}$

(\*)  $d_{//}$  = distance  $\text{M}^{3+}-\text{O}^{2-}$  selon l'axe  $\vec{c}$  ;  $d_{\perp}$  = distance  $\text{M}^{3+}-\text{O}^{2-}$  perpendiculairement à  $\vec{c}$ . Les  $d_{//}$  et  $d_{\perp}$  sont calculées avec les paramètres  $z'_{\text{Neut.}}$ .

Nous avons reporté dans le tableau I-4 les paramètres de position des ions ainsi que la déformation du site octaédrique du cation M, pour les composés  $\text{SrLaFeO}_4$ ,  $\text{SrNdFeO}_4$ ,  $\text{SrLaCrO}_4$ ,  $\text{SrNdCrO}_4$ . La figure I-4 rend compte de l'empilement des blocs pérovskite. Les tableaux I-5 et I-6 permettent d'établir une comparaison entre les intensités observées et calculées.

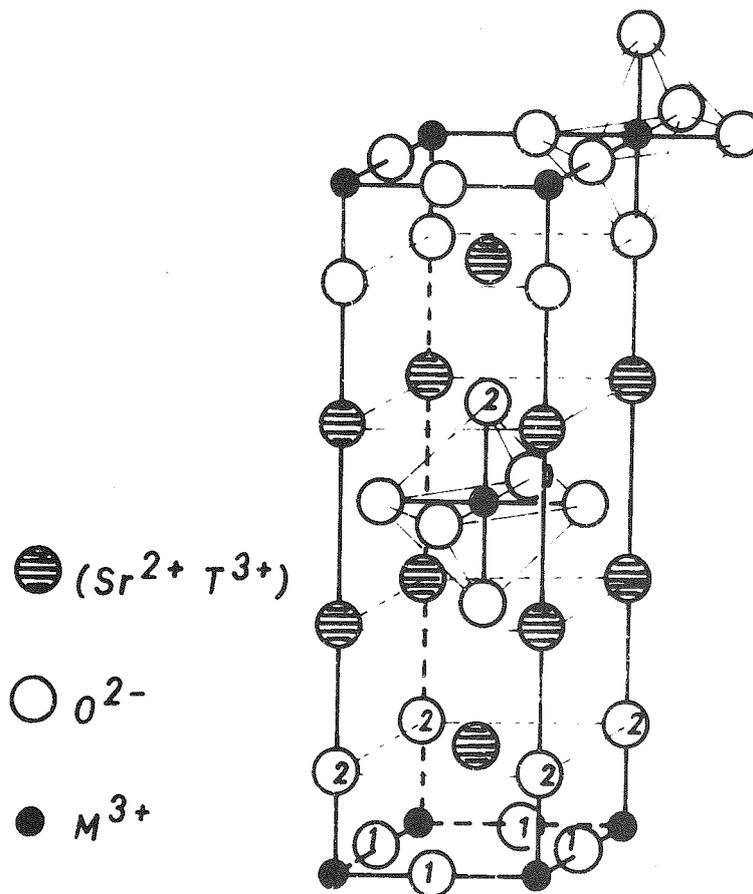


FIGURE I-4  
Structure cristalline des composés  $\text{SrTMO}_4$  (type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ )

TABLEAU I-5  
 Etude de  $\text{SrNdFeO}_4$  par diffraction X  
 Comparaison des intensités observées et calculées

$hkl$	$p F ^2_{\text{obsd}}$	$p F ^2_{\text{calcd}}$	$hkl$	$p F ^2_{\text{obsd}}$	$p F ^2_{\text{calcd}}$
002	~ 0	~ 0	215	79	75
101	9	11	206		
004	9	8	118	74	67
103	74	76	220		
110	53	63	222	0	~ 0
112	5	3	109	3	1
105	50	46	301	8	6
006			0010	5	3
114	52	55	224	62	63
200	61	72	217		
202	0	~ 0	303	34	32
211	14	20	208	80	86
116	35	32	310		
204	56	53	312	0	2
107			1110	67	58
213	96	100	305		
008	13	12	226	53	51
			214	54	47
			1011		

TABLEAU I-6  
 Etude de  $\text{SrNdCrO}_4$  par diffraction neutronique  
 Comparaison des intensités observées et calculées

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



## CHAPITRE II

---

### PROPRIÉTÉS ET STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS

---



Les études sur les composés en couches type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> ont été nombreuses, en particulier sur les composés fluorés K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CuF<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CoF<sub>4</sub>, Rb<sub>2</sub>MnF<sub>4</sub>, Rb<sub>2</sub>FeF<sub>4</sub>, etc... ; elles montrent toutes le caractère bidimensionnel de l'ordre magnétique sur une très grande plage de température, cet ordre ne devenant tridimensionnel qu'à très basses températures (28+35). Plus récemment, Ollivier a étudié cet ordre bidimensionnel sur le composé oxyde Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> (36+38).

L'étude que nous faisons sur les composés SrTMO<sub>4</sub> n'est pas axée sur l'ordre à deux dimensions (pour cela il nous aurait fallu posséder des monocristaux), mais seulement sur la caractérisation magnétique de ces composés, la détermination des structures magnétiques à très basses températures (domaine où le sous-réseau M est ordonné à trois dimensions), et sur l'ordre et la configuration magnétique du sous-réseau T.

#### I - ÉTUDES MAGNÉTOSTATIQUES

Ces études ont été réalisées à l'aide d'une balance à translation entre la température de l'hélium liquide et 1000 K. Une première étude sur SrLaFeO<sub>4</sub> réalisée par Aso (39) montrait l'absence d'ordre à longue distance à 4,2 K, mais présentait de l'ordre à courte distance au-dessous de 600 K.

### A - SrLaFeO<sub>4</sub>

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire en fonction de la température (figure I-5), présente quatre régions interprétées comme suit :

- au-dessus de 450 K,  $1/\chi_m(T)$  suit une loi de Curie de constante  $C_m = 4,32$  u.e.m. ;
- entre 450 K et 170 K,  $1/\chi_m(T)$  décrit une courbe et présente un décrochement à 170 K, température d'ordre à longue distance des ions Fe<sup>3+</sup> :  $T_N(\text{Fe}^{3+})$  ;
- entre 170 K et 58 K, le paramagnétisme des ions Fe<sup>4+</sup> masque l'ordre antiferromagnétique des ions Fe<sup>3+</sup> ; la constante de Curie que l'on peut déterminer,  $C_m = 3,1$  u.e.m., est en bon accord avec celle du Fe<sup>4+</sup> ( $C_m^{\text{th}} = 3,0$  u.e.m.) ;
- en-dessous de  $T_N(\text{Fe}^{4+}) = 58$  K, les ions Fe<sup>4+</sup> sont ordonnés.

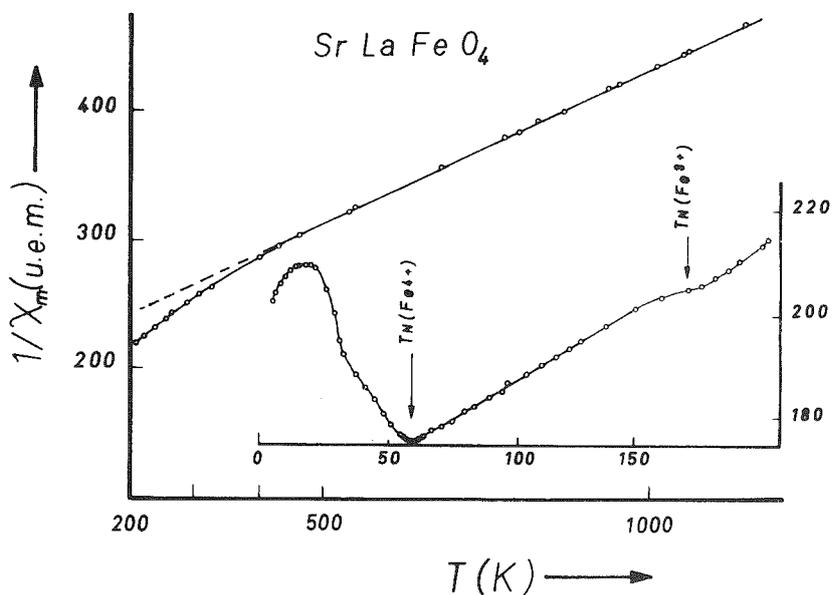


FIGURE I-5

$1/\chi_m(T)$  du composé SrLaFeO<sub>4</sub> N° 1

Cette courbe (figure I-5) a été obtenue avec l'échantillon SrLaFeO<sub>4</sub> N° 1 étudié par diffraction neutronique. C'est d'une part l'analyse chimique

estimant la teneur en  $\text{Fe}^{4+}$  à 20 %, et d'autre part l'étude par effet Mössbauer (38), qui nous ont conduit à cette interprétation.

L'étude faite par Ollivier sur  $\text{SrLaFeO}_4$  N° 2 (échantillon dans lequel on ne relève que des traces de  $\text{Fe}^{4+}$ ) montre l'absence de transition à 58 K (38).

B -  $\text{SrNdFeO}_4$

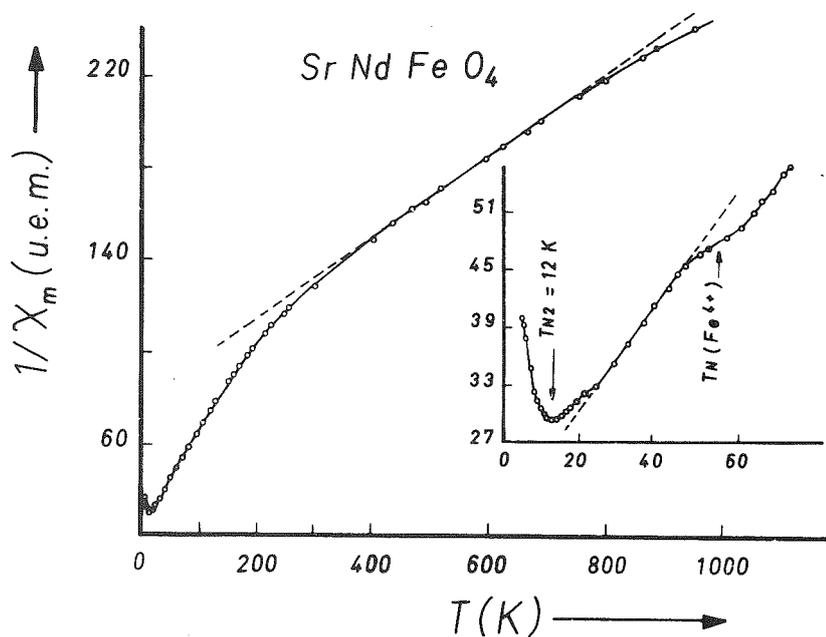


FIGURE I-6

$1/\chi_m$  (T) du composé  $\text{SrNdFeO}_4$

Au-dessus de  $T_{N2} = 12$  K, température à laquelle s'ordonnent les moments magnétiques des ions  $\text{Nd}^{3+}$ , la courbe  $1/\chi_m$  (T) (figure I-6) présente un comportement linéaire duquel on déduit la constante de Curie des ions  $\text{Nd}^{3+}$  ( $C_m = 1,8$  u.e.m.) ; l'accident relevé à 58 K correspond à la mise en ordre des moments des ions  $\text{Fe}^{4+}$  (l'analyse chimique en estime la présence entre 8 % et 12 %). A partir de 400 K, la courbe tend vers une loi de Curie pour s'en écarter vers 600 K ; ceci s'explique par le paramagnétisme de Van Vleck dû à la contribution magnétique des niveaux thermiquement excités de l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  (40).

C -  $\text{SrNdCrO}_4$

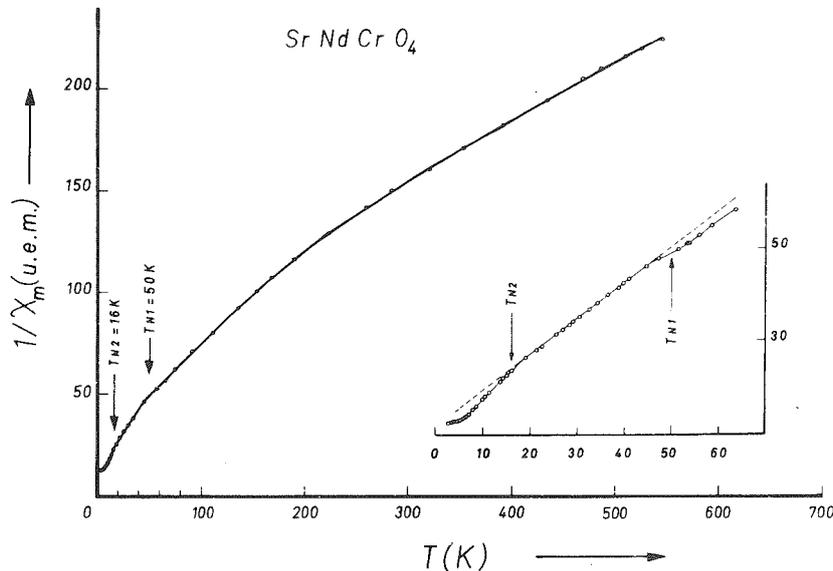


FIGURE I-7

$1/\chi_m(T)$  du composé  $\text{SrNdCrO}_4$

La courbe représentative  $1/\chi_m(T)$  (figure I-7) montre que, pour  $T > T_{N1} = 50 \text{ K}$ , température d'ordre antiferromagnétique des ions  $\text{Cr}^{3+}$ , on est en présence de la composition de deux lois de Curie relatives aux ions  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ . Entre 16 K et 50 K, la pente de la droite observée correspond à la constante de Curie des ions  $\text{Nd}^{3+}$  ( $C_m = 1,3 \text{ u.e.m.}$ ). Les moments magnétiques des ions  $\text{Nd}^{3+}$  sont ordonnés au-dessous d'une température de Néel  $T_{N2} = 16 \text{ K}$ .

D - REMARQUE

Dans  $\text{SrLaFeO}_4$  (figure I-5) et  $\text{SrLaCrO}_4$  (figure non reproduite), les courbes de susceptibilité présentent un incident pour une température notée  $T_{M.F.A.}$  (M.F.A. = approximation du champ moléculaire) laquelle est plus de deux fois supérieure à la température d'ordre  $T_N$  des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  (tableau I-7). Selon de Jongh <sup>(41)</sup>,  $T_{M.F.A.}$  correspond à l'établissement d'un ordre bidimensionnel des ions de transition dans la couche d'octaèdres, tandis que l'ordre tridimensionnel à longue distance s'établit à  $T_N$ .

Cet incident sur les courbes de susceptibilité correspondant à  $T_{M.F.A.}$ ,

n'est observable ni pour  $\text{SrNdFeO}_4$  ni pour  $\text{SrNdCrO}_4$ , en raison de la forte contribution paramagnétique des ions  $\text{Nd}^{3+}$ .

TABLEAU I-7

Composés	$T_{\text{M.F.A.}}$ (K)	$T_{\text{N}}$ (K)
$\text{SrLaFeO}_4$	450	175
$\text{SrLaCrO}_4$	165	56

## II - ÉTUDES PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

La maille magnétique de tous ces composés étant  $2a, 2a, c$ , le vecteur de propagation associé aux structures magnétiques est  $\vec{k} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]$ . Décrites dans la maille cristallographique, les réflexions magnétiques ont alors des indices  $h$  et  $k$  demi-entiers. Nous avons renvoyé à l'annexe la détermination des modes magnétiques qui sont également décrits dans la maille cristallographique.

### A - $\text{SrLaFeO}_4$

Nous avons enregistré plusieurs diagrammes de diffraction neutronique aux températures 4,2, 77, 300 et 600 K. Les intensités magnétiques (tableau I-8) sont en accord avec un modèle où les spins sont alignés avec l'axe  $\vec{c}$  selon la configuration  $a_z$  de la représentation  $\Gamma_g^2$  (tableau A-3 de l'annexe). Le moment magnétique observé, à 4,2 K, sur l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est  $\mu = 4 \mu_B$ . La réduction de ce moment peut être due à la covalence (12 % dans  $\text{LaFeO}_3$  <sup>(43)</sup>). Une autre hypothèse, possible, est celle d'interactions magnétiques  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$ , positives ou négatives (cf. paragraphe suivant).

Remarque : On note que les intensités magnétiques persistent jusqu'à 450 K, bien que le point de Néel soit à 175 K. Le même phénomène a été observé par Plumier <sup>(28)</sup> dans  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , où l'intensité (100) persistait jusqu'à 180 K ( $T_N = 100$  K). Birgheneau <sup>(44)</sup> a montré que ce phénomène n'existe pas sur un monocristal, mais que le monocristal broyé le reproduit à nouveau ; ces raies sont liées à l'ordre bidimensionnel.

TABLEAU I-8

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées dans  $\text{SrLaFeO}_4$   
 $T = 4,2 \text{ K}$  ; sous réseau  $\text{Fe}^{3+}$  ; mode  $a_z$  ;  $\mu(\text{Fe}^{3+}) = 4 \mu_B$

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1/2	1/2	0	6.7	7.0
1/2	1/2	1	10.6	11.4
1/2	1/2	2	7.1	6.9
1/2	1/2	3	4.6	3.7
1/2	1/2	4	-	2.0
3/2	1/2	0	20.4	19.1
3/2	1/2	1		

B -  $\text{SrNdFeO}_4$

Le diagramme neutronique enregistré à 35 K montre l'existence d'un ordre antiferromagnétique des ions  $\text{Fe}^{3+}$  selon la même configuration  $a_z$  que dans le cas de  $\text{SrLaFeO}_4$ . Le moment magnétique porté par l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est de  $3,6 \mu_B$  à cette température (tableau I-9a).

Les intensités des raies de surstructure magnétique, mesurées à 4,2 K, confirment l'ordre magnétique des deux sous-réseaux  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$ . Le modèle qui rend compte de ces intensités correspond à la représentation  $\Gamma_g^2$  dans laquelle les ions  $\text{Fe}^{3+}$  sont ordonnés selon la configuration  $a_z$ , et les ions  $\text{Nd}^{3+}$  selon la configuration  $C_z$  (figure I-8). Les moments magnétiques sont respectivement  $4,1 \mu_B$  et  $1,5 \mu_B$  pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  (tableau I-9b).

TABLEAU I-9

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées  
 dans le composé  $\text{SrNdFeO}_4$

a)  $T = 35 \text{ K}$  ; sous réseau  $\text{Fe}^{3+}$  : mode  $a_z$  ;  $\mu(\text{Fe}^{3+}) = 3,6 \mu_B$

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1/2	1/2	0	5.3	5.7
1/2	1/2	1	8.5	9.2
1/2	1/2	2	5.9	5.5
1/2	1/2	3	3.7	3.0

b)  $T = 4,2 \text{ K}$  ; sous réseau  $\text{Fe}^{3+}$  : mode  $a_z$  ;  $\mu(\text{Fe}^{3+}) = 4,1 \mu_B$   
 sous réseau  $\text{Nd}^{3+}$  : mode  $C_z$  ;  $\mu(\text{Nd}^{3+}) = 1,5 \mu_B$

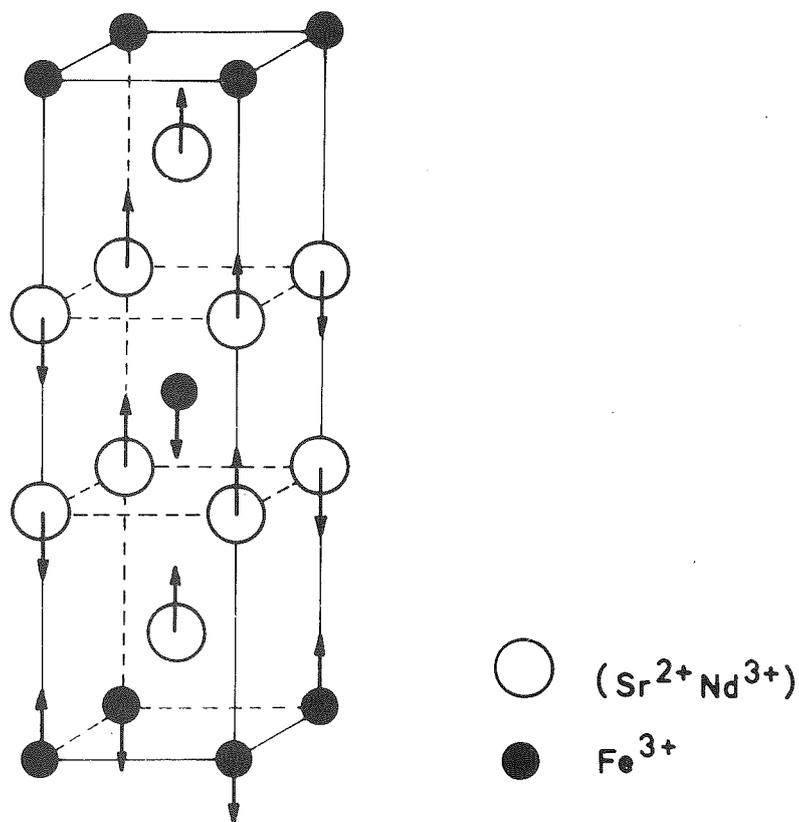
h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1/2	1/2	0	2.0	2.5
1/2	1/2	1	18.3	19.2
1/2	1/2	2	9.6	8.4
1/2	1/2	3	1.5	1.3

FIGURE I-8

Structure magnétique de  $\text{SrNdFeO}_4$  à  $T = 4,2 \text{ K}$

sous-réseau  $\text{Fe}^{3+}$  : mode  $a_z$

sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  : mode  $C_z$



L'étude de la variation thermique des réflexions magnétiques  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$  (figure I-9) met en évidence les températures de transition des sous-réseaux  $\text{Nd}^{3+}$  ( $T_{N_2} = 13 \text{ K}$ ) et  $\text{Fe}^{3+}$  ( $T_{N_1} \approx 160 \text{ K}$ ). L'écriture des facteurs de structure de ces raies à 4,2 K :

$$\vec{F}_M \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) = [2 \mu(\text{Fe}) - 4 \mu(\text{Nd})] \vec{k}$$

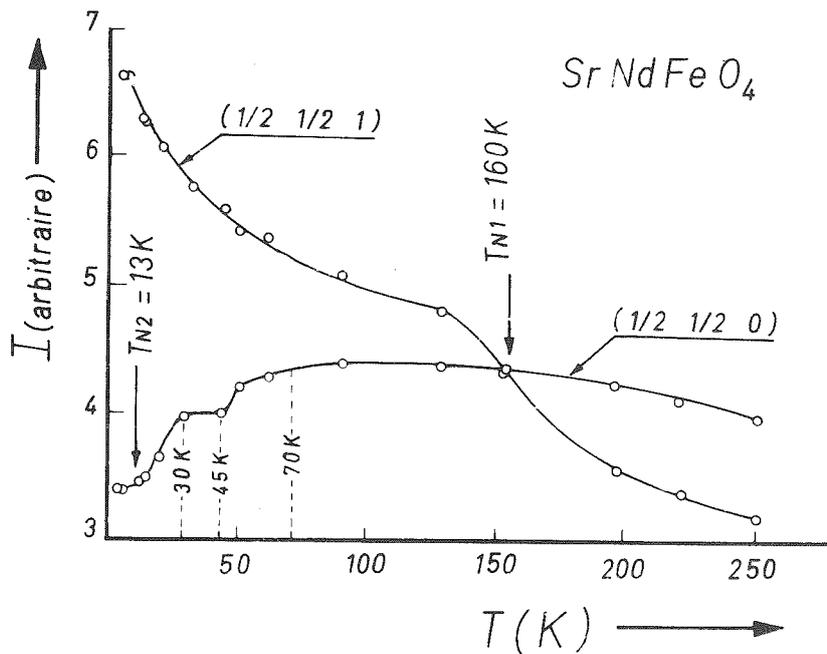
$$\vec{F}_M \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} 1 \right) = [2 \mu(\text{Fe}) + 2,6 \mu(\text{Nd})] \vec{k}$$

confirme bien l'évolution observée des intensités magnétiques lors de la mise en ordre du sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$ .

On note, comme précédemment dans  $\text{SrLaFeO}_4$ , la persistance de la réflexion magnétique  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  caractéristique de l'ordre bidimensionnel.

FIGURE I-9

Variation thermique des réflexions magnétiques  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$  dans  $\text{SrNdFeO}_4$



Afin de justifier les faibles valeurs obtenues à 4,2 K pour le moment magnétique de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , aussi bien dans  $\text{SrLaFeO}_4$  que dans  $\text{SrNdFeO}_4$  (respectivement 4 et 4,1  $\mu_B$ ), nous avons émis l'hypothèse d'interactions magnétiques  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$ , positives ou négatives ; l'intensité magnétique de la réflexion  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  s'écrit :

$$I_M (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \propto \vec{F}_M (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \cdot \vec{F}_M^* (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \text{ avec}$$

$$\vec{F}_M (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) = (1 - C) \vec{\mu}(\text{Fe}^{3+}) + C \vec{\mu}(\text{Fe}^{4+})$$

d'où :

$$I_M (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \propto (1 - C)^2 \mu^2(\text{Fe}^{3+}) + C^2 \mu^2(\text{Fe}^{4+}) - 2C (1 - C) \mu(\text{Fe}^{3+}) \mu(\text{Fe}^{4+})$$

dans le cas où l'interaction  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$  est positive,

$$\text{et : } I_M (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) \propto (1 - C)^2 \mu^2(\text{Fe}^{3+}) + C^2 \mu^2(\text{Fe}^{4+}) + 2C (1 - C) \mu(\text{Fe}^{3+}) \mu(\text{Fe}^{4+})$$

dans le cas où l'interaction  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$  est négative ; C représente la concentration en  $\text{Fe}^{4+}$ .

Au passage de la température d'ordre des moments des ions  $\text{Fe}^{4+}$ , le rapport R des intensités :

$$R = \frac{I_M (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) (\text{Fe}_{\text{ord.}}^{4+})}{I_M (\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) (\text{Fe}_{\text{désord.}}^{4+})}$$

prend la forme  $R = (1 - X)^2 < 1$  (interaction positive) ou  $R = (1 + X)^2 > 1$  (interaction négative) avec

$$X = \frac{C \mu(\text{Fe}^{4+})}{1 - C \mu(\text{Fe}^{3+})}$$

L'analyse de la variation thermique de la raie magnétique  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  (figure I-9) indique qu'à partir de 70 K environ (température de début d'ordre des moments de  $\text{Fe}^{4+}$ ), l'intensité magnétique décroît pour se stabiliser vers 45 K ; nous sommes donc en présence d'une interaction  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$  positive (ferromagnétique). La valeur du facteur R ( $R = 0,7$ ) déterminée à 35 K, conduit à une concentration C de l'ordre de 15 % dans ce composé  $\text{SrNdFeO}_4$ , valeur à rapprocher de celle estimée par Zanne ( $8 \% < C < 12 \%$ ).

Quant à la décroissance observée à partir de 30 K, elle est due à la mise en ordre progressive du sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$ . Ces observations sont en bon accord avec celles effectuées sur la courbe de susceptibilité (figure I-6).

### C - $\text{SrLaCrO}_4$

Le diagramme enregistré à 4,2 K (semblable à celui de  $\text{SrNdCrO}_4$  enregistré à 30 K), confirme la présence d'un ordre anti-ferromagnétique du sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$ . La réflexion magnétique  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  est nulle contrairement au cas de  $\text{SrLaFeO}_4$ ; cela signifie que le mode des ions  $\text{Cr}^{3+}$  n'appartient pas à la représentation  $\Gamma_g^2$ . Les moments des ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont situés dans le plan xOy.

Deux modèles, l'un colinéaire, l'autre non colinéaire, associés à la représentation  $\Gamma_g^3$  (tableau A-3 de l'annexe), conduisent à des intensités identiques ;

en effet, si on appelle  $\langle I \rangle$  l'intensité de la réflexion magnétique  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  on a :

$$\langle I \rangle = I \left( \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) + I \left( -\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right) + I \left( \frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0 \right) + I \left( -\frac{1}{2} -\frac{1}{2} 0 \right)$$

$$\langle I \rangle = \langle F^2 \rangle - \frac{\langle |\vec{F} \cdot \vec{H}|^2 \rangle}{|\vec{H}|^2} = 2 s_1^2 + 2 s_{1'}^2 + 4 (s_{1x} s_{1'y} + s_{1y} s_{1'x}) ;$$

Si l'on pose

$$\begin{aligned} s_{1x} &= s \cos \phi_1 & s_{1y} &= s \sin \phi_1 \\ s_{1'x} &= s \cos \phi_1' & s_{1'y} &= s \sin \phi_1' \end{aligned}$$

( $\phi_1$  et  $\phi_1'$  étant les angles que font les spins  $s_1$  et  $s_{1'}$ , avec l'axe [100]),  $\langle I \rangle$  s'écrira :

$$\langle I \rangle = 4 s^2 [1 + \sin (\phi_1 + \phi_1')].$$

On aura donc  $\langle I \rangle = 0$  si  $\sin (\phi_1 + \phi_1') = -1$  c'est-à-dire si  $\phi_1 + \phi_1' = \frac{3\pi}{2}$ . On obtient un mode colinéaire si  $\phi_1 = \frac{\pi}{4}$  et  $\phi_1' = -\frac{3\pi}{4}$  (figure I-10) ou  $\phi_1 = \phi_1' = \frac{3\pi}{4}$ , et des modes non colinéaires dans tous les autres cas.

La configuration colinéaire (mode  $a_x + a_y$ ) de la représentation  $\Gamma_g^3$  entraîne l'appartenance au groupe de Shubnikov  $I_{pm'mm'}$ . Le moment porté par l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  vaut  $2 \mu_B$ ; les intensités magnétiques observées et calculées sont consignées dans le tableau I-10.

TABLEAU I-10

Comparaison des intensités observées et calculées dans  $\text{SrLaCrO}_4$   
 $T = 4,2 \text{ K}$  ; sous réseau  $\text{Cr}^{3+}$  : mode  $a_x + a_y$  ;  $\mu(\text{Cr}^{3+}) = 2 \mu_B$

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1/2	1/2	0	0.0	0.0
1/2	1/2	1	3.0	3.1
1/2	1/2	2	1.1	1.1
1/2	1/2	3	2.1	2.1
1/2	1/2	4	*	1.2
3/2	1/2	0	*	1.1
3/2	1/2	1	0.5	0.3

\*intensités non mesurables.

### D - $\text{SrNdCrO}_4$

Le diagramme neutronique enregistré à 30 K s'interprète par la même configuration  $a_x + a_y$  des moments de  $\text{Cr}^{3+}$  que celle observée sur  $\text{SrLaCrO}_4$  à 4,2 K. Le moment magnétique observé est  $2 \mu_B$  (tableau I-11a). A 4,2 K, les intensités des réflexions magnétiques sont complètement modifiées ; le modèle qui donne le meilleur accord avec l'observation correspond à un arrangement des moments de  $\text{Cr}^{3+}$  selon le mode  $a_x - a_y$  dans la représentation  $\Gamma_g^4$  et des moments de  $\text{Nd}^{3+}$  selon le mode  $C_z$  dans la représentation  $\Gamma_g^2$  (figure I-11). Les moments magnétiques sont respectivement  $\mu(\text{Cr}^{3+}) = 2 \mu_B$  et  $\mu(\text{Nd}^{3+}) = 1,9 \mu_B$ . Les intensités magnétiques observées et calculées sont consignées dans le tableau I-11b.

La variation thermique des intensités magnétiques  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$  (figure I-12) confirme les mesures de susceptibilités (figure I-7), l'ordre des ions  $\text{Nd}^{3+}$  s'établit progressivement aux environs de  $T_{N_2} = 16 \text{ K}$ .

Remarque : Les modes de configuration magnétique des deux sous-réseaux  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Nd}^{3+}$  n'appartenant plus à la même configuration, cela indique que nous sommes en présence d'un découplage entre ces deux sous-réseaux et que par conséquent l'ordre de  $\text{Nd}^{3+}$  serait du type coopératif. Or il n'a pas été observé, jusqu'à 4,2 K, d'ordre magnétique du sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  dans le composé  $\text{CaNdAlO}_4$ <sup>(40)</sup>. Il semble fort probable que pour  $\text{SrNdCrO}_4$ , il en soit de même que

pour les pérovskites  $\text{TCrO}_3$  (7,45,46), l'ordre du sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  étant induit par le champ du sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$ . Ceci expliquerait le comportement de la susceptibilité magnétique entre 16 K et 6 K, domaine où l'état d'ordre du sous-réseau néodyme, induit par celui du chrome, augmente fortement, (figure I-7).

TABLEAU I-11

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées dans  $\text{SrNdCrO}_4$

a)  $T = 30 \text{ K}$  ; sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$  : mode  $a_x + a_y$  ;  $\mu(\text{Cr}^{3+}) = 2 \mu_B$

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1/2	1/2	0	0.0	0.0
1/2	1/2	1	2.7	2.8
1/2	1/2	2	1.0	1.1
1/2	1/2	3	2.2	2.0
1/2	1/2	4	*	1.1
3/2	1/2	0	*	0.7

b)  $T = 4,2 \text{ K}$  ; sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$  : mode  $a_x - a_y$  ;  $\mu(\text{Cr}^{3+}) = 2 \mu_B$   
 sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  : mode  $C_z$  ;  $\mu(\text{Nd}^{3+}) = 1,9 \mu_B$

h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1/2	1/2	0	3.5	3.6
1/2	1/2	1	1.5	1.8
1/2	1/2	2	2.9	2.7
1/2	1/2	3	2.6	2.5

\*non mesurable

La rotation des spins de  $\text{Cr}^{3+}$  dans le plan  $xOy$  et la température d'ordre élevée du sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  indiquent clairement un couplage. Cette considération nous amène à postuler un abaissement de symétrie impliquant la coalescence des représentations  $\Gamma_g^2$  et  $\Gamma_g^4$  en une seule. Pour cela, la symétrie  $2_z$  doit disparaître. Le groupe de Shubnikov dans lequel le couplage est possible se réduit donc à  $I_p 2'/m'$ , monoclinique.

FIGURE I-10  
 Structure magnétique  
 de  $\text{SrLaCrO}_4$  ( $T=4,2$  K)  
 et  $\text{SrNdCrO}_4$  ( $T=30$  K)  
 Groupe de Shubnikov  $I_p m' m m'$   
 sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$  : mode  $a_x + a_y$

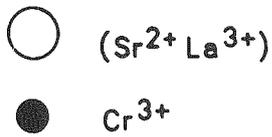
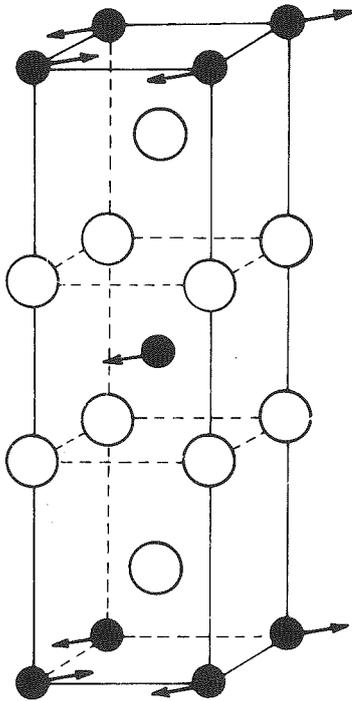


FIGURE I-11  
 Structure magnétique  
 de  $\text{SrNdCrO}_4$   
 $T = 4,2$  K  
 Groupe de Shubnikov  $I_p 2' / m'$   
 sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$  : mode  $a_x - a_y$   
 sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  : mode  $C_z$

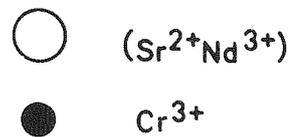
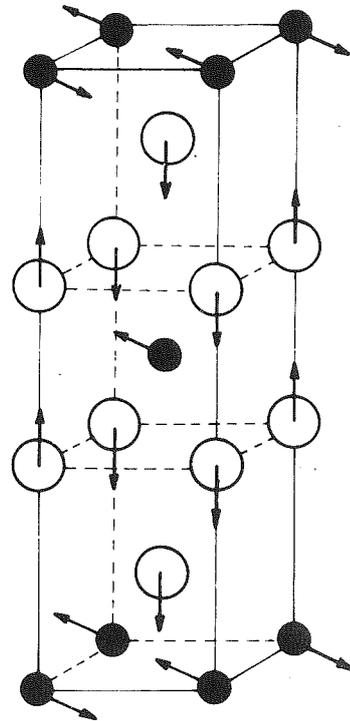
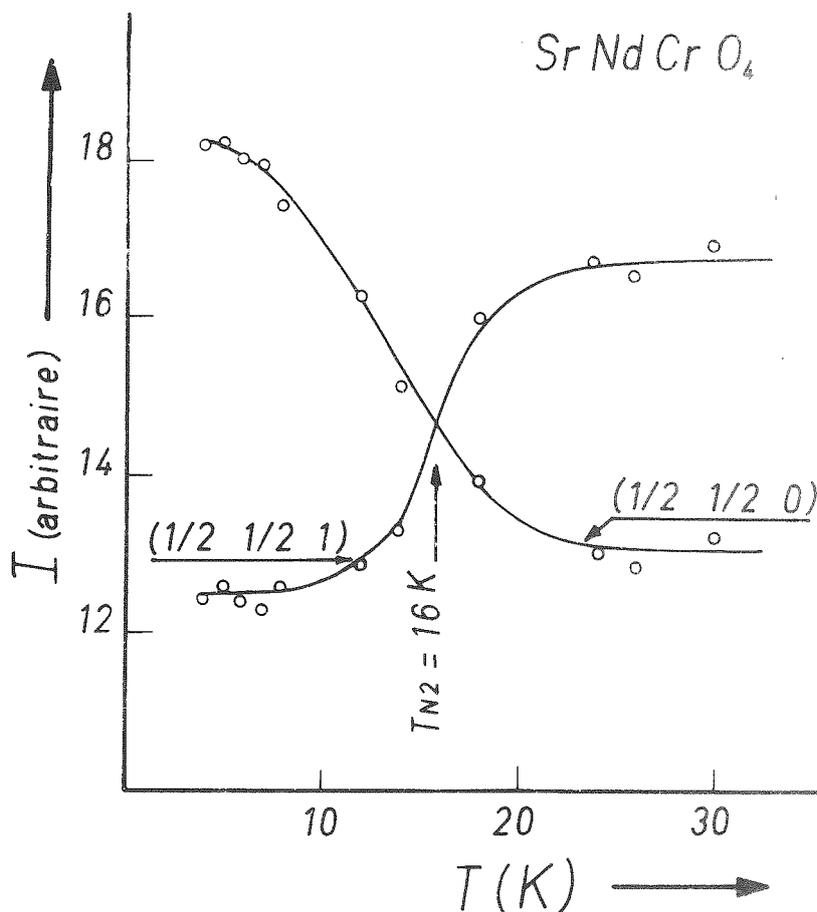


FIGURE I-12

Variation thermique des réflexions magnétiques  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$  et  $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1)$  dans  $\text{SrNdCrO}_4$



### III - DISCUSSION

Les structures cristallines des trois séries de composés,  $\text{TFeO}_3$  (ou  $\text{TCrO}_3$ ),  $\text{SrT}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ , et  $\text{SrTFeO}_4$  (ou  $\text{SrTCrO}_4$ ) sont étroitement liées. Elles contiennent toutes des couches d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  (ou  $\text{CrO}_6$ ) réunis par leurs sommets. Chaque ion  $\text{Fe}^{3+}$  (ou  $\text{Cr}^{3+}$ ) est ainsi couplé à 6, 5 ou 4 voisins.

Nous avons vu qu'à une température  $T_{\text{M.F.A.}}$  correspond l'établissement d'un ordre bidimensionnel des ions de transition. Nous comparons dans le tableau I-12 cette température  $T_{\text{M.F.A.}}$  aux températures de Néel des composés des deux autres séries.

TABLEAU I-12

LaFeO <sub>3</sub> T <sub>N</sub> = 750 K	SrLa <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>(20)</sup> T <sub>N</sub> = 550 K	SrLaFeO <sub>4</sub> T <sub>M.F.A.</sub> = 450 K ( $\frac{4}{6} \cdot 750 = 500$ K) ( $\frac{4}{5} \cdot 550 = 440$ K)	LaCrO <sub>3</sub> T <sub>N</sub> = 320 K	SrLaCrO <sub>4</sub> T <sub>M.F.A.</sub> = 165 K ( $\frac{4}{6} \cdot 320 = 213$ K)
--	--	---	--	---

Nous constatons que ces températures d'ordre sont proportionnelles au nombre de premiers voisins Fe<sup>3+</sup> (ou Cr<sup>3+</sup>) ; ceci traduit le rôle prépondérant de l'échange isotrope entre ions Fe<sup>3+</sup> (ou Cr<sup>3+</sup>). Cet échange, comme on doit s'y attendre, est toujours négatif : tous ces composés sont antiferromagnétiques.

L'anisotropie de champ cristallin ne peut être la seule responsable de l'orientation observée des moments magnétiques dans les composés contenant du Fe<sup>3+</sup> ; en effet, l'ion Fe<sup>3+</sup> est dans un état  $\delta$  et la distorsion tétragonale de son site octaédrique ne peut contribuer que dans une faible mesure à cette anisotropie. L'énergie dipolaire, dont le calcul conduit à un minimum  $E_d = -0,28$  K pour la configuration magnétique ( $a_z$ ) dans SrLaFeO<sub>4</sub>, pourrait également en être l'origine.

Dans le cas de SrLaCrO<sub>4</sub>, c'est à l'anisotropie à un ion que l'on doit attribuer la direction des moments des ions Cr<sup>3+</sup> dans le plan xOy.



## CONCLUSION

L'étude que nous avons entreprise sur les composés  $\text{SrTMO}_4$  et que nous avons décrite dans cette première partie, nous a permis de synthétiser deux familles de composés contenant, l'une des ions  $\text{Fe}^{3+}$  ( $M = \text{Fe}^{3+}$ ), l'autre des ions  $\text{Cr}^{3+}$  ( $M = \text{Cr}^{3+}$ ) et ce, pour des terres rares T allant du lanthane au dysprosium. Leur structure cristallographique, isotype de la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , se caractérise par l'empilement selon l'axe  $c$  ( $c \approx 12,5 \text{ \AA}$ ) de blocs pérovskite ( $a = b \approx 3,8 \text{ \AA}$ ) formant des couches infinies parallèles au plan  $Oxy$  ; les analyses par diffractions X et neutronique sur des échantillons polycristallins conduisent au désordre cristallographique des cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{T}^{3+}$  sur le même site 4e du groupe d'espace  $I4/mmm$ .

Les mesures magnétiques, effectuées sur les composés  $\text{SrLaFeO}_4$ ,  $\text{SrNdFeO}_4$ ,  $\text{SrLaCrO}_4$  et  $\text{SrNdCrO}_4$ , indiquent qu'un ordre magnétique bidimensionnel du sous-réseau M s'établit à une température  $T_{M.F.A.}$  ( $T_{M.F.A.}$  étant respectivement 450 et 165 K pour les composés contenant du fer et du chrome) ; l'ordre antiferromagnétique tridimensionnel, qui ne s'établit qu'à plus basse température ( $T_N = 175$  et 56 K respectivement), induit l'ordre magnétique du sous-réseau T vers des températures de 12 et 16 K.

La détermination des structures magnétiques, à partir des données de diffraction neutronique, a été faite à très basses températures (domaine où le sous-réseau M est ordonné dans les trois dimensions). La configuration de spins est antiferromagnétique selon Oz aussi bien pour le sous-réseau  $\text{Fe}^{3+}$  (mode  $a_z$ ) que pour le sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  (mode  $C_z$ ), dans les composés  $\text{SrLaFeO}_4$  et  $\text{SrNdFeO}_4$ . Dans les composés  $\text{SrLaCrO}_4$  et  $\text{SrNdCrO}_4$ , cette configuration est également antiferromagnétique selon Oz pour le sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  (mode  $C_z$ ) alors que pour le sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$ , les spins sont situés dans le plan de base  $xOy$  (mode  $a_x + a_y$  ou  $a_x - a_y$ ).

La présence d'ions  $\text{Fe}^{4+}$  a été mise en évidence aussi bien par analyses chimiques que par mesures magnétiques ou diffraction neutronique ; les interactions  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{4+}$  ont été déterminées comme étant des interactions ferromagnétiques.



## R É F É R E N C E S

- 1 - M. MAREZIO, J.P. REMEIKA, P.D. DERNIER  
Acta Cryst., B 26, 2008 (1970)
  
- 2 - W.C. KOEHLER, E.O. WOLLAN, M.K. WILKINSON  
Phys. Rev., 118, 58 (1960)
  
- 3 - D. TREVES  
Phys. Rev., 125, 1843 (1962)
  
- 4 - E.F. BERTAUT  
Treatise of Magnetism, vol. III, Ed. Rado & Suhl, Academic Press, N.Y. (1968)
  
- 5 - R. ALEONARD, J. MARESCHAL, R. PAUTHENET, J.P. REBOUILLAT, M. ZARUBICA  
C.R. Acad. Sci., 262, 799 (1966)
  
- 6 - J. MARESCHAL  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 1685, Grenoble (1968)
  
- 7 - J. SIVARDIERE  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 1686, Grenoble (1970)
  
- 8 - J.G. DICKSON, L. KATZ, R. WARD  
J. Am. Chem. Soc., 83, 3026 (1961)
  
- 9 - F. ASKHAM, I. FRANKUCHEN, R. WARD  
J. Am. Chem. Soc., 72, 3799 (1950)
  
- 10 - S. GELLER  
J. Chem. Phys., 24, 1236 (1956)
  
- 11 - A. RUGGIERO, R. FERRO  
Gazz. Chim. Ital., 85, 892 (1955)

- 12 - D. BALZ, K. PLIETH  
Z. Electrochem., 59, 545 (1955)
- 13 - J.C. JOUBERT, D. SAMARAS, A. COLLOMB, G. LE FLEM, A. DAOUDI  
Mat. Res. Bull., 6, 341 (1971)
- 14 - D. SAMARAS, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT  
J. Solid State Chem., 7, 337 (1973)
- 15 - D. SAMARAS, G. BUISSON  
J. Crystal Growth, 32 (1976), sous presse
- 16 - D. SAMARAS, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT  
Mat. Res. Bull., 9, 693 (1974)
- 17 - D. SAMARAS, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT, E.F. BERTAUT  
J. Solid State Chem., 12, 127 (1975)
- 18 - D. SAMARAS, A. COLLOMB  
Solid State Comm., 16, 1279 (1975)
- 19 - D. SAMARAS, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT  
J. Phys. Chem. Solid, (à paraître, 1976)
- 20 - D. SAMARAS  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 12 209, Grenoble (1976)
- 21 - D. SAMARAS, R. CHEVALIER  
J. Magnetism and Magnetic Materials, (à paraître, 1976)
- 22 - J.C. JOUBERT, A. COLLOMB, D. ELMALEH, G. LE FLEM, A. DAOUDI, G. OLLIVIER  
J. Solid State Chem., 2, 343 (1970)
- 23 - G. BLASSE  
J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2683 (1965)
- 24 - A. RABENEAU, P. ECKERLIN  
Z. Anorg. Allg. Chem., 303, 103 (1968)

- 25 - M. ZANNE  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 6948, Nancy (1972)
- 26 - G. BLASSE  
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 656 (1968)
- 27 - A. COLLOMB, G. OLLIVIER, E.F. BERTAUT  
J. de Physique, (à paraître, 1976)
- 28 - R. PLUMIER, E. LEGRAND  
J. Phys. et Rad., 24, 741 (1963)
- 29 - K.G. SRIVASTAVA  
Phys. Lett., 4, 55 (1963)
- 30 - E. LEGRAND, A. VAN DEN BOSCH  
Solid State Comm., 7, 1191 (1969)
- 31 - G. DE VRIES, D.J. BREED, E.P. MAARSCHALL, A.R. MIEDEMA  
J. Appl. Phys., 39, 1207 (1968)
- 32 - R.J. BIRGENEAU, F. DE ROSA, H.J. GUGGENHEIM  
Solid State Comm., 8, 13 (1970)
- 33 - G.K. WERTHEIM, H.J. GUGGENHEIM, H.J. LEVINSTEIN, D.N.E. BUCHANAN, R.C. SHERWOOD  
Phys. Rev., 173, 614 (1968)
- 34 - V.J. FOLEN, J.J. KREBS, M. RUBENSTEIN  
Solid State Comm., 6, 865 (1968)
- 35 - M.E. LINES  
Phys. Rev., 164, 736 (1967)
- 36 - G. OLLIVIER  
Thèse 3e cycle, Grenoble (1968)
- 37 - G. OLLIVIER, G. BUISSON  
Solid State Comm., 9, 235 (1971)

- 38 - G. OLLIVIER  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 8225, Grenoble (1973)
- 39 - K. ASO, S. MIYAHARA  
J. Phys. Soc. Japan, 21, 1833 (1966)
- 40 - A. COLLOMB  
Thèse 3e cycle, Grenoble (1970)
- 41 - L.J. DE JONGH  
Congrès de Bochum (juillet 1972)
- 42 - M.E. LINES  
J. Phys. Chem. Solid, 31, 101 (1970)
- 43 - R. NATHANS, G. WILL, D.E. COX  
Proceedings of International Conference on Magnetism, Nottingham (1964)
- 44 - R.J. BIRGENEAU, H.J. GUGGEHEIM, G. SHIRANE  
Phys. Rev. Lett., 22, 720 (1969)  
Phys. Rev. 1B, 2211 (1970)
- 45 - P. PATAUD, J. SIVARDIERE  
J. de Physique, 31, 1017 (1970)
- 46 - A. KAPPATSCH, S. QUEZEL-AMBRUNAZ, J. SIVARDIERE  
J. de Physique, 31, 369 (1970)

DEUXIEME PARTIE

SYNTHESE SOUS HAUTE PRESSION DE NOUVEAUX COMPOSES DE FORMULE  $AB_2O_6$

CARACTERISATIONS



## INTRODUCTION

La deuxième partie de ce travail traite de la synthèse sous très hautes pressions (50 - 80 kbar) et de l'étude de nouveaux oxydes mixtes de métaux de transition de formule  $AB_2O_6$ .

Deux types de composés ont été abordés, correspondant à deux combinaisons différentes de valences :

-  $A^{2+}B_2^{5+}O_6$  et plus particulièrement les vanadates d'ions de transitions  $M^{2+}V_2^{5+}O_6$  ( $M^{2+} = Ni, Mg, Cu, Co, Zn$ ) sous leur forme "haute pression" ; la synthèse et la caractérisation cristallographique de ces composés à partir de mesures effectuées sur des échantillons polycristallins sont développées dans le premier chapitre.

-  $A^{6+}B_2^{3+}O_6$ , ( $UB_2O_6, MoCr_2O_6$ ), uranates ou molybdate d'ions de transition ( $B^{3+} = Fe, Cr, V, Mn$ ) dont nous reportons, dans le deuxième chapitre, la synthèse sous forme poly-ou monocristalline, ainsi que leurs caractérisations cristallographiques. Le composé  $UCr_2O_6$ , obtenu sous forme monocristalline, est étudié dans le troisième chapitre, par diffraction X et neutronique afin de préciser ses structures cristalline et magnétique.

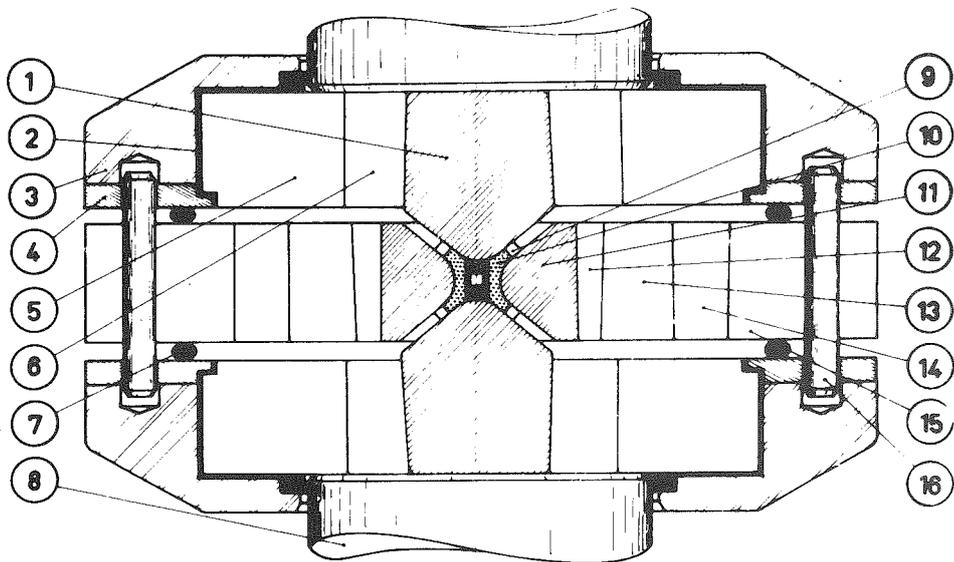
Avant de passer directement à l'exposé de l'étude de ces composés  $AB_2O_6$ , nous rappellerons brièvement l'appareillage générateur de hautes pressions que nous avons utilisé ainsi que le rôle de cette pression sur les réactions chimiques et les structures qu'elle induit.

### L'APPAREILLAGE HAUTE PRESSION

Le principe de la synthèse de matériaux à haute pression est simple : on comprime une poudre, mélange intime des constituants du composé à synthétiser, dans une enceinte à haute pression et on élève ensuite la température. Une fois

la réaction chimique effectuée, ce qui est rapide du fait du bon contact entre les constituants sous l'effet de la pression, on coupe le chauffage avant de ramener l'enceinte à la pression ordinaire. On ne s'intéresse évidemment qu'aux composés trempables, c'est-à-dire qui, bien que métastables à la pression ordinaire, peuvent y être maintenus sous la forme obtenue à haute pression.

Les enceintes utilisées sont du type "Belt" <sup>(1)</sup> de 12 ou 20 mm de diamètre (figure II-1), mises en place au Laboratoire par A. Waintal, J. Chenavas, J.J. Capponi <sup>(2)(3)(4)</sup>.



- |   |  |
|---|--|
| 1. Piston : carbure de tungstène 6 % Co | 9. Joint antiextrusion : teflon                |
| 2. Isolant : presspahn                  | 10. Cellule : pyrophyllite                     |
| 3. Coquille de maintien : alpax         | 11. Chambre : carbure de tungstène 8 % Co      |
| 4. Anneau de guidage : acier            | 12. Fourrure : acier                           |
| 5. Frette externe du piston : acier     | 13. Frette interne de la chambre : acier       |
| 6. Frette interne du piston : acier     | 14. Frette intermédiaire de la chambre : acier |
| 7. Jonc : caoutchouc                    | 15. Frette externe de la chambre : acier       |
| 8. Bloc d'appui : acier                 | 16. Tiges de guidage : acier                   |

FIGURE II-1

Belt x 20 mm ; coupe radiale

L'échantillon est situé dans un container en platine formé de deux cylindres à fond plat s'emboîtant l'un dans l'autre. Le volume de ce container

est de 35 ou 500 mm<sup>3</sup>. L'étanchéité est parfaite sous haute pression sans qu'il soit utile de souder les lèvres du cylindre. Le container est placé au centre de la cellule, un tube et deux cylindres d'alumine tendre l'isolant du four constitué par quatre lamelles de molybdène (figure II-2).

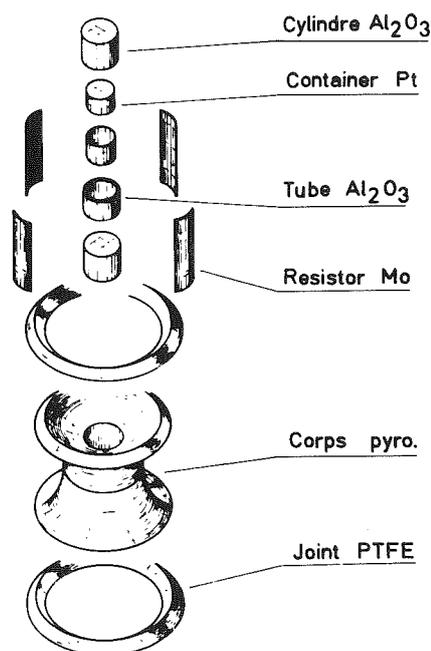


FIGURE II-2  
Cellule pour Belt x 20 mm (4)

La pression hydrostatique maximum obtenue sur l'échantillon est de 100 kbar pour la Belt x 12 mm (volume du container = 35 mm<sup>3</sup>) et de 50 kbar pour la Belt x 20 mm (volume du container = 300 mm<sup>3</sup>), les températures maxima étant de l'ordre de 1300°C.

### LE RÔLE DE LA PRESSION

Les conséquences de l'utilisation des conditions de haute pression lors de la synthèse de matériaux, outre celle qui consiste à augmenter considérablement la cinétique chimique, peuvent être décomposées en trois types :

- La pression agit directement sur la structure cristalline des composés ; elle est un paramètre supplémentaire et indispensable dans l'énergie de

cohésion du cristal. Les phases obtenues sont des "phases haute pression" qui se distinguent des phases basses pressions par une augmentation de la coordination des cations ou par un changement de l'empilement cationique ou anionique ; elles sont toujours accompagnées d'une augmentation de la densité ; c'est le cas par exemple de la phase hexagonale (basse pression) de  $\text{TMn}^{3+}\text{O}_3$  (T = Ho... Ln) qui se transforme en phase orthorhombique (haute pression) <sup>(3)</sup>. C'est aussi le cas des composés  $\text{M}^{2+}\text{V}_2^{5+}\text{O}_6$  que nous étudions dans le chapitre I.

- La pression est un moyen d'augmenter le domaine de stabilité d'un composé (maintien d'un état de valence élevé d'un cation, par exemple) ; dès lors, des domaines plus vastes de température peuvent être explorés afin de permettre la réaction chimique de se faire avant que les constituants ne se décomposent ; c'est le cas par exemple de  $\text{Co}_2^{3+}\text{O}_3$  <sup>(5)</sup>,  $\text{BaCr}^{4+}\text{O}_3$  <sup>(6)</sup>,  $\text{BaMn}^{4+}\text{O}_4$  <sup>(7)</sup>, etc... Nous utilisons cette méthode, dans le chapitre II pour la synthèse de composés tels que  $\text{U}^{6+}\text{B}_2^{3+}\text{O}_6$ .

- La haute pression permet d'étendre le champ d'action de la synthèse hydrothermale classique ; à haute pression et haute température, l'eau, utilisée comme agent de minéralisation et de cristallisation, est alors un fluide super-critique, de faible viscosité, qui devient très actif, même en faible proportion, et qui agit comme un puissant catalyseur dans la synthèse de monocristaux <sup>(4)(8)</sup>.

De nombreux autres exemples de tous types ont été donnés par Joubert et Chenavas <sup>(9)</sup>.

# CHAPITRE I

---

---

## SYNTHÈSE DE NOUVELLES PHASES "HAUTE PRESSION" DE STRUCTURE COLUMBITE

---

---

### CONTENANT DU VANADIUM PENTAVALENT (10)

---

---

#### I - INTRODUCTION

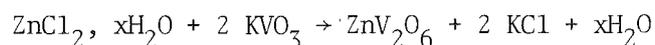
Dans les oxydes ternaires  $M_xV_yO_z$ , le vanadium pentavalent est à coordination 4, 5 ou 6 ; par analogie avec d'autres composés contenant des cations à coordination variable tels que  $B^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$  (9),  $Mo^{6+}$  (11), nous avons pensé que dans certaines conditions la haute pression pourrait augmenter la coordination des cations  $V^{5+}$ . Par exemple, dans  $CrVO_4$  et  $FeVO_4$ , à la pression ambiante, le vanadium est situé dans des tétraèdres ; l'application d'une pression de 60 kbar induit un changement de structure, le  $V^{5+}$  occupant alors les sites octaédriques de ces nouvelles phases :  $CrVO_4$  possède une structure type rutile désordonné,  $FeVO_4$  une structure type wolframite (12)(13)(14). La structure basse pression de  $Hg_2V_2O_7$  (15) contient du  $V^{5+}$  à coordination 5 ; sous des pressions de l'ordre de 30 kbar, elle se transforme en structure pyrochlore où  $V^{5+}$  est également situé dans des octaèdres (16).

A pression normale, les composés  $M^{2+}V_2^{5+}O_6$  ( $M^{2+} = Co, Zn, Mg, Cd$ ) (17) (18)(19) ont la structure de la brannérite  $ThTi_2O_6$  (20).  $CuV_2O_6$ , quant à lui, possède deux structures à pression ambiante, toutes deux d'ailleurs en relation avec la brannérite (21)(22). Dans ces composés de type brannérite, les cations  $M^{2+}$  ont une coordination octaédrique alors que le cation  $V^{5+}$  possède une coordination 5 + 1 : 5 voisins oxygène à des distances de 1,7 - 2 Å, le sixième étant à des distances de 2,4 - 2,8 Å (17,23).

## II - PRÉPARATIONS ET CARACTÉRISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES

### A - PRÉPARATION

La préparation des vanadates contenant Ni, Mg, Cu, Co, Zn, Cd, a été faite à partir des oxydes MO correspondants. Pour  $ZnV_2O_6$ , nous avons utilisé la réaction d'échange, sous haute pression, du type :



Ces produits de départ ont été placés dans une capsule de platine, pressés à haute température et ensuite trempés. Nous reportons dans le tableau II-1 les conditions expérimentales ; nous appelons  $MV_2O_6$ (I) les composés basse pression et  $MV_2O_6$ (II) les composés haute pression.

TABLEAU II-1  
Conditions expérimentales pour la préparation des composés  $MV_2O_6$   
à structure columbite

M <sup>2+</sup>	Produits de départ	Pression (kbar)	Température (°C)	Temps	Produits	Cristaux (*)	Impuretés (+)
Ni	+ NiO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	900	1	NiV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II		
Mg	+ MgO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	1000	1	MgV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II	*	+
		50	1150	1			+
Cu	+ CuO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	30	750	1	CuV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> I	*	
		50	1000	1	CuV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> I+II	*	
		50	900	1	CuV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II	*	
Co	+ CoO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	50	830	1	CoV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II		
		80	900	1	CoV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II		
Zn	+ ZnO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + ZnCl <sub>2</sub> + 2KVO <sub>3</sub>	50	1150	1	ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II	*	
		80	1200	1	ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II		+
		40	900	1	ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II	*	+
		50	900	3	ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II		
Cd	+ CdO + V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45	1030	1	ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II	*	
		50	700	1	CdV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II		CdO
		50	1000	1	CdV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> II		+

## B - CARACTÉRISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES

Les cristaux des composés  $MgV_2O_6$ (II),  $CuV_2O_6$ (II), et  $ZnV_2O_6$ (II), que nous avons obtenus à partir des mélanges d'oxydes sont de couleur noire, leur volume étant de l'ordre de  $0,8 \text{ mm}^3$ . Le cristal de  $ZnV_2O_6$ (II) obtenu par la réaction d'échange est transparent, de couleur claire.

Les paramètres cristallins de ces composés ont été déterminés à partir de clichés effectués sur une chambre de Guinier de 360 mm de circonférence fonctionnant soit à la longueur d'onde du fer ( $\lambda_{K\alpha} = 1,9373 \text{ \AA}$ ) soit à la longueur d'onde du cuivre ( $\lambda_{K\alpha} = 1,54051 \text{ \AA}$ ). L'utilisation de KCl comme étalon interne nous a permis de déterminer précisément les paramètres de maille (tableau II-5). La variation du volume en fonction du rayon ionique de  $M^{2+}$  est représentée sur la figure II-3.

TABLEAU II-2

Diffractogramme de  $CdV_2O_6$ (II)  
de type columbite (orthorhombique)

<i>h k l</i>	<i>I</i> <sup>a</sup>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>
2 0 0	M	7.16	7.06
3 1 0	M	3.63	3.63
1 1 1	St	3.62	3.605
4 0 0	W	3.54	3.538
3 1 1	V. St.	2.932	2.925
0 2 0	M	2.847	2.849
2 2 0	W	2.644	2.643
0 2 1	M	2.467	2.468
0 0 2			2.466
6 0 0	W	2.36	2.358
2 2 1	W	2.33	2.330
2 0 2			2.329
4 2 0	W	2.215	2.219
3 2 1	M	2.183	2.186
3 0 2			2.185
3 1 2	W	2.037	2.040
4 2 1	W	2.02	2.024
4 0 2			2.024
0 2 2	St	1.865	1.865
6 2 0	M	1.818	1.817
2 2 2	W	1.804	1.803

a) W = faible ; M = moyenne ;  
St = Forte; V.St. = très forte.

TABLEAU II-3

Diffractogramme de  $ZnV_2O_6$ (II)  
de type columbite (orthorhombique)

<i>h k l</i>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>cal</sub>
2 0 0	2	6.783	6.789
3 1 0	45	3.518	3.517
1 1 1			3.526
3 1 1	100	2.842	2.842
0 2 0	35	2.795	2.794
0 2 1	30	2.417	2.418
0 0 2	35	2.412	2.412
6 0 0	10	2.262	2.263
5 1 1	5	2.179	2.179
3 2 1	35	2.131	2.132
3 0 2			2.128
3 1 2	15	1.989	1.989
0 2 2	25	1.826	1.826
6 2 0	15	1.759	1.758
1 3 1	25	1.723	1.723
3 3 0			1.722
6 0 2	50	1.651	1.650
6 2 1			1.652
3 3 1	10	1.622	1.622
3 1 3	30	1.462	1.462
5 3 1			1.463
6 2 2	10	1.420	1.421
3 3 2	25	1.402	1.401
9 1 1	35	1.394	1.394
0 2 3			1.393
5 1 3	10	1.342	1.343
0 4 1			1.342
7 3 0			1.343
6 4 1	5	1.155	1.154
7 2 3	5	1.132	1.131

Les clichés de  $\text{NiV}_2\text{O}_6$ ,  $\text{MgV}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CoV}_2\text{O}_6$ ,  $\text{ZnV}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CdV}_2\text{O}_6$  ont été indexés dans le système orthorhombique ( $a \# 4,8 \text{ \AA}$ ,  $b \# 5,6 \text{ \AA}$ ,  $c \# 13,6 \text{ \AA}$ ) ; le nombre d'unités de formule par maille est  $Z = 4$ . La grandeur des paramètres de maille ainsi que les valeurs relatives des intensités nous permettent de conclure que la structure de ces composés est de type columbite (groupe d'espace Pbcn) sur-structure de  $\alpha\text{-PbO}_2$ . A titre d'exemple, nous reportons dans les tableaux II-2 et II-3 les indexations des composés  $\text{CdV}_2\text{O}_6(\text{II})$  et  $\text{ZnV}_2\text{O}_6(\text{II})$ .

Le diffractogramme de poudre de  $\text{CuV}_2\text{O}_6(\text{II})$  (tableau II-4) met en évidence le dédoublement de la plupart des raies imposées par la structure columbite ; cet abaissement de symétrie n'est pas surprenant du fait de la présence dans ce composé d'un ion Jahn-Teller tel que  $\text{Cu}^{2+}$ .

TABLEAU II-4  
Diffractogramme de  $\text{CuV}_2\text{O}_6(\text{II})$  ; monoclinique

$hkl$	$I_{\text{obs}}$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$	$hkl$	$I_{\text{obs}}$	$d_{\text{obs}}$	$d_{\text{cal}}$
0 2 0	2	6.732	6.741	0 4 3	75	1.644	1.644
0 3 1	75	3.517	3.517	2 6 0			1.644
1 1 1			3.511	-1 3 3			1.643
-1 2 1	2	3.241	3.244	1 6 2			1.646
-1 3 1	90	2.857	2.857	-3 2 1	2	1.514	1.513
1 3 1	100	2.826	2.827	3 3 0			1.513
0 0 2			2.825	-1 7 2			1.515
-1 0 2	40	2.455	2.457	-3 3 1	25	1.468	1.468
-1 1 2	30	2.417	2.417	3 3 1	35	1.456	1.456
1 0 2			2.419	-2 7 1			1.458
2 0 0	40	2.411	2.411	0 8 2	2	1.446	1.447
-1 2 2	10	2.309	2.308	0 9 1			1.448
0 6 0	15	2.246	2.247	-2 6 2	2	1.427	1.428
2 1 1	5	2.176	2.175	-2 3 3	10	1.421	1.420
-1 5 1			2.179	0 0 4	10	1.413	1.412
-1 3 2	20	2.156	2.155	2 6 2			1.413
1 3 2	40	2.129	2.130	-3 4 1			1.410
2 3 0	35	2.125	2.125	2 3 3	30	1.398	1.398
-2 3 1	25	1.999	1.999	3 4 1			1.400
2 3 1	25	1.978	1.978	-3 1 2			1.400
-2 0 2	5	1.849	1.850	-1 6 3	15	1.388	1.388
2 4 1			1.844	-1 9 1			1.388
2 5 0	2	1.797	1.797	-1 8 2			1.389
1 5 2			1.800	3 0 2	30	1.386	1.386
0 6 2	15	1.758	1.758	1 9 1			1.385
2 2 2			1.755	0 1 0 0	5	1.348	1.348
0 3 3	35	1.737	1.737	0 3 4			1.347
-1 6 2	35	1.658	1.658				

Bien que ne possédant pas de monocristaux de suffisamment bonne qualité, il a été possible, en utilisant les réflexions les plus fortes d'un cristal maclé, de préciser la maille ainsi que le groupe d'espace. L'absence des réflexions  $h0l$  ( $l \neq 2n$ ),  $0k0$  ( $k \neq 2n$ ),  $00l$  ( $l \neq 2n$ ) conduit au groupe d'espace  $P2_1/c$  ; les paramètres de réseau obtenus, sont :  $a = 4,824(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 13,483(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 5,652(1) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91,02(2)^\circ$ , leurs relations avec la maille columbite (orthorhombique) étant :

$$\begin{aligned} a_{\text{mono}} &= c_{\text{ortho}} \\ b_{\text{mono}} &= a_{\text{ortho}} \\ c_{\text{mono}} &= b_{\text{ortho}} \end{aligned}$$

La variation relative de volume lorsque l'on passe de la phase monoclinique columbite (haute pression) à la phase triclinique (basse pression) est de 7,5 %.

TABLEAU II-5

Paramètres de maille des vanadates obtenus, de structure type columbite

Composés	$(r_{M^{2+}})^3$ (a)	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta$	$\frac{V_C}{4}(\text{\AA}^3)$ (b)	$\frac{V_B - V_C}{V_B}(\%)$ (c)
NiV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (II)	0,33	13,338(5)	5,544(2)	4,845(2)		89,6	
MgV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (II)	0,37	13,560(3)	5,571(7)	4,860(6)		91,8	10,0
CoV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (II)	0,41	13,501(9)	5,556(3)	4,825(8)		90,5	7,2
ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (II)	0,42	13,579(2)	5,589(1)	4,824(1)		91,5	8,2
CdV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (II)	0,86	14,16(1)	5,704(5)	4,936(3)		99,7	7,7
CuV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (II)	0,39	4,824(1)	13,483(2)	5,652(1)	91,02(2)	91,7	7,5

(a)  $(r_M)^3$  = cube du rayon ionique des cations  $M^{2+}$ .

(b)  $\frac{V_C}{4}$  = volume des phases columbites, ramené à une unité de formule.

(c)  $V_B$  = volume de la maille dans la phase brannérite ;

$V_C$  = volume de la maille dans la phase columbite.

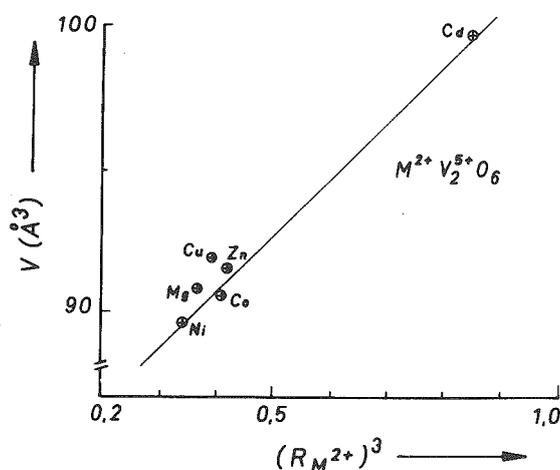


FIGURE II-3

Volume des composés  $M^{2+}V_2O_6$  (II), ramené à une unité de formule,  
en fonction de  $(r_{M^{2+}})^3$

### III - DISCUSSION

La structure brannérite (groupe d'espace  $C2/m$ ) est caractérisée par un empilement d'oxygènes de type cubique compact déformé. Dans les phases de type brannérite  $MV_2O_6$  (I), les cations  $M^{2+}$  possèdent une coordination octaédrique relativement régulière alors que les cations  $V^{5+}$  sont situés dans des octaèdres irréguliers. Ces octaèdres  $VO_6$  forment des couches infinies parallèles aux plans (001) ; sur la figure II-4, nous montrons une vue en perspective d'une de ces couches <sup>(20)</sup>. Chaque octaèdre met en commun une arête avec trois octaèdres voisins ; nous avons indiqué en traits gras une chaîne d'octaèdres en zig-zag du type de celle rencontrée dans la structure  $\alpha$ - $PbO_2$ . Entre ces couches  $VO_6$ , les octaèdres  $MO_6$  forment des chaînes infinies, de type rutile (figure II-5a), le long de l'axe  $\vec{b}$  ; contrairement au rutile, ces chaînes ne sont pas reliées entre elles. La transition brannérite  $\rightarrow$  columbite entraîne, pour l'empilement des oxygènes, le passage du type cubique compact au type hexagonal compact, et le changement des chaînes  $MO_6$  de type rutile en type  $\alpha$ - $PbO_2$ . Les variations de volume accompagnant les transitions brannérite - columbite sont de l'ordre de 8 % (tableau II-5).

Le domaine de stabilité de la structure columbite ( $A^{2+}B_2^{5+}O_6$ ) est mis en évidence sur la figure II-6 ; pareillement aux cas des structures rutile <sup>(24)</sup>, pérovskite <sup>(25)</sup>, pyrochlore <sup>(26)</sup>, nous constatons que l'utilisation de la pres-

sion étend considérablement ce domaine de stabilité.

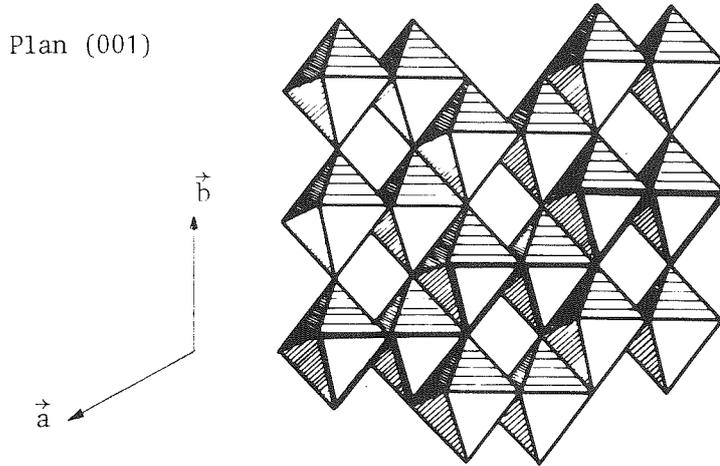


FIGURE II-4

Une couche d'octaèdres  $VO_6$  dans la structure brannerite ;  
les octaèdres en traits gras s'enchaînent comme dans la columbite (figure II-5b)

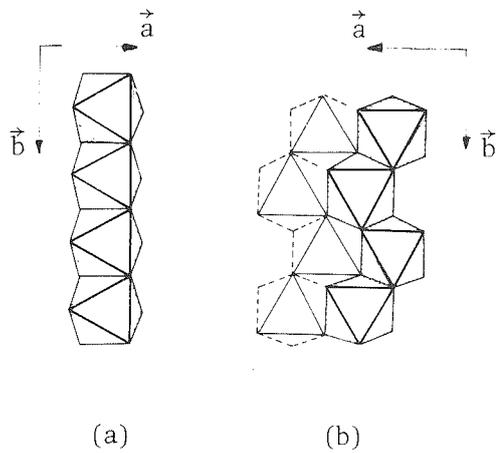


FIGURE II-5

Enchaînement d'octaèdres dans les structures  
(a) rutile ; (b) columbite

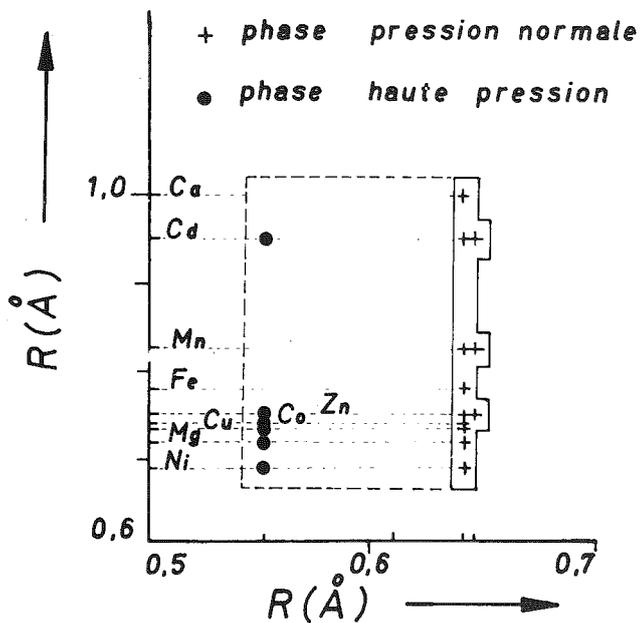


FIGURE II-6

Domaine de stabilité des structures columbites ( $A^{2+}B_2^{5+}O_6$ )

## CHAPITRE II

### SYNTHÈSE DE QUELQUES OXYDES MIXTES DE TYPE $A^{6+}B_2^{3+}O_6$

### EN MILIEU HYDROTHERMAL SOUS TRÈS HAUTE PRESSION (27)

Nous avons signalé dans l'introduction que la pression est un moyen très utile pour obtenir des phases stables à la pression ordinaire mais qui seraient difficiles à préparer par simple calcination, du fait de la faible stabilité thermique de l'un des constituants de départ. C'est le cas, par exemple, des uranates de formule  $U^{6+}B_2^{3+}O_6$  qui se forment difficilement à la pression ambiante par suite de la réduction de l'oxyde d'uranium  $UO_3$  dès  $300^\circ C$ .

De plus, à haute pression, il est souvent beaucoup plus facile d'obtenir des monocristaux que par les méthodes classiques : ceci semble dû à la présence de traces d'eau jouant, dans ces conditions, le rôle d'un très bon minéralisant.

Dans ce chapitre, nous rapportons les conditions de préparation de monocristaux de  $UCr_2O_6$  ainsi que la synthèse et la caractérisation de trois nouveaux composés de formule  $UFe_2O_6$ ,  $UMn_2O_6$ ,  $MoCr_2O_6$ .

#### I - MODE OPÉRATOIRE

Pour maintenir la valence  $6+$  de l'ion uranium dans les conditions expérimentales ( $40 \text{ kbar}$ ,  $600^\circ C$ ), il est nécessaire de maintenir une pression d'oxygène, ce qui est réalisé soit en ajoutant du chlorate de potassium dans la proportion de  $1/10$  du mélange stoechiométrique ( $UO_3 + Cr_2O_3$  par exemple),

soit en ajoutant quelques gouttes d'acide nitrique à 63 %.

Dans le tableau II-6, nous indiquons les phases de départ, les conditions expérimentales, ainsi que les composés obtenus, identifiés par diffraction X à l'aide d'une chambre de Guinier.

TABLEAU II-6

Phases de départ	Température (°C)	Pression (kbar)	Oxydant	Phases obtenues
$\text{UO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	600	30	$\text{KClO}_3$	$\text{UCr}_2\text{O}_6$
$\text{UO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	600	30	$\text{KClO}_3$	$\text{U}_3\text{FeO}_{10} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{UO}_2$
$\text{UO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	800	40	$\text{NO}_3\text{H}$	$\text{UFe}_2\text{O}_6 + \text{(a)}$
$\text{UO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	800	50	$\text{KClO}_3$	$\text{UMn}_2\text{O}_6$
$\text{MoO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	900	50		$\text{MoCr}_2\text{O}_6$
$\text{MoO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	900	50		$\text{MoFeO}_4 \text{ (b)} + \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{MoO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	900	50	$\text{NO}_3\text{H}$	$\text{MoFeO}_4 \text{ (b)} + \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{MoO}_3 + \text{Mn}_2\text{O}_3$	900	50		$\text{MoMnO}_4 \text{ (b)} + \text{MnO}_2$

(a) Impuretés en très faible quantité.

(b) Phase haute pression des composés cités (28) (29).

## II - SYNTHÈSE DE MONOCRISTAUX DE $\text{UCr}_2\text{O}_6$

La technique utilisée est la suivante : on introduit quelques gouttes d'eau, en même temps que le mélange d'oxydes et de  $\text{KClO}_3$ , dans le container que l'on porte, pendant une heure, à  $600^\circ\text{C}$  sous 40 kbar ; en gardant la pression constante, on fait décroître la température de  $50^\circ\text{C}$  en une heure puis on coupe le courant de chauffage et on ramène lentement la pression à sa valeur normale.

La préparation de cristaux de  $\text{UCr}_2\text{O}_6$  est reproductible. Ces cristaux ont la face pinacoïdale (001) bien développée, en combinaison avec des faces de la pyramide hexagonale (101) (photo II-1).

Un cristal non maclé de  $1 \text{ mm}^3$  a été analysé par diffraction neutronique, ce qui nous a permis de préciser le groupe d'espace  $\text{P}\bar{3}1\text{m}$  et d'affiner les

paramètres structuraux <sup>(30)</sup> (cf. chapitre II suivant).

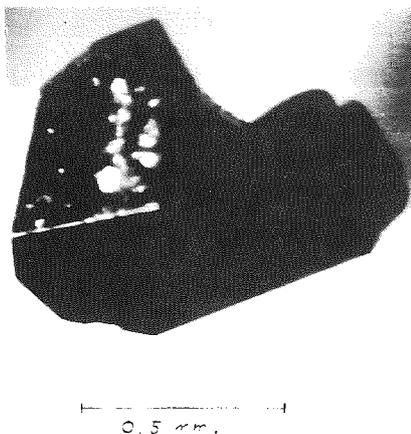


PHOTO II-1

Monocrystal de  $UCr_2O_6$  obtenu sous très haute pression (40 kbar)

### III - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE $UFe_2O_6$ , $UMn_2O_6$ , $MoCr_2O_6$

#### A - $UFe_2O_6$

La synthèse de  $UFe_2O_6$  (cf. tableau II-6) a été réalisée en milieu nitrique. Ce composé, contrairement à  $URh_2O_6$  de structure trirutile <sup>(31)</sup>, est isotype de  $UV_2O_6$  <sup>(32)</sup> et de  $UCr_2O_6$ , de structure  $PbSb_2O_6$  <sup>(30)</sup> <sup>(33)</sup>. Dans le tableau II-7, nous indiquons les valeurs des paramètres de maille ainsi que les distances inter-réticulaires.

TABLEAU II-7

Diagramme de poudre de  $UFe_2O_6$  ; maille hexagonale

$a = 5,040 \pm 0,001 \text{ \AA}$  ;  $c = 4,692 \pm 0,001 \text{ \AA}$

h k l	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	h k l	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>
0 0 1	f	4,69	4,69	2 0 1	F	1,978	1,978
1 0 0	F	4,369	4,361	1 1 2	F	1,715	1,716
1 0 1	T.F	3,197	3,192	2 1 0	M	1,648	1,649
1 1 0	F	2,519	2,520	2 0 2	M	1,597	1,596
0 0 2	f	2,345	2,345	2 1 1	M	1,555	1,555
1 1 1	M	2,218	2,219	1 0 3	M	1,472	1,474
2 0 0	M	2,181	2,181	3 0 0	M	1,454	1,453
1 0 2	M	2,067	2,065				

B -  $UMn_2O_6$

Lors de la synthèse de  $UMn_2O_6$ , des cristaux ( $V \approx 0,5 \text{ mm}^3$ ) ont été obtenus, mais maclés pour la plupart. Les clichés de diffraction X sur poudre présentent des analogies avec celui de  $UCr_2O_6$  (ou  $UFe_2O_6$ ), cependant la plupart des raies sont dédoublées. La déformation du réseau cristallin est probablement dû à l'effet Jahn-Teller de l'ion  $Mn^{3+}$ . Toutes les raies peuvent être indexées en choisissant une maille monoclinique (tableau II-8) ; cette maille est obtenue par une légère déformation de la maille orthohexagonale déduite de celle de  $UCr_2O_6$ .

Un monocristal, orienté selon l'axe  $\vec{c}$  a été étudié au moyen d'une chambre de précession ; l'abaissement de la symétrie par rapport au groupe trigonal  $P\bar{3}1m$  a pu être décelé ; les groupes d'espace possibles sont :  $C2/m$ ,  $C_2$  ou  $Cm$ .

TABLEAU II-8

Diagramme de poudre de  $UMn_2O_6$  ; maille monoclinique

$$a = 5,018 \pm 0,002 \text{ \AA} \# a_{\text{hex.}}$$

$$b = 8,653 \pm 0,004 \text{ \AA} \# a_{\text{hex.}} \cdot \sqrt{3}$$

$$c = 4,785 \pm 0,002 \text{ \AA} \# c_{\text{hex.}}$$

$$\beta = 90,360 \pm 0,003^\circ$$

h k l	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	h k l	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>
0 0 1	f	4,74	4,72	1 1 $\bar{2}$	m	2,082	2,080
1 1 0	F	4,34	4,34	0 2 2	}	m	2,070 {
0 2 0	f	4,3	4,32	1 1 2			
1 1 $\bar{1}$	F	3,21	3,21	2 2 $\bar{1}$	F	1,976	1,976
0 2 1	}	F	3,19 {	2 2 1	}	m	1,966 {
1 1 1				0 4 1			
2 0 0	F	2,508	2,509	2 0 $\bar{2}$	F	1,724	1,725
1 3 0	f	2,500	2,500	1 3 $\bar{2}$	m	1,718	1,720
0 0 2	f	2,364	2,362	2 0 2	}	f	1,712 {
2 0 $\bar{1}$	}	m	2,216 {	1 3 2			
1 3 $\bar{1}$				2,213			
2 0 1	t.f	2,208	2,210	3 1 0	m	1,640	1,642
1 3 1	t.f	2,204	2,207	2 4 0	}	m	1,638 {
2 2 0	F	2,171	2,170	1 5 0			
0 4 0	F	2,166	2,163	2 2 $\bar{2}$	f	1,601	1,602
				0 4 2	}	f	1,594 {
				2 2 2			

C - MoCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Seul le molybdate de chrome a pu être synthétisé par la méthode précédemment décrite ; les techniques de préparation de MoFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> et MoMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> se sont soldées par un échec dû à une réduction de l'ion trivalent, et ce, même en présence d'oxydant (cf. tableau II-6).

MoCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> est isotype d'un trirutile ; les paramètres cristallins et les distances inter-réticulaires sont répertoriées dans le tableau II-9.

TABLEAU II-9

Diagramme de poudre de MoCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ; maille quadratique  
 $a = 4,594 \pm 0,001 \text{ \AA}$  ;  $c = 8,844 \pm 0,001 \text{ \AA}$

h k l	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	h k l	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>
0 0 2	f	4,420	4,420	1 1 3	M	2,183	2,182
1 0 1	M	4,087	4,076	2 0 2	} M	2,037	2,036
1 1 0	F	3,250	3,246	2 1 1		2,003	1,998
1 1 2	M	2,618	2,616	1 1 4	f	1,825	1,827
1 0 3	F	2,482	2,480	2 1 8	F	1,684	1,684
2 0 0	M	2,294	2,294	2 2 0	F	1,622	1,622

IV - CONCLUSION

Les composés UCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, UFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, UMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, MoCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub> ne semblent pas être des phases haute pression ; en effet ils peuvent être recuits longuement à 700°C sans se décomposer. De plus, les volumes moléculaires des uranates connus (UCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, UFe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, UMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, UV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, URh<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) varient linéairement en fonction du cube du rayon ionique de l'ion trivalent (figure II-7) qu'ils aient été ou non synthétisés à haute pression.

Dans ces exemples, l'emploi des hautes pressions a permis ou a grandement facilité la réaction d'oxydes instables.

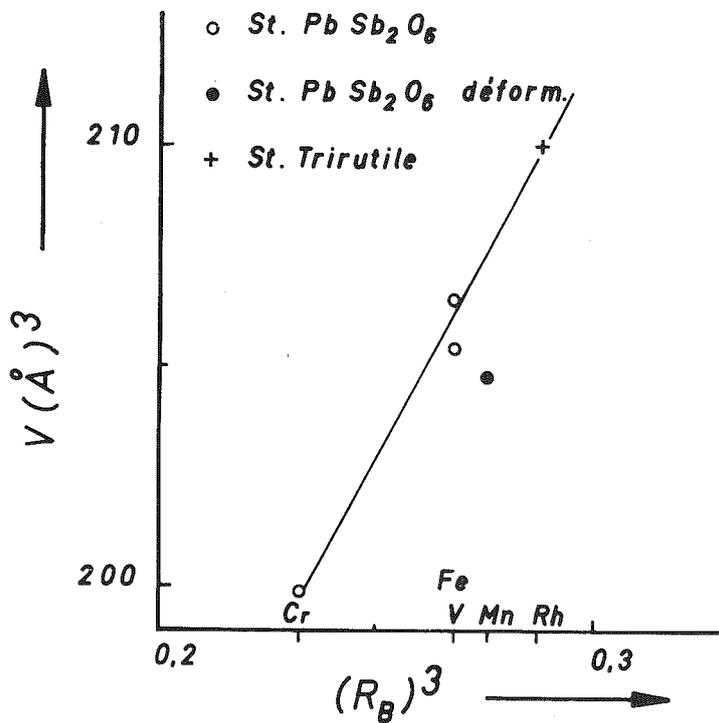


FIGURE II-7

Volume des composés  $U^{6+} B_2^{3+} O_6$  en fonction du cube du rayon ionique de  $B^{3+}$

## CHAPITRE III

### STRUCTURES CRISTALLINE ET MAGNÉTIQUE DE $\text{UCr}_2\text{O}_6$ (30)

La structure cristalline de  $\text{UCr}_2\text{O}_6$  a été déterminée pour la première fois par Hoekstra et Siegel <sup>(33)</sup> à partir d'un échantillon polycristallin ; de ce fait, elle manque de précision d'autant plus que le groupe spatial  $P\bar{3}1m$  proposé par les auteurs est l'un des groupes qui ne permettent pas une bonne résolution de structure à l'aide d'un cliché de poudre ( $I(hk1) \neq I(hk\bar{1})$ ). En effet, le groupe non centrosymétrique  $P312$  est également probable ; c'est d'ailleurs celui qui a été retenu pour décrire la structure type  $\text{PbSb}_2\text{O}_6$  <sup>(34)</sup>. Il nous a donc paru intéressant, possédant un monocristal, de déterminer avec précision le groupe d'espace de ce composé.

#### I - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

##### A - ÉTUDE PAR DIFFRACTION X

L'échantillon utilisé est un monocristal taillé sous forme de sphère de rayon 0,008 cm, afin de pouvoir appliquer une correction d'absorption isotrope.

Les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles Hilger et Watts, selon une méthode de mesure mise au point par Bassi <sup>(35)</sup>. 370 réflexions non équivalentes ont été mesurées à la longueur d'onde  $\text{MoK}\alpha$ , à des angles de Bragg compris entre  $\theta = 5^\circ$  et  $\theta = 40^\circ$ .

La valeur utilisée du coefficient d'absorption linéaire,  $\mu = 558 \text{ cm}^{-1}$  a été calculée à partir d'une valeur de  $\mu/\rho = 125 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour l'uranium, déter-

minée expérimentalement par Roof <sup>(36)</sup> et de  $\mu/\rho = 32 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le chrome <sup>(37)</sup>. Les facteurs de structure ont été obtenus à partir des intensités corrigées par application des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'affinement de la structure a été conduit avec le programme de moindre carré écrit par Prewitt. Les tables des facteurs de diffusion sont celles des atomes neutres, données par Doyle et Turner <sup>(38)</sup>. Les coefficients réels et imaginaires de dispersion anormale sont ceux de Cromer et Libermann <sup>(39)</sup>. Chaque réflexion est pondérée de  $w = \frac{1}{\sigma^2}$ , avec :

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

où p est le poids statistique de la mesure et  $\alpha$  un paramètre empirique ( $\alpha = 0,05$ ).

Il a été fait un premier affinement des deux paramètres de position de l'oxygène et des huit paramètres thermiques, en partant des positions atomiques suivantes dans le groupe spatial centrosymétrique  $P\bar{3}1m$  :

U	en	1a	: 0 0 0
Cr	en	2d	: $\frac{1}{3} \frac{2}{2} \frac{1}{2}$ , $\frac{2}{2} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$
O	en	6k	: $x \ 0 \ z$ , $0 \ x \ z$ , $\bar{x} \ \bar{x} \ z$ , $\bar{x} \ 0 \ \bar{z}$ , $0 \ \bar{x} \ \bar{z}$ , $x \ x \ \bar{z}$

Les valeurs de départ des paramètres de position x et z sont celles de Hoekstra <sup>(33)</sup> ( $x = 0,33$ ,  $z = 0,27$ ). Après trois cycles d'affinement, les facteurs de véracité R et wR sont respectivement égaux à 3,3 % et 4,5 % ; les valeurs des paramètres thermiques et de position sont données dans le tableau II-10a.

Un deuxième affinement a été effectué dans le groupe non centrosymétrique  $P312$ , également possible, en plaçant les atomes dans les positions suivantes :

U	en	1a	: 0 0 0
Cr(1)	en	1d	: $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$
Cr(2)	en	1f	: $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$
O	en	6l	: $x \ y \ z$ , $\bar{y} \ x-y \ z$ , $y-x \ \bar{x} \ z$ , $\bar{y} \ \bar{x} \ \bar{z}$ , $x \ x-y \ \bar{z}$ , $y-x \ y \ \bar{z}$ ,

En partant des valeurs déterminées précédemment pour x et z et d'une valeur non nulle pour y ( $y = 0,1$ ), on retrouve après trois cycles d'affinement ces mêmes valeurs pour x et z et une valeur de y proche de zéro ( $y = 0,004(3)$ ).

## B - CONFIRMATION PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

La précision des résultats obtenus à l'aide de la diffraction des rayons X est nécessairement limitée par la valeur élevée du facteur de diffusion de l'uranium devant celui de l'oxygène. Nous avons donc affiné à nouveau la structure à partir des mesures d'intensités obtenues par diffraction neutronique, ceci dans le but de préciser la position des anions, et aussi de confirmer l'existence du centre de symétrie.

L'échantillon est un cristal de forme parallélépipédique de dimensions :  $1 \times 0,8 \times 0,5 \text{ mm}^3$  (photo II-1). Les intensités ont été mesurées sur un diffractomètre automatique quatre cercles de l'Institut Laue - Langevin à Grenoble. Ce diffractomètre est positionné sur les guides de neutrons donnant une divergence de faisceau de dix minutes d'angle. Le flux de neutrons thermiques sur l'échantillon est  $\Phi = 2.10^6$  neutrons /  $\text{cm}^2$  / s à la longueur d'onde  $\lambda = 1,454(2) \text{ \AA}$  obtenue par réflexion sur le plan (111) d'un monochromateur de cuivre.

397 réflexions ont été mesurées dans une plage  $2\theta < 110^\circ$ . La position des pics de diffraction est déterminée en recherchant le minimum de  $\sigma(I)/I$  <sup>(40)</sup> (I représente l'intensité du pic de diffraction,  $\sigma(I)$  l'écart standard de cette intensité). Le balayage en  $\omega$  se fait dans une plage de  $1,02^\circ$  par pas de  $0,03^\circ$  pour  $2\theta < 90^\circ$  et dans une plage de  $1,36^\circ$  par pas de  $0,04^\circ$  pour  $90^\circ < 2\theta < 110^\circ$ .

Nous avons moyenné les intensités des pics (hkl) équivalents et corrigé ces valeurs du facteur de Lorentz sans effectuer de correction d'absorption. Chaque réflexion est pondérée de  $w = 1/\sigma^2$  avec :

$$\sigma^2 = \overline{F^2}(\text{hkl}) = \frac{\sum_{i=1}^n \overline{F}^2(\text{hkl}) - F_i^2(\text{hkl})}{n(n-1)}$$

où  $\overline{F}(\text{hkl})$  est la moyenne des facteurs de structure des n réflexions (hkl) équivalentes.

L'affinement des deux paramètres de position de l'oxygène et des huit paramètres thermiques a été conduit dans le groupe spatial  $P\bar{3}1m$  en prenant pour longueur de Fermi les valeurs suivantes <sup>(41)</sup> :

$$\begin{aligned} b(\text{U}) &= 0,859.10^{-12} \text{ cm} \\ b(\text{Cr}) &= 0,353.10^{-12} \text{ cm} \\ b(\text{O}) &= 0,58.10^{-12} \text{ cm} \end{aligned}$$

Les résultats, consignés dans le tableau II-10b, confirment les valeurs déterminées par diffraction des rayons X, les facteurs de véracité R et wR prenant respectivement les valeurs 2,9 % et 4,2 %.

TABLEAU II-10  
Paramètres de position et paramètres thermiques du composé UCr<sub>2</sub>O<sub>6</sub>  
groupe d'espace G = P $\bar{3}$ 1m

a) Diffraction des rayons X

	U	Cr	O
x	0	1/3	0,341(1)
y	0	2/3	0
z	0	1/2	0,2664(8)
$\beta_{11}^*$	0,0035(2)	0,0051(5)	0,009(1)
$\beta_{22}$	0,0035	0,0051	0,008(1)
$\beta_{33}$	0,0021(1)	0,0042(4)	0,008(1)
$\beta_{12}$	0,0017	0,0025	0,004
$\beta_{13}$	0	0	- 0,003(1)
$\beta_{23}$	0	0	0

b) Diffraction neutronique

	U	Cr	O
x	0	1/3	0,3405(3)
y	0	2/3	0
z	0	1/2	0,2647(2)
$\beta_{11}^*$	0,0028(9)	0,003(2)	0,006(1)
$\beta_{22}$	0,0028	0,003	0,005(1)
$\beta_{33}$	0,0025(9)	0,002(1)	0,006(1)
$\beta_{12}$	0,0012	0,0015	0,0025
$\beta_{13}$	0	0	- 0,0012(3)
$\beta_{23}$	0	0	0

(\*) La symétrie impose :  $\beta_{22} = \beta_{11}$  ;  $\beta_{12} = \beta_{11} / 2$  ;  $\beta_{23} = \beta_{13} = 0$  pour U et Cr  
 $\beta_{12} = \beta_{22} / 2$  ;  $\beta_{23} = 0$  pour O

La tentative d'affinement dans le groupe d'espace non centrosymétrique P312 se solde, comme précédemment, par une convergence du paramètre de position y de l'oxygène vers la valeur zéro ( $y = 0,008(6)$ ). Ces résultats ont d'ailleurs été confirmés par un test négatif de piézo-électricité. Dans le tableau II-11, nous comparons les facteurs de structures calculés et observés par diffraction neutronique.

TABLEAU II-11  
 Comparaison des facteurs de structures calculés et observés  
 par diffraction neutronique pour le composé  $UCr_2O_6$

h k l	F <sub>obs.</sub>	F <sub>cal.</sub>	h k l	F <sub>obs.</sub>	F <sub>cal.</sub>
0 1 0	0,5826	0,6651	1 2 2	0,7434	0,7585
-1 2 0	0,2014	0,1092	2 2 2	22,0275	25,5350
0 2 0	1,6945	1,8321	-1 3 2	0,8785	0,8825
-1 3 0	1,1344	1,0796	0 3 2	11,1695	10,9252
0 3 0	105,4707	92,1953	1 3 2	1,9971	1,9580
-2 4 0	0,2689	0,0471	2 3 2	0,3416	0,1572
-1 4 0	0,3827	0,2955	-2 4 2	53,5732	50,1599
-2 5 0	2,3110	2,3461	-1 4 2	1,7285	1,7587
-1 5 0	0,2915	0,0159	0 4 2	2,2374	2,3409
0 0 1	0,3127	0,1253	0 0 3	4,1509	4,3451
0 1 1	5,8628	5,7625	0 1 3	5,4043	5,4336
1 1 1	29,4507	27,5903	1 1 3	22,4537	22,8040
-1 2 1	44,1584	41,6546	-1 2 3	36,8595	36,1506
0 2 1	5,6682	5,5633	0 2 3	5,7372	5,6273
1 2 1	7,9128	7,7727	1 2 3	3,4868	3,6015
2 2 1	38,2503	37,3792	2 2 3	32,6436	32,1462
-1 3 1	3,7832	3,6532	-1 3 3	7,3878	7,5006
1 3 1	3,3415	3,4169	0 3 3	3,7978	3,9791
2 3 1	3,5025	3,6009	1 3 3	7,3783	7,1946
-2 4 1	26,2830	24,4598	-2 4 3	20,3153	20,4152
-1 4 1	7,6848	7,8834	-1 4 3	3,3055	3,1073
0 4 1	5,1070	5,3624	0 0 4	78,9826	79,4968
1 4 1	20,1197	21,6059	0 1 4	0,9079	0,6137
-2 5 1	6,7497	6,7611	1 1 4	3,6177	3,5037
-1 5 1	31,0023	33,4606	-1 2 4	4,0961	4,1549
0 0 2	12,2282	12,9388	0 2 4	2,0105	1,6330
0 1 2	1,3164	1,3279	1 2 4	1,2236	1,1122
1 1 2	56,8264	54,8121	-1 3 4	0,9347	0,8520
-1 2 2	29,0754	27,7706	0 3 4	70,2401	72,3033
0 2 2	0,3763	0,3736	0 0 5	6,5405	5,9584
			0 1 5	4,8471	5,2898

C - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

Cette structure peut donc être décrite dans le groupe spatial centrosymétrique  $P\bar{3}1m$  ( $D_{3d}^1$ ). Les cations  $U^{6+}$  et  $Cr^{3+}$  étant en positions spéciales, nous retiendrons, pour l'anion  $O^{2-}$ , les paramètres de position déterminés à partir des données de diffraction neutronique (tableau II-10b). Les distances interatomiques et les angles dans les octaèdres de coordination de  $U^{6+}$  et  $Cr^{3+}$  sont consignés dans le tableau II-12. Les distances cation-oxygène déterminées sont en excellent accord avec celles habituellement admises pour les ions  $U^{6+}$  et  $Cr^{3+}$  :

$$U^{6+} - O^{2-} = 2,09 \text{ \AA} \quad (42)$$

$$Cr^{3+} - O^{2-} = 1,975 \text{ \AA} \quad (43)$$

TABLEAU II-12

Distances interatomiques (Å) et angles (°) déterminés  
par diffractions X et neutronique dans  $UCr_2O_6$

Octaèdre de U (\*)

	<u>Rayons X</u>	<u>Neutrons</u>
U-O x6	2,101(5)	2,094(1)
$O_I - O_{III}$ x6	2,994(6)	2,980(2)
$O_I - O_{II}$ x6	2,948(6)	2,943(2)
$O_I - U - O_{II}$ x6	89°1(1)	89°28(3)
$O_I - U - O_{III}$ x6	90°8(1)	90°71(3)

Octaèdre de Cr (\*)

Cr-O x6	1,967(3)	1,9726(8)
$O_I - O_{IV}$ x6	2,848(6)	2,850(2)
$O_I - O_V$ x3	2,750(8)	2,760(2)
$O_V - O_{VI}$ x3	2,679(6)	2,695(2)
$O_I - Cr - O_{IV}$ x6	92°7(2)	92°52(4)
$O_I - Cr - O_V$ x3	88°7(2)	88°79(4)
$O_I - Cr - O_V$ x3	85°8(2)	86°17(4)

(\*) La numérotation des oxygènes correspond à celle de la figure II-8

Sur la figure II-8 qui est une projection de la maille sur le plan (001), nous avons mis en évidence les différentes distances cation-anion et anion-anion dans les octaèdres centrés respectivement sur les ions  $U^{6+}$  et  $Cr^{3+}$ . L'octaèdre ( $UO_6$ ) n'est pas parfaitement régulier, il est étiré selon la direction c, tandis que l'octaèdre ( $CrO_6$ ) est légèrement aplati dans cette même direction, avec d'autre part une légère distorsion due à l'écart du paramètre de position x de l'ion oxygène par rapport à la valeur idéale  $x = 1/3$ .

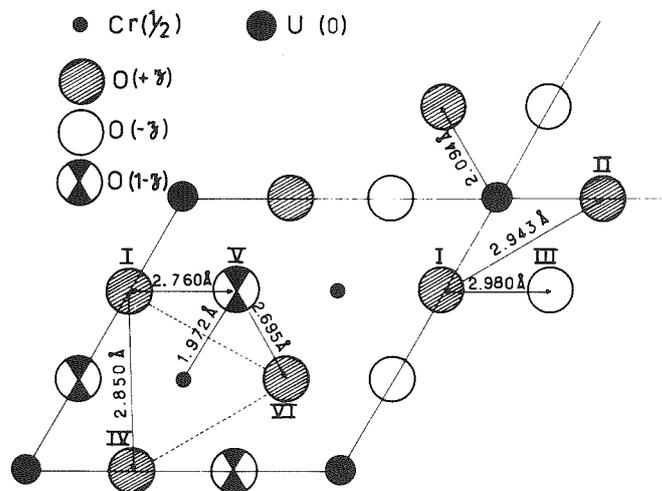


FIGURE II-8

Projection de la maille sur le plan (001)

(\*) les valeurs des distances interatomiques sont celles déterminées par diffraction neutronique (cf. tableau II-3)

Le réseau des cations est constitué par un empilement, selon c, de plans ne contenant que des ions  $Cr^{3+}$ , séparés par des plans ne contenant que des ions  $U^{6+}$ . L'enchaînement des octaèdres ( $CrO_6$ ) d'une même couche est mis en évidence sur la figure II-9 : un octaèdre  $CrO_6$  partage une arête avec chacun des trois octaèdres ( $CrO_6$ ) voisins dans la même couche. Les octaèdres ( $UO_6$ ) ne sont pas liés entre eux, mais chacun partage ses six sommets : trois avec la couche d'octaèdres ( $CrO_6$ ) du niveau supérieur et trois avec celle du niveau inférieur.

Le réseau d'anions  $O^{2-}$  est hexagonal compact très peu déformé.

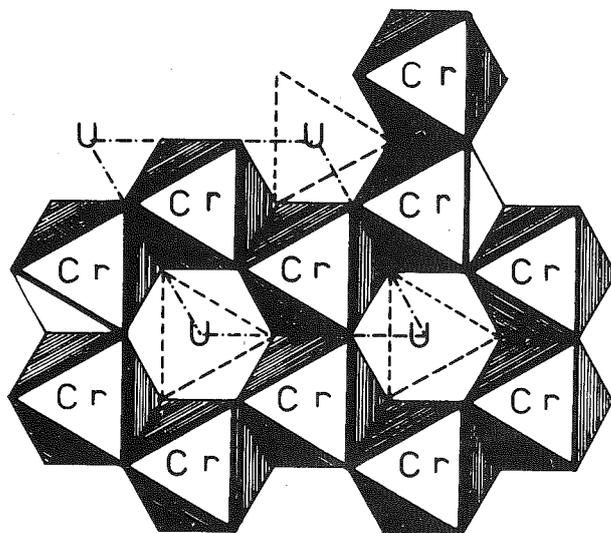


FIGURE II-9  
Enchaînement des octaèdres

## II - DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE

Les mesures magnétiques effectuées sur un échantillon polycristallin à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant, entre la température de l'hélium liquide et l'ambiante, indique une température d'ordre antiferromagnétique aux environs de  $T_N = 120$  K ; la très grande incertitude que l'on a, et sur la température d'ordre et sur la détermination de la constante de Curie, provient du fait que notre échantillon est contaminé par des traces ( $< 1$  %) de  $\text{CrO}_2$  ferromagnétique.

La détermination de la structure antiferromagnétique a été faite par diffraction neutronique sur un échantillon polycristallin ; le faible volume de notre échantillon ( $< 1$  cm<sup>3</sup>) a nécessité l'utilisation d'un faisceau de neutrons à haut flux de l'Institut Laue-Langevin ( $\phi = 5.10^7$  neutrons/cm<sup>2</sup>/s sur l'échantillon).

Deux diagrammes ont été effectués à la longueur d'onde  $\lambda = 1,90$  Å aux températures de 300 K et 4,2 K (figure II-10). Le diagramme obtenu dans le domaine ordonné ne présente aucune raie de surstructure, mais on observe une augmentation de l'intensité de certains pics de diffraction nucléaire : la maille magnétique est donc identique à la maille chimique, le vecteur de propagation de la structure magnétique,  $\vec{k}$ , étant nul.

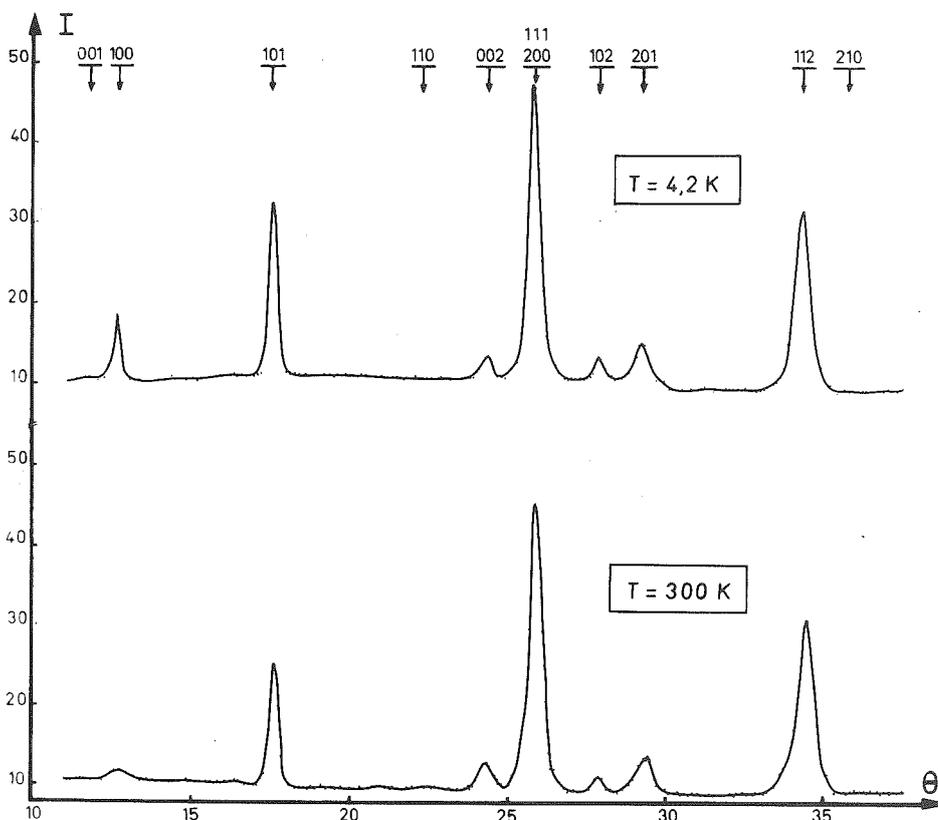


FIGURE II-10

Diagrammes de diffraction neutronique de  $\text{UCr}_2\text{O}_6$  ;  $\lambda = 1,47 \text{ \AA}$

L'application de la théorie macroscopique sur le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$  ( $D_3^1d$ ) est développée dans l'annexe (paragraphe III).

La partie géométrique du facteur de structure magnétique s'écrit :

$$\vec{F}_M(hkl) = (-1)^l \vec{F}(hk0) = (-1)^l \left\{ \vec{S}_1 \cos \frac{2\pi}{3} (h+2k) + \vec{S}_2 \cos \frac{2\pi}{3} (2h+k) \right. \\ \left. + i \vec{S}_1 \sin \frac{2\pi}{3} (h+2k) + i \vec{S}_2 \sin \frac{2\pi}{3} (2h+k) \right\}$$

si l'on numérote 1 l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  situé en  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$  et 2 l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  situé en  $\frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ .

L'absence systématique des raies magnétiques d'indices tels que  $(h+2k)$  ou  $(2h+k) = 3n$  implique donc une configuration antiferromagnétique des spins des ions  $\text{Cr}^{3+}$ . Nous avons donc le choix entre le mode Az (antiferromagnétisme selon Oz), et les modes Ax ou Ay ou une combinaison linéaire des deux (antiferromagnétisme dans le plan de base).

Le calcul des intensités selon les deux cas nous permet de déduire que l'on est en présence d'une configuration antiferromagnétique dans le plan de base, sans pouvoir préciser la direction des moments magnétiques dans ce plan. La structure magnétique (figure II-11) conserve toujours un anticentre  $\bar{1}$ . Selon que l'anisotropie magnétique est parallèle ou perpendiculaire à l'un des trois axes  $\vec{x}$ ,  $\vec{y}$  ou  $\vec{u} = -\vec{x} - \vec{y}$ , le groupe de Shubnikov est P21/m (figure II-11a) ou P2/m' (figure II-11b).

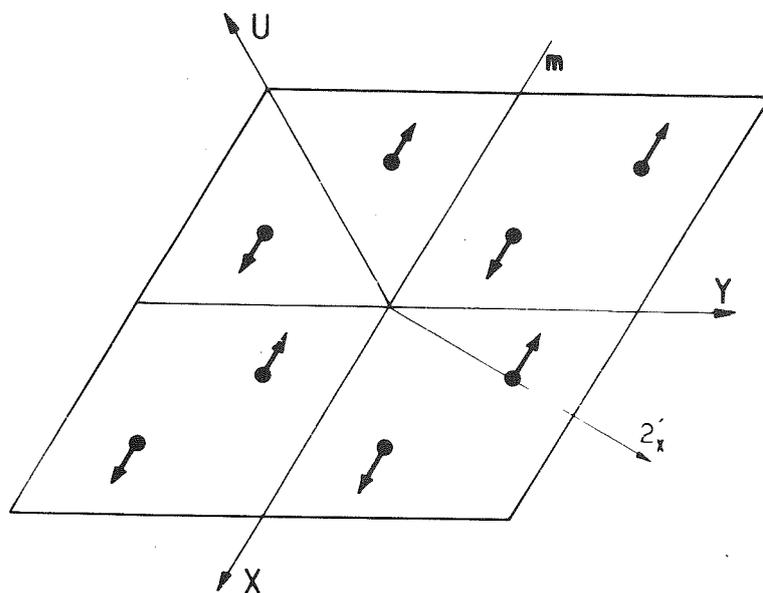
Les interactions (négatives) dans le plan de base sont du type échange direct Cr-Cr et superéchange Cr-O-Cr alors que les interactions (positives) selon  $\vec{c}$  sont du type super-superéchange Cr-O-O-Cr.

Le tableau II-13 permet la comparaison entre les intensités magnétiques observées et calculées. Le moment porté par l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  est trouvé égal à  $2,6 \pm 0,1 \mu_B$ . La réduction du moment ( $\approx 13 \%$ ) peut être interprétée comme étant due à l'effet de covalence habituellement observé sur l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  (44).

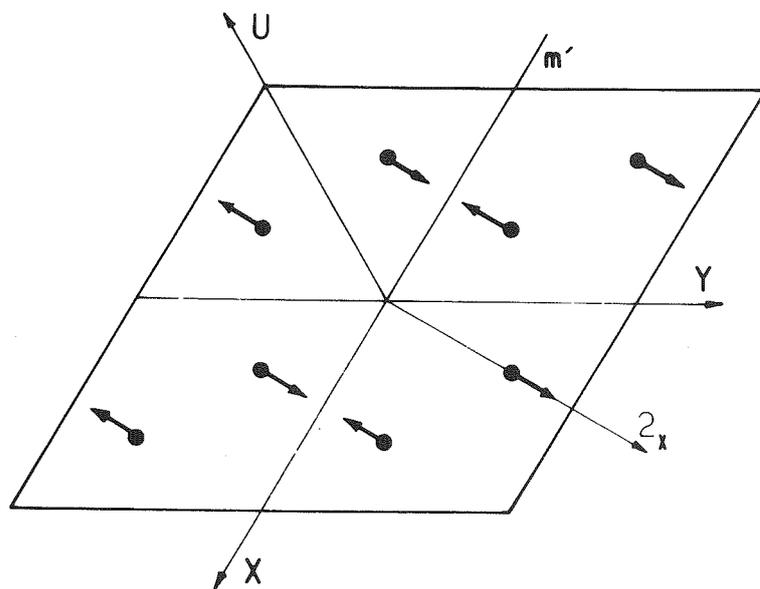
TABLEAU II-13  
Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées dans  $\text{UCr}_2\text{O}_6$   
 $T = 4,2 \text{ K}$

h k l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1 0 0	2,4	2,5
1 0 1	5,4	5,4
2 0 0	*	0,9
1 0 2	2,9	2,8

\* non mesurable.



a) Groupe de Shubnikov P2'/m



b) Groupe de Shubnikov P2/m'

FIGURES II-11  
Structures magnétiques de  $\text{UCr}_2\text{O}_6$



## CONCLUSION

Cette deuxième partie a été consacrée à l'étude de nouveaux oxydes mixtes de métaux de transition de formule générale  $AB_2O_6$ .

Dans un premier temps, nous avons synthétisé de nouvelles phases "haute pression" de structure columbite, contenant du vanadium pentavalent :  $M^{2+}V^{5+}_2O_6$  ( $M = Ni, Mg, Cu, Co, Zn, Cd$ ). Lors de la transition basse pression (structure brannérite)  $\rightarrow$  haute pression (structure columbite), la coordination du cation  $V^{5+}$  passe de 5 + 1 à 6 voisins oxygène, le réseau d'anions, quant à lui, évoluant de l'empilement cubique compact à l'empilement hexagonal compact ; la variation relative de volume accompagnant cette transition est de l'ordre de 8 %.

Nous avons ensuite, à l'aide de la haute pression, synthétisé des composés du type  $U^{6+}B^{3+}_2O_6$  ( $B = Cr, Fe, Mn$ ) ainsi que le composé  $Mo^{6+}Cr^{3+}_2O_6$  ; ces phases ne sont pas des phases "haute pression", celle-ci ayant pour but uniquement de maintenir le degré d'oxydation des ions  $U^{6+}$  au cours de la réaction chimique. Les uranates cristallisent dans le système trigonal (type  $PbSb_2O_6$ ), alors que le molybdate présente une structure trirutile.

L'affinement de cette structure type  $PbSb_2O_6$ , à partir des mesures de diffractions X et neutronique effectuées sur un monocristal de  $UCr_2O_6$ , nous a permis de définir le groupe d'espace :  $P\bar{3}1m$ . La structure antiferromagnétique dans le plan Oxy de ce composé a été déterminée par diffraction neutronique sur un échantillon polycristallin.



## R É F É R E N C E S

- 1 - M. CONTRE  
French Patent - Dispositif pour engendrer de très hautes pressions au sein  
d'un solide  
Commissariat à l'Energie Atomique, France  
1 457 690, 23/9/65, 26/9/66
- 2 - A. WAIN TAL  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 3696, Grenoble (1969)
- 3 - J. CHENAVAS  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 8691, Grenoble (1973)
- 4 - J.J. CAPPONI  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 9139, Grenoble (1973)
- 5 - J. CHENAVAS, J.C. JOUBERT, M. MAREZIO  
Solid State Comm., 9, 1057 (1970)
- 6 - B.L. CHAMBERLAND  
Inorg. Chem., 8(2), 286 (1969)
- 7 - B.L. CHAMBERLAND, A.W. SLEIGHT, J.F. WEIHER  
J. Solid State Chem., 1, 506 (1975)
- 8 - J.C. JOUBERT, J. CHENAVAS, J.J. CAPPONI, M. MAREZIO  
XXIVth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Hambourg (1973)
- 9 - J.C. JOUBERT, J. CHENAVAS  
Treatise on Solid State Chemistry, N.B. Hannay Ed., Vol. IV, Plenum Press  
(1975)
- 10 - M. GONDRAND, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT, R.D. SHANNON  
J. Solid State Chem., 11, 1 (1974)

- 11 - A.W. SLEIGHT, B.L. CHAMBERLAND  
Inorg. Chem., 7, 1672 (1968)
- 12 - A.P. YOUNG, C.M. SCHWARTZ  
Acta Cryst., 15, 1305 (1962)
- 13 - F. LAVES, A.P. YOUNG, C.M. SCHWARTZ  
Acta Cryst., 17, 1476 (1964)
- 14 - J. MULLER, J.C. JOUBERT  
J. Solid State Chem., 14, 8 (1975)
- 15 - M. QUARTON, J. ANGENAULT, A. RIMSKY  
Acta Cryst., B 29, 567 (1973)
- 16 - A.W. SLEIGHT  
Mat. Res. Bull., 7, 827 (1972)
- 17 - J. ANGENAULT  
Rev. Chim. Minérale, 7, 651 (1970)
- 18 - J.C. BOULOUX, J. GALY  
Bull. Soc. Chim. France, 736 (1969)
- 19 - H. NG, C. CALVO  
Canad. J. Chem., 50, 3619 (1972)
- 20 - R. RUH, A.D. WADSLEY  
Acta Cryst., 21, 974 (1966)
- 21 - D. LAVAUD, J. GALY  
Bull. Soc. Franc. Mineral. Crist., 95, 134 (1972)
- 22 - C. CALVO, D. MANOLESCU  
Acta Cryst., B 29, 1743 (1973)
- 23 - J. ANGENAULT, A. RIMSKY  
C. R. Acad. Sci. Paris, 267 C, 227 (1968)

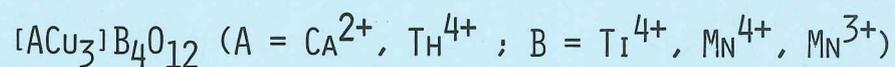
- 24 - R.D. SHANNON, C.T. PREWITT  
Crystal Chemistry of High Pressure Phases, Mineralogical Soc. Amer. Mtg.,  
Mexico (1968)
- 25 - R.D. SHANNON  
Inorg. Chem., 6, 1474 (1967)
- 26 - R.D. SHANNON, A.W. SLEIGHT  
Inorg. Chem., 7, 1649 (1968)
- 27 - J.J. CAPPONI, A. COLLOMB, M. GONDRAND, J.C. JOUBERT  
Mat. Res. Bull., (à paraître, 1976)
- 28 - A.W. SLEIGHT  
Inorg. Chem., 7, 1093 (1968)
- 29 - A.P. YOUNG, C.M. SCHWARTZ  
Science, 14, 348 (1963)
- 30 - A. COLLOMB, M. GONDRAND, M.S. LEHMANN, J.J. CAPPONI, J.C. JOUBERT  
J. Solid State Chem., 16, 41 (1976)
- 31 - J. OMALY, J.P. BADAUD  
C. R. Acad. Sci. Paris, 275 C, 371 (1972)
- 32 - L.M. KOBVA  
Radiokemy, 13, 6, 791 (1971)
- 33 - H.R. HOEKSTRA, S. SIEGEL  
J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 2867 (1971)
- 34 - R.W.G. WYCKOFF  
Crystal Structures, Vol. III, Interscience, New York (1965)
- 35 - G. BASSI  
J. Appl. Crystallogr., 6, 280 (1973)
- 36 - R.B. ROOF  
Phys. Rev., 113, 820 (1959)

- 37 - International Tables for X-Ray Crystallography  
Vol. III, p. 163
- 38 - P.A. DOYLE, P.S. TURNER  
Acta Cryst., A 24, 390 (1968)
- 39 - D.T. CROMER, D. LIBERMAN  
J. Chem. Phys., 53, 1891 (1970)
- 40 - M.S. LEHMANN, F. K. LARSEN  
Acta Cryst., A 30, 580 (1974)
- 41 - C.G. SHULL  
Compilation of Coherent Neutron Scattering Amplitudes, M.I.T. Press,  
Cambridge, Mass. (1972)
- 42 - R.D. SHANNON, C.T. PREWITT  
Acta Cryst., B 26, 1045 (1970)
- 43 - R.D. SHANNON, C.T. PREWITT  
Acta Cryst., B 25, 925 (1969)
- 44 - R. NATHANS  
International Conference on Magnetism, Nottingham (1964)

TROISIEME PARTIE

ETUDES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNETIQUES

DE NOUVEAUX OXYDES MIXTES DE METAUX DE TRANSITION DE FORMULE





## INTRODUCTION

La troisième partie de ce mémoire traite de l'étude, tant cristallographique que magnétique, d'une nouvelle série d'oxydes mixtes, à structure type pérovskite, qui répondent à la formule générale  $[AC_3]B_4O_{12}$  <sup>(1)(2)</sup>.

Le prototype de cette série s'écrit  $[Na^+Mn^{3+}]_3(Mn^{4+}_2Mn^{3+}_2)O_{12}$  ; il cristallise dans le système cubique, le paramètre de maille étant  $a \approx 2a_0 \approx 7,3 \text{ \AA}$  où  $a_0$  représente le paramètre de réseau de la structure pérovskite cubique idéale  $ABO_3$ . Le doublement de la maille élémentaire dans le composé  $[NaMn_3]Mn_4O_{12}$  est plus généralement dans les composés  $[AC_3]B_4O_{12}$  est dû à deux facteurs :

- le premier est l'ordre qui apparaît entre les cations Na et Mn occupant les sites A de la pérovskite  $ABO_3$  ;

- le second est la non linéarité des chaînes  $BO_6$  qui progressent dans les trois dimensions en formant des zig-zags. Cette absence de linéarité est le résultat de la déformation de 3/4 des sites A de la pérovskite  $ABO_3$  (à coordination 12) en "sites Jahn-Teller" (que l'on nomme sites C) possédant quatre premiers voisins oxygène formant un carré. En conséquence, on peut prévoir que la présence sur ces sites d'un ion Jahn-Teller tel que  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$ , contribuera grandement à la stabilité de cette structure.

Signalons cependant que ce type de déformation de la structure pérovskite est également rencontré dans la structure de  $Sc(OH)_3$  et que la déformation du site que nous avons appelé C est due dans ce cas à la liaison hydrogène <sup>(3)</sup>.

Jusqu'alors, deux sous-séries ont été explorées ; l'une dans laquelle les sites carrés C sont occupés par des ions  $Mn^{3+}$ , l'autre dans laquelle ils sont occupés par des ions  $Cu^{2+}$ .

Dans la sous-série de formule générale  $[AMn_3^{3+}]B_4O_{12}$ , ont été synthétisés plusieurs composés selon les valences respectives des cations positionnés sur les sites A ou B :  $[Na^+Mn_3^{3+}](Mn_2^{3+}Mn_2^{4+})O_{12}$  (4) qui est cubique ;  $[Ca^{2+}Mn_3^{3+}](Mn_3^{3+}Mn_4^{4+})O_{12}$ ,  $CdMn_7O_{12}$ ,  $SrMn_7O_{12}$  (5) qui possèdent la symétrie trigonale ;  $[La^{3+}Mn_7^{3+}]Mn_4^{3+}O_{12}$ ,  $NdMn_7O_{12}$  (5) qui sont monocliniques ;  $[Nd^{3+}Mn^{3+}]B_4^{3+}O_{12}$  ( $B^{3+} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+}$ ) (6) qui sont cubiques.

Dans la deuxième sous-série de formule  $[ACu_3^{2+}]B_4O_{12}$ , un grand nombre de composés ont été synthétisés parmi lesquels nous citerons :  $[Ca^{2+}Cu_3^{2+}]B_4^{4+}O_{12}$  ( $B^{4+} = Ti^{4+}$  (7) (8),  $Mn^{4+}$  (9),  $Cr^{4+}$ ) ;  $[T^{3+}_{2/3}Cu_3^{2+}]B_4^{4+}O_{12}$  ( $T^{3+} =$  ion terre rare ;  $B^{4+} = Ti^{4+}, Mn^{4+}$ ) (10) ;  $[T^{3+}Cu_3^{2+}](Mn_3^{4+}M^{3+})O_{12}$  (11) ;  $[T^{3+}Cu_3^{2+}](Ti_3^{4+}Fe^{3+})O_{12}$  (8) ;  $[Th^{4+}Cu_3^{2+}](Mn_2^{4+}Mn_2^{3+})O_{12}$  (12) ; tous ces composés sont cubiques.

Des mesures préliminaires montrent que les composés de la première sous-série  $[AMn_3]B_4O_{12}$  présentent un comportement antiferromagnétique, alors que ceux de la deuxième série  $[ACu_3]B_4O_{12}$  présentent un comportement soit antiferromagnétique soit ferromagnétique selon la nature du cation occupant le site B.

L'étude que nous exposons dans cette partie est restreinte à quelques composés appartenant à la deuxième sous-série  $[ACu_3]B_4O_{12}$ .

Dans un premier chapitre, nous décrivons la structure cristalline de ces composés à l'aide de résultats de diffractions X et neutronique.

Le deuxième chapitre rend compte des propriétés et des structures magnétiques du composé  $[CaCu_3]Ti_4O_{12}$  (antiferromagnétique) et des composés  $[ThCu_3]Mn_4O_{12}$  et  $Ca[Cu_{2,34}Mn_{0,66}]Mn_4O_{12}$  respectivement ferri- et ferromagnétiques.

# CHAPITRE I

---

---

## STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES

---

---

Nous étudions dans ce chapitre les propriétés cristallographiques des composés  $[\text{ThCu}_3]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $[\text{CaCu}_3]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $[\text{CaCu}_3]\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  et  $[\text{NdCu}_3](\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ .

Nous commençons tout d'abord par énumérer les différents modes de préparation ainsi que les caractérisations cristallographiques. La structure cristalline générale des composés  $[\text{AC}_3]\text{B}_4\text{O}_{12}$  est décrite dans le paragraphe III à l'aide des résultats obtenus sur le composé  $[\text{ThCu}_3]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ; nous présentons ensuite les particularités structurales de chacun des composés. Dans le dernier paragraphe, nous discutons de la stoechiométrie de ces composés et de sa relation avec le mode de préparation.

### I - PRÉPARATION

La préparation sous forme polycristalline des composés  $[\text{Ca}^{2+}\text{Cu}_3^{2+}]\text{Ti}_4^{4+}\text{O}_{12}$  et  $[\text{Nd}^{3+}\text{Cu}_3^{2+}](\text{Ti}_3^{4+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_{12}$  se fait à partir d'un mélange intime d'oxydes ou de carbonates correspondant aux formules désirées ; ce mélange de départ est ensuite calciné dans l'air à  $1000^\circ\text{C}$  pendant trois jours ; de fréquents broyages sont nécessaires pour obtenir une réaction totale <sup>(7)</sup>.

La préparation des composés tels que  $[\text{Th}^{4+}\text{Cu}_3^{2+}](\text{Mn}_2^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{12}$  et  $[\text{Ca}^{2+}\text{Cu}_3^{2+}]\text{Mn}_4^{4+}\text{O}_{12}$  n'est pas possible dans l'air ; en effet, la réaction s'effectuant vers  $1000^\circ\text{C}$ , la réduction du  $\text{Mn}^{4+}$  en  $\text{Mn}^{3+}$  qui intervient vers  $600^\circ\text{C}$  ne permet pas d'obtenir la phase désirée. La synthèse hydrothermale contourne cette difficulté, car elle rend possible la réaction chimique à des températures plus basses : les produits de départ, additionnés d'eau ou de solutions acides sont

contenus dans un tube en or scellé, lequel est placé dans un autoclave fournissant une pression de l'ordre de 2 kbars à une température de 600°C, pendant environ 24 heures (13).

La préparation de  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  se fait à partir d'un mélange  $\text{Th}(\text{OH})_4 + 3\text{CuO} + 2\text{MnO}_2 + \text{Mn}_2\text{O}_3$  additionné d'une solution d'acide nitrique à 50 % dont le rôle est de prévenir une possible réduction partielle des cations  $\text{Mn}^{4+}$ . Un excès de 5 à 10 % de  $\text{CuO}$  a été ajouté afin de compenser sa grande solubilité dans ce milieu acide (14). La poudre ainsi obtenue, de couleur noire, est très bien cristallisée et ne présente pas de traces d'impuretés sur les clichés effectués par diffraction X (taux d'impuretés < 5 %). On note aussi la présence de petits monocristaux cubiques de 0,2 à 0,3 mm de côté.

Pour l'obtention du composé  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , le mélange des produits de départ est constitué de  $\text{CaCl}_2 + 3\text{CuCl}_2 + 4\text{KMnO}_4$  additionné d'eau. Le produit obtenu se présente également sous forme de poudre de couleur noire contenant de nombreux petits monocristaux cubiques. Aux côtés de ce produit, on obtient également une phase non identifiée de texture fibreuse, de couleur marron ainsi qu'une solution vert-jaune clair due à la présence d'ions  $\text{Cu}^{2+}$ ; le rendement de la réaction chimique peut être estimé à 70 % environ. Le composé désiré (qui est ferromagnétique) est isolé à l'aide d'un tri magnétique.

Chaque préparation effectuée par synthèse hydrothermale nous fournit environ 0,5 g de produit propre.

## II - CARACTÉRISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUES

L'analyse par diffraction X à l'aide d'une chambre de Guinier utilisant la radiation  $\text{FeK}\alpha$ , indique que nous sommes en présence de composés cubiques corps centré ( $h + k + l = 2n$ ). L'utilisation de  $\text{KCl}$  comme étalon interne au cours de ces analyses nous permet de déterminer précisément les paramètres de maille. Nous regroupons dans le tableau III-1 les valeurs de ces paramètres obtenus à la température ambiante, par diffractions X et neutronique.

Nous reportons dans les tableaux III-2 et III-3 les distances inter-réticulaires observées et calculées ainsi que les intensités relatives observées sur clichés obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier.

TABLEAU III-1

Paramètres de maille des composés étudiés (t = 22°C)

Composés	$a$ (Å)	$a$ (Å)
	diffraction X	diffraction neutronique
CaCu <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,241 ± 0,001	7,243 ± 0,003
ThCu <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,356 ± 0,002	7,359 ± 0,002
CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	7,401 ± 0,001	7,398 ± 0,002
NdCu <sub>3</sub> Ti <sub>3</sub> FeO <sub>12</sub>	7,440 ± 0,001	7,441 ± 0,002

TABLEAU III-2

Clichés de poudre des composés CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> et NdCu<sub>2</sub>(Ti<sub>3</sub>Fe)O<sub>12</sub>

h k l	CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>			NdCu <sub>2</sub> (Ti <sub>3</sub> Fe)O <sub>12</sub>		
	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>
1 1 0	f	5,226	5,233	f	5,274	5,261
2 0 0	t.f	3,703	3,700	f	3,722	3,720
2 1 1	M	3,019	3,021	f	3,039	3,037
2 2 0	T.F	2,618	2,617	T.F	2,630	2,630
3 1 0	M	2,341	2,340	M	2,353	2,353
2 2 2	M	2,136	2,136	M	2,147	2,148
3 2 1	M	1,977	1,978	M	1,987	1,988
4 0 0	F	1,850	1,850	F	1,858	1,860
3 3 0	} f	1,744	1,744	} t.f	1,752	1,753
4 1 1						
4 2 0	t.f	1,655	1,655	f	1,663	1,664
3 3 2	t.f	1,577	1,578	-	-	1,586
4 2 2	T.F	1,510	1,510	T.F	1,517	1,518
4 3 1	} t.f	1,450	1,451	} f	1,459	1,459
5 1 0						

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

TABLEAU III-3

Clichés de poudre des composés  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

h k l	$\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$			$\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$		
	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>	I <sub>obs.</sub>	d <sub>obs.</sub>	d <sub>cal.</sub>
1 1 0	F	5,204	5,201	f	5,122	5,120
2 0 0	M	3,676	3,678	t.f	3,620	3,621
2 1 1	M	3,001	3,003	M	2,956	2,956
2 2 0	T.F	2,6000	2,6007	T.F	2,559	2,559
3 1 0	M	2,3254	2,3262	M	2,288	2,289
2 2 2	M	2,1238	2,1235	M	2,090	2,090
3 2 1	F	1,9661	1,9660	M	1,9358	1,9351
4 0 0	F	1,8383	1,8390	F	1,8095	1,8102
3 3 0	f	1,7331	1,7338	t.f	1,7075	1,7067
4 1 1						
4 2 0	f	1,6445	1,6448	-	-	1,6191
3 3 2	t.f	1,5687	1,5683	t.f	1,5434	1,5438
4 2 2	T.F	1,5022	1,5015	T.F	1,4785	1,4781

### III - LA STRUCTURE $[\text{AC}_3]\text{B}_4\text{O}_{12}$

Sur les quatre composés étudiés, deux ont été étudiés par diffraction X sur monocristal ( $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ )<sup>(9)(12)</sup>, les deux autres ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{NdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ ) ayant été étudiés par diffraction neutronique sur poudre<sup>(8)</sup>.

Des problèmes de stoechiométrie étant apparus sur le composé  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  (cf. paragraphe V) nous avons choisi, pour décrire la structure  $[\text{AC}_3]\text{B}_4\text{O}_{12}$ , les résultats obtenus par diffraction X sur un monocristal de  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . Nous définissons  $A = \text{Th}^{4+}$ ,  $C = \text{Cu}^{2+}$ ,  $B = \langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle$ .

#### A - RAPPEL DE LA STRUCTURE PÉROVSKITE

La structure pérovskite idéale des composés répondant à la formule  $\text{ABO}_3$  est cubique (groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) de paramètre de maille  $a_0 \approx 3,9 \text{ \AA}$ ; elle

consiste en un empilement cubique compact d'anions oxygène et de gros cations A ;  $\frac{1}{4}$  des sites octaédriques de cet empilement sont occupés par les petits cations B. Les cations A possèdent un voisinage de douze anions équidistants répartis sur les sommets de trois carrés égaux et mutuellement perpendiculaires. Les octaèdres des cations B sont unis par leurs sommets et forment des chaînes linéaires dans les trois directions [100] (figure III-1).

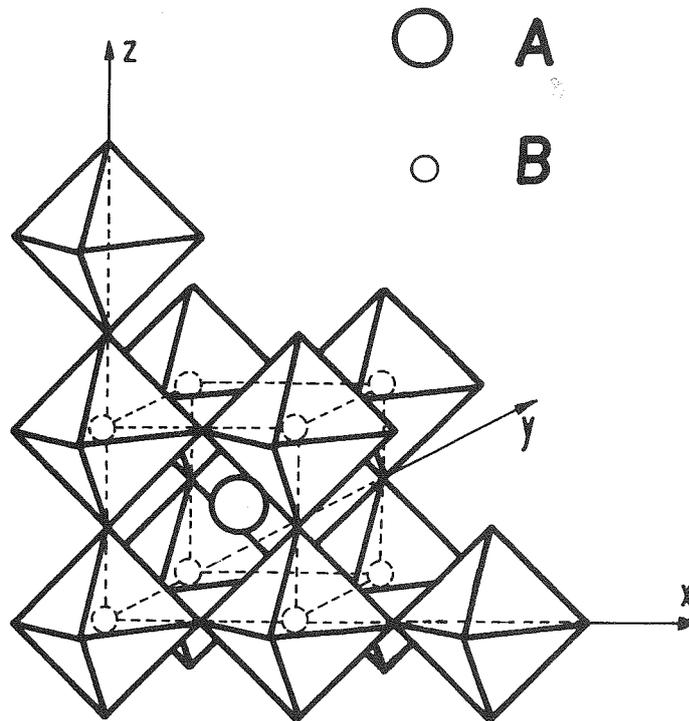


FIGURE III-1

Enchaînement des octaèdres dans la pérovskite cubique ABO<sub>3</sub>

### B - DESCRIPTION DE LA STRUCTURE TYPE PÉROVSKITE [AC<sub>3</sub>]B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

La structure cristalline de ThCu<sub>3</sub>Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> a été affinée à partir des données obtenues par diffraction X sur un monocristal à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles (12).

Le groupe d'espace ainsi déterminé est Im $\bar{3}$  ( $T_h^5$ ) ; la maille contient deux unités de formule avec la répartition suivante des cations :

2A(Th <sup>4+</sup> )	en	2a	(0 0 0)
6C(Cu <sup>2+</sup> )	en	6b	(0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ )
8B(<Mn <sub>0,5</sub> <sup>4+</sup> , Mn <sub>0,5</sub> <sup>3+</sup> >)	en	8c	( $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ )
24O <sup>2-</sup>	en	24g	(x y 0)

Nous reportons dans le tableau III-4 les paramètres de position ainsi que les paramètres thermiques anisotropes de tous les ions, obtenus après affinement.

TABLEAU III-4

Positions finales et paramètres thermiques dans [ThCu<sub>3</sub>]Mn<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (a)

	A = Th <sup>4+</sup>	C = Cu <sup>2+</sup>	B = <Mn <sub>0,5</sub> <sup>4+</sup> , Mn <sub>0,5</sub> <sup>3+</sup> >	O <sup>2-</sup>
x	0	0	0.25	0.2988(4)
y	0	0.5	0.25	0.1771(4)
z	0	0.5	0.25	0
β <sub>11</sub> (b)	0.00175(4)	0.0020(1)	0.00192(5)	0.0031(3)
β <sub>22</sub>	0.00175	0.0023(1)	0.00192	0.0029(4)
β <sub>33</sub>	0.00175	0.0040(1)	0.00192	0.0032(3)
β <sub>12</sub>	0	0	-0.00015(6)	0.0006(3)
β <sub>13</sub>	0	0	-0.00015	0
β <sub>23</sub>	0	0	-0.00015	0

$$(a) R = \frac{\sum |F_{\text{obs.}} - F_{\text{cal.}}|}{\sum F_{\text{obs.}}} = 1,1 \%$$

(b) La symétrie impose : β<sub>11</sub> = β<sub>22</sub> = β<sub>33</sub> et β<sub>12</sub> = β<sub>13</sub> = β<sub>23</sub> = 0 pour Th<sup>4+</sup>  
 β<sub>12</sub> = β<sub>23</sub> = β<sub>13</sub> = 0 pour Cu<sup>2+</sup>  
 β<sub>11</sub> = β<sub>22</sub> = β<sub>33</sub> et β<sub>12</sub> = β<sub>13</sub> = β<sub>23</sub>  
 pour Mn<sub>0,5</sub><sup>4+</sup>, Mn<sub>0,5</sub><sup>3+</sup>  
 β<sub>13</sub> = β<sub>23</sub> = 0 pour O<sup>2-</sup>

Cette structure possède un arrangement de type pérovskite dans lequel  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  des sites A (de la pérovskite ABO<sub>3</sub>) sont occupés respectivement par les cations Th<sup>4+</sup> et Cu<sup>2+</sup> (dans ce qui suit, nous appellerons A et C ces sites afin d'être en accord avec la formule générale que nous écrivons [AC<sub>3</sub>]B<sub>4</sub>O<sub>12</sub>). Le site

B est occupé par les cations  $\langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle$ . Là aussi, le réseau d'oxygène est constitué par des chaînes d'octaèdres se propageant selon les trois directions [100], cependant, dans ce cas, la linéarité des chaînes n'est plus conservée : chaque octaèdre est basculé selon la direction [111] (figure III-2).

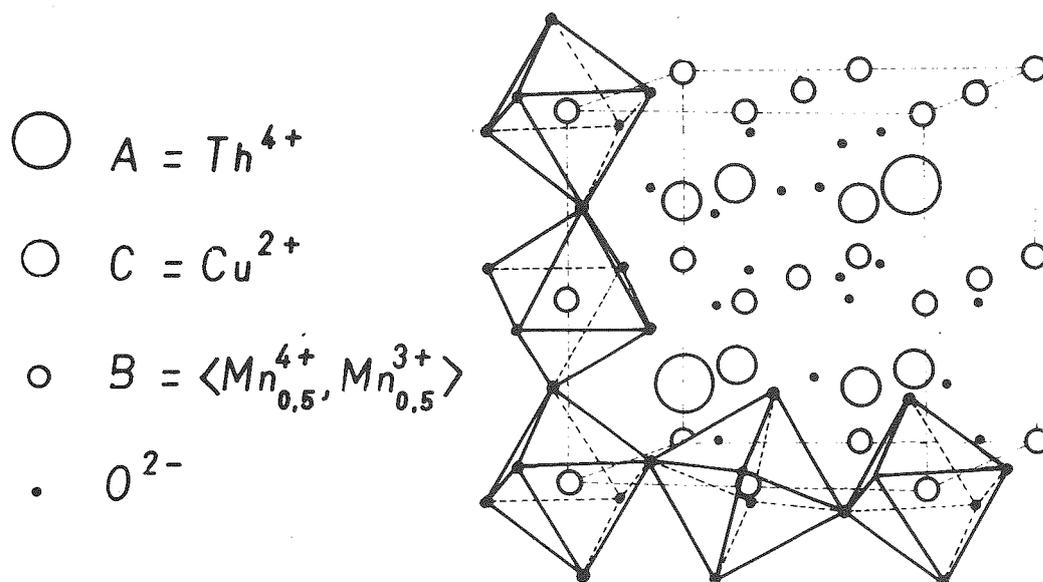


FIGURE III-2

Propagation des chaînes d'octaèdres en zig-zag

L'angle d'inclinaison que fait l'une quelconque des diagonales principales de cet octaèdre avec une direction  $\vec{Ox}$  (ou  $\vec{Oy}$  ou  $\vec{Oz}$ ) est de l'ordre de  $20^\circ$ .

Le doublement de la maille pérovskite que nous avons observé (tableau III-1) provient du fait qu'il s'établit un ordre entre les cations  $\text{Th}^{4+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  (sites A et C) et aussi du fait de la déformation du réseau d'oxygène dû à l'écart des paramètres de positions ( $x \neq 0,30$ ,  $y \neq 0,18$ ) par rapport à la position idéale ( $x = y = 0,25$ ).

Si l'on regarde la coordination des différents sites A, C et B à l'aide des distances interatomiques et des angles reportés dans le tableau III-5, nous constatons :

- que le site A ( $A = \text{Th}^{4+}$ ) est entouré de douze voisins oxygène à égales distances répartis aux sommets de trois rectangles mutuellement perpen-

diculaires ; le polyèdre de coordination est un icosaèdre presque régulier.

- que le site C ( $C = \text{Cu}^{2+}$ ) admet également douze voisins oxygène répartis eux aussi aux sommets de trois rectangles mutuellement perpendiculaires, dont le plus petit et le plus grand sont très proches d'un carré. Les trois jeux de distances Cu-O sont : 1,973, 2,800 et 3,238 Å ; au vu de ces valeurs on peut considérer la coordination du site C comme étant une coordination quatre (nous désignerons le site C comme étant un site carré que nous représentons sur la figure III-3).

- que le site B ( $B = \langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle$ ) est un site à coordination octaédrique dont la déformation, qui dépend de la nature du cation B, reste toujours relativement faible.

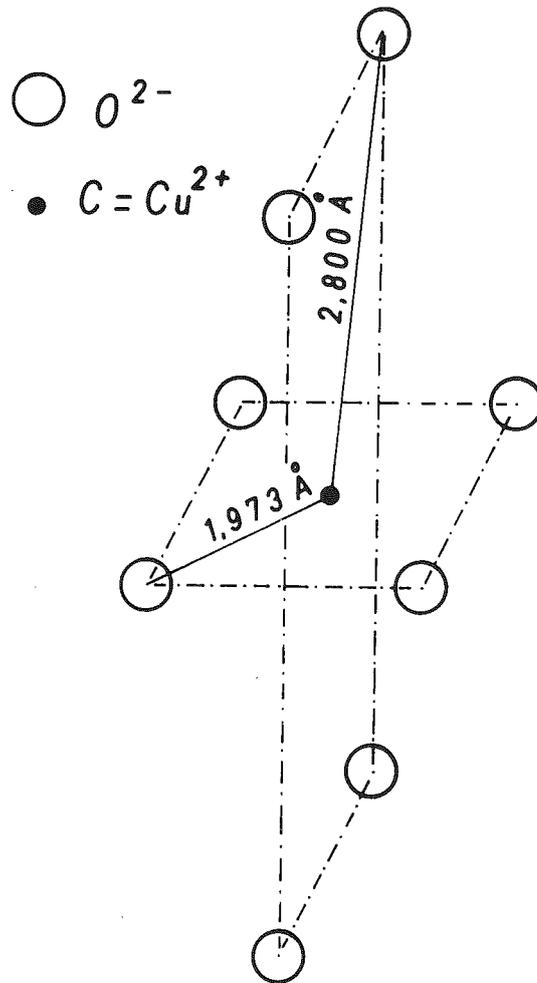


FIGURE III-3  
Coordination du site C ( $C = \text{Cu}^{2+}$ )

TABLEAU III-5

Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

<u>Polyèdre A (A = Th<sup>4+</sup>)</u>	
Th - O x 12	2,556(3)
O(XXI) - O(XVII) x 24	2,709(3)
O(XXI) - O(XVIII) x 6	2,607(4)
O(XV) - Th(II) - O(XVIII) x 6	118,7(1)
O(XXI) - Th(II) - O(XVIII) x 6	62,0(1)
O(XVI) - Th(II) - O(XVIII) x 24	64,0(1)
<u>Polyèdre C (C = Cu<sup>2+</sup>)</u>	
Cu(I) - O(XXII) x 4	1,973(3)
Cu(I) - O(V) x 4	2,800(3)
Cu(I) - O(XXI) x 4	3,238(3)
O(XIX) - O(XXII) x 2	2,607(4)
O(XIII) - O(XXII) x 4	2,962(4)
O(V) - O(XXII) x 8	2,806(3)
O(XI) - Cu(I) - O(V) x 2	116,2(1)
O(VIII) - Cu(I) - O(V) x 2	63,8(1)
O(XIX) - Cu(I) - O(XXII) x 2	85,6(1)
O(XIII) - Cu(I) - O(XXII) x 2	94,4(1)
O(V) - Cu(I) - O(XXII) x 8	69,6(1)
<u>Octaèdre B (B = &lt;Mn<sup>4+</sup><sub>0,5</sub>, Mn<sup>3+</sup><sub>0,5</sub>&gt;)</u>	
Mn - O x 6	1,950(1)
O(V) - O(XXII) x 6	2,806(3)
O(XXI) - O(XVII) x 6	2,709(3)
O(XXI) - Mn(I) - O(XVII) x 6	92,0(1)
O(V) - Mn(I) - O(XXII) x 6	88,0(1)
<u>Angles importants</u>	
Cu(I) - O(XIX) - Mn(I)	108,7(1)
Cu(I) - O(II) - Mn(I)	82,2(1)
Cu(I) - O(XXI) - Mn(I)	70,9(1)
Cu(I) - O(XIX) - Th(I)	108,0(1)
Cu(I) - O(II) - Th(I)	152,6(1)
Cu(I) - O(XXI) - Th(II)	77,9(1)
Mn(I) - O(I) - Th(I)	89,0(1)
Cu(I) - O(XIX) - Cu(II)	99,4(1)
Cu(I) - O(XIX) - Cu(IV)	174,2(1)
Cu(I) - O(VIII) - Cu(II)	74,7(1)
Mn(I) - O(XXI) - Mn(II)	141,3(2)

Nous représentons sur la figure III-4 les polyèdres de coordination des différents atomes ainsi que leurs façons de se relier.

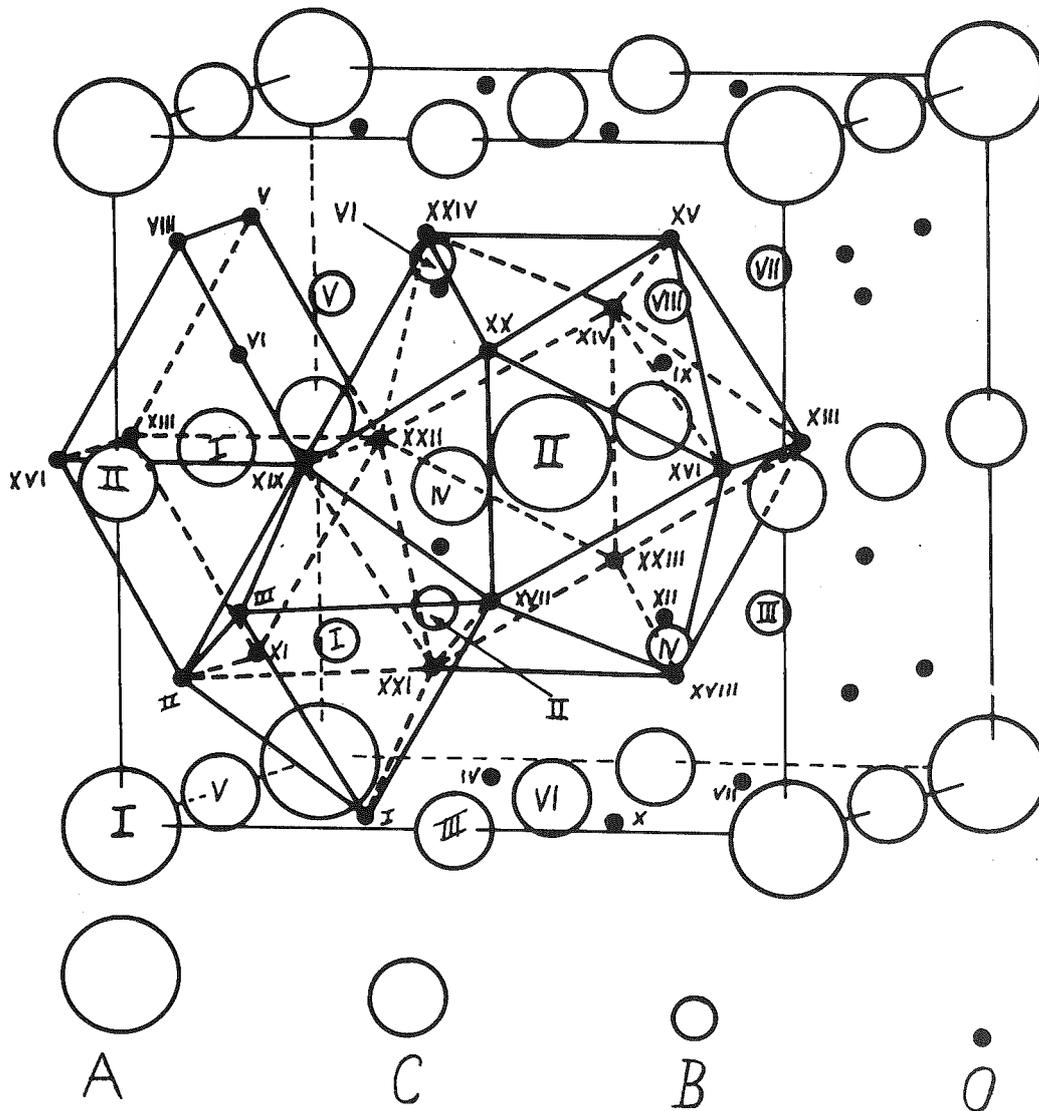


FIGURE III-4

Polyèdres de coordination des différents cations dans les composés  $[AC_3]B_4O_{12}$   
 La numérotation correspond à celle définie dans le tableau III-5

IV - AFFINEMENTS DES STRUCTURES DE  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ,  $NdCu_3Ti_3FeO_{12}$ ,  $CaCu_3Mn_4O_{12}$

A -  $[CaCu_3]Ti_4O_{12}$  ET  $[NdCu_3](Ti_3Fe)O_{12}$  (8)

L'affinement des structures de ces deux composés a été effectué à partir des données de diffraction neutronique obtenues sur des échantillons polycristallins.

Les diagrammes de diffraction neutronique, effectués à la température ambiante, ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre deux cercles travaillant à la longueur d'onde  $\lambda = 1,146 \text{ \AA}$  ; le balayage angulaire du compteur ( $2\theta$ ) se fait par pas de  $10/100^\circ$ . A l'aide des intensités de diffraction nucléaire, mesurées à partir de ces diagrammes et corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, nous avons affiné, par une méthode de moindres carrés, les paramètres de position de l'anion oxygène ainsi que les facteurs thermiques isotropes de tous les ions. Les positions choisies dans le groupe d'espace  $Im\bar{3}$  sont celles qui ont été définies dans le paragraphe III précédent. Les longueurs de Fermi choisies sont :

$$\begin{aligned} b(\text{Ca}) &= 0,466 ; b(\text{Nd}) = 0,72 ; b(\text{Cu}) = 0,76 ; b(\text{Ti}) = - 0,335 \\ b(\text{Fe}) &= 0,951 ; b(\langle \text{Ti}_{0,75}, \text{Fe}_{0,25} \rangle) = - 0,0315 ; b(\text{O}) = 0,58 \\ &\text{exprimées en } 10^{-12} \text{ cm (15)}. \end{aligned}$$

Nous avons consigné dans le tableau III-6 les valeurs finales des paramètres de position ainsi que les facteurs thermiques isotropes ; le résidu cristallographique

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs.}} - I_{\text{cal.}}|}{\sum I_{\text{obs.}}}$$

est respectivement  $R = 0,8 \%$  et  $R = 0,6 \%$  pour les composés  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{NdCu}_3(\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ . Dans les tableaux III-7 et III-8, nous comparons les intensités nucléaires observées et calculées dans ces deux composés.

TABLEAU III-6  
Positions finales et facteurs thermiques isotropes

	$[\text{CaCu}_3]\text{Ti}_4\text{O}_{12}$				$[\text{NdCu}_3](\text{Ti}_{0,75}\text{Fe}_{0,25})_4\text{O}_{12}$			
	A (Ca)	C (Cu)	B (Ti)	O	A (Nd)	C (Cu)	B $\text{Ti}_{0,75}\text{Fe}_{0,25}$	O
x	0	0	0,25	0,3038(2)	0	0	0,25	0,3017(5)
y	0	0,5	0,25	0,1786(2)	0	0,5	0,25	0,1778(4)
z	0	0,5	0,25	0	0	0,5	0,25	0
$B(\text{Å}^2)$	0,8(2)	0,20(8)	0,4(1)	0,30(4)	0,8(2)	0,2(1)	1,6(1,6)	0,40(4)

TABLEAU III-7

Comparaison des intensités nucléaires observées et calculées :  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>cal.</sub>	h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>cal.</sub>
1 1 0	*	7,4	4 3 1		3,5
2 0 0	241	235	3 4 1		3,6
2 1 1	92	94	5 1 0	} 225	225
2 2 0	29	25	1 5 0		4
3 1 0	} 853	547	5 2 1	} 477	462
1 3 0		290	2 5 1		8
2 2 2	1735	1728	4 4 0	*	74
3 2 1	} 942	719	4 3 3	} 2844	903
2 3 1		231	5 3 0		503
4 0 0	335	320	3 5 0		1431
3 3 0	} 294	295	4 4 2	} 3406	1415
4 1 1		6	6 0 0		1975
4 2 0	} 647	565	5 3 2		1691
2 4 0		92	8 5 2	} 1817	49
3 3 2	257	267	6 1 1		
4 2 2	621	625			

\*Intensité non mesurable.

TABLEAU III-8

Comparaison des intensités nucléaires observées et calculées :  $\text{NdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$

h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>cal.</sub>	h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>cal.</sub>
1 1 0		0	4 3 1	} 192	17
2 0 0	127	111	3 4 1		9
2 1 1	51	50	5 1 0	} 377	171
2 2 0	*	26	1 5 0		0
3 1 0	} 823	602	5 2 1	} 7209	379
1 3 0		231	2 5 1		0
2 2 2	1317	1313	4 4 0		341
3 2 1	} 1011	844	4 3 3		810
2 3 1		165	5 3 0		450
4 0 0	630	632	3 5 0		1474
3 3 0	241	241	4 4 2		776
4 1 1		0	6 0 0		1509
4 2 0	} 342	340	5 3 2		1786
2 4 0		5	3 5 2		18
3 3 2	*	161	6 1 1		49
4 2 2	1493	1486	6 2 0	} 299	17
			2 6 0		294

TABLEAU III-9

Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{NdCu}_3(\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$

Polyèdre A (A = $\text{Ca}^{2+}$ ou $\text{Nd}^{3+}$ )	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{NdCu}_3(\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$
A - O x 12	2,608(2)	2,605(4)
O(XXI) - O(XVII) x 12	2,768(2)	2,764(4)
O(XXI) - O(XVIII) x 24	2,644(2)	2,646(7)
O(XV) - A(II) - O(XVIII) x 6	119,10(5)	119,0(1)
O(XXI) - A(II) - O(XVIII) x 6	60,90(5)	61,0(1)
O(XVI) - A(II) - O(XVIII) x 24	64,09(3)	64,06(6)
<u>Polyèdre C (C = <math>\text{Cu}^{2+}</math>)</u>		
Cu(I) - O(XXII) x 4	1,964(2)	1,982(3)
Cu(I) - O(V) x 4	2,787(2)	2,815(3)
Cu(I) - O(XXI) x 4	3,273(2)	3,284(3)
O(XIX) - O(XXII) x 2	2,644(2)	2,646(7)
O(XIII) - O(XXII) x 4	2,904(3)	2,951(5)
O(V) - O(XXII) x 8	2,79(2)	2,819(3)
O(XI) - Cu(I) - O(V) x 2	117,20(6)	116,8(1)
O(VIII) - Cu(I) - O(V) x 2	62,80(6)	63,2(1)
O(XIX) - Cu(I) - O(XXII) x 2	84,62(8)	83,8(1)
O(XIII) - Cu(I) - O(XXII) x 2	95,38(8)	96,2(1)
O(V) - Cu(I) - O(XXII) x 8	69,47(3)	69,52(6)
<u>Octaèdre B (B = <math>\text{Ti}^{4+}</math> ou <math>\langle \text{Ti}_{0,75}^{4+}, \text{Fe}_{0,25}^{3+} \rangle</math>)</u>		
B - O x 6	1,9650(6)	1,974(1)
O(V) - O(XXII) x 6	2,790(2)	2,819(3)
O(XXI) - O(XVII) x 6	2,768(2)	2,764(4)
O(XXI) - B(I) - O(XVII) x 6	89,55(8)	18,9(1)
O(V) - B(I) - O(XXII) x 6	90,45(8)	91,1(1)
<u>Angles importants</u>		
Cu(I) - O(XIX) - B(I)	109,32(5)	109,1(1)
Cu(I) - O(II) - B(I)	81,68(5)	82,55(9)
Cu(I) - O(XXI) - B(I)	70,45(5)	70,62(9)
Cu(I) - O(XIX) - A(II)	107,24(6)	107,6(1)
Cu(I) - O(II) - A(I)	151,85(8)	158,1(1)
Cu(I) - O(XXI) - A(II)	77,06(6)	77,39(9)
B(I) - O(I) - A(I)	87,90(7)	88,3(1)
Cu(I) - O(XVI) - Cu(II)	100,91(8)	100,3(1)
Cu(I) - O(XIX) - Cu(IV)	175,70(9)	175,0(1)
Cu(I) - O(VIII) - Cu(II)	74,79(4)	74,73(7)
B(I) - O(XXI) - B(II)	140,6(1)	140,9(2)

Les distances interatomiques et les angles, accompagnés de leurs déviations standard, sont consignés dans le tableau III-9 ; ces valeurs ont été calculées par le programme X-ray, en utilisant les positions finales obtenues après affinement, ainsi que les paramètres de réseau déterminés précédemment.

Nous constatons que le site carré, formé par les quatre premiers voisins oxygènes du  $\text{Cu}^{2+}$ , présente une légère déformation rectangulaire, les angles

entre les diagonales  $O_{XVI} - O_{XXII}$  et  $O_{XIII} - O_{XIX}$  dans chaque composé étant respectivement  $84,6^\circ$  et  $83,8^\circ$  dans  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  et  $NdCu_3(Ti_3Fe)O_{12}$ . La taille de l'icosaèdre d'oxygène entourant le  $Ca^{2+}$  et le  $Nd^{3+}$  ne varie pratiquement pas lorsque l'on passe d'un composé à l'autre ( $Ca-O = 2,608 \text{ \AA}$ ,  $Nd-O = 2,605 \text{ \AA}$ ), ces deux ions ayant à peu près la même taille.

Les octaèdres des sites B, de symétrie ponctuelle  $\bar{3}$ , sont légèrement aplatis dans la direction de l'axe  $\bar{3}$ . Cette déformation s'accroissant lorsque l'on passe de  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  à  $NdCu_3(Ti_3Fe)O_{12}$ ; leur angle d'inclinaison (tel qu'il a été calculé au paragraphe III-B) est respectivement de  $19,7^\circ$  et  $19,6^\circ$ .

### B - $[CaCu_3]Mn_4O_{12}$ (9)

L'affinement de la structure cristalline de ce composé a été conduit à partir des données de diffraction X effectuées sur un monocristal (9).

Nous reportons dans le tableau III-10 les paramètres de position ainsi que les paramètres thermiques anisotropes obtenus après affinement dans le groupe d'espace  $Im\bar{3}$ .

TABLEAU III-10

Positions finales et paramètres thermiques dans  $CaCu_3Mn_4O_{12}$  (a)

	A=Cu <sup>2+</sup>	C=Cu <sup>2+</sup>	B=Mn <sup>4+</sup>	O <sup>2-</sup>
x	0	0	0.25	0.3033(4)
y	0	0.5	0.25	0.1822(4)
z	0	0.5	0.25	0
$\beta_{11}$	0.0023(3)	0.0023(2)	0.00098(8)	0.0021(3)
$\beta_{22}$	0.0023	0.0021(2)	0.00098	0.0025(4)
$\beta_{33}$	0.0023	0.0032(3)	0.00098	0.0014(3)
$\beta_{12}$	0	0	-0.0002(1)	0.0003(4)
$\beta_{13}$	0	0	-0.0002	0
$\beta_{23}$	0	0	-0.0002	0

$$(a) R = \frac{\sum |F_{obs.} - F_{cal.}|}{\sum F_{obs.}} = 2 \%$$

Les distances interatomiques et les angles sont consignés dans le tableau III-11. On constate là aussi que le site carré formé par les quatre premiers voisins oxygènes du  $Cu^{2+}$  est déformé rectangulairement, l'angle entre les diagonales étant de  $85,6^\circ$ .

TABLEAU III-11

Distances interatomiques (Å) et angles (°) dans  $\text{CaCu}_5\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

<u>Polyèdre A (A = Ca<sup>2+</sup>)</u>	
Ca-O × 12	2.562(3)
O(XXI)-O(XVII) × 24	2.708(4)
O(XXI)-O(XVIII) × 6	2.639(7)
O(XV)-Ca(II)-O(XVIII) × 6	118.0(1)
O(XXI)-Ca(II)-O(XVIII) × 6	62.0(1)
O(XVI)-Ca(II)-O(XVIII) × 24	63.8(1)
<u>Polyèdre C (C = Cu<sup>2+</sup>)</u>	
Cu(I)-O(XXII) × 4	1.942(3)
Cu(I)-O(V) × 4	2.707(3)
Cu(I)-O(XXI) × 4	3.181(3)
O(XIX)-O(XXII) × 2	2.639(7)
O(XIII)-O(XXII) × 4	2.849(7)
O(V)-O(XXII) × 8	2.709(4)
O(XI)-Cu(I)-O(V) × 2	116.5(1)
O(VIII)-Cu(I)-O(V) × 2	63.5(1)
O(XIX)-Cu(I)-O(XXII) × 2	85.6(1)
O(XIII)-Cu(I)-O(XXII) × 2	94.4(1)
O(V)-Cu(I)-O(XXII) × 8	69.0(1)
<u>Octaèdre B (B = Mn<sup>4+</sup>)</u>	
Mn-O × 6	1.915(1)
O(V)-O(XXII) × 6	2.709(4)
O(XXI)-O(XVII) × 6	2.708(4)
O(XXI)-Mn(I)-O(XVII) × 6	90.0(1)
O(V)-Mn(I)-O(XXII) × 6	90.0(1)
<u>Angles importants</u>	
Cu(I)-O(XIX)-Mn(I)	108.7(1)
Cu(I)-O(II)-Mn(I)	83.6(1)
Cu(I)-O(XXI)-Mn(I)	71.1(1)
Cu(I)-O(XIX)-Ca(I)	106.2(1)
Cu(I)-O(II)-Ca(I)	152.8(1)
Cu(I)-O(XXI)-Ca(II)	77.3(1)
Mn(I)-O(I)-Ca(I)	87.7(1)
Cu(I)-O(XIX)-Cu(II)	101.0(1)
Cu(I)-O(XIX)-Cu(IV)	176.5(1)
Cu(I)-O(VIII)-Cu(II)	75.4(1)
Mn(I)-O(XXI)-Mn(II)	141.9(1)

L'octaèdre qui entoure le site B est très peu déformé : six distances O - O à 2,708 Å, six autres à 2,709 Å et douze angles O - Mn - O égaux à 90°.

Remarquons que dans ce composé, la distance Cu<sup>2+</sup> - premiers voisins oxygènes est plus faible que celles observées sur les autres composés.

## V - STOECHIOMÉTRIE DANS CES COMPOSÉS

Nous avons vu (cf. introduction) qu'il existe deux sous-séries que nous avons appelées  $[\text{AMn}_3^{3+}]\text{B}_4\text{O}_{12}$  et  $[\text{ACu}_3^{2+}]\text{B}_4\text{O}_{12}$  ; l'affinement de la structure de  $[\text{Na}^+\text{Mn}_3^{3+}](\text{Mn}_2^{4+}\text{Mn}_2^{3+})\text{O}_{12}$  (4) indique que le site C, occupé par les cations  $\text{Mn}^{3+}$ , est aussi un site à coordination 4. Cela veut dire que, lors de la préparation de composés de formule  $[\text{ACu}_3^{2+}]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  nous pouvons très bien obtenir des produits dont la formule serait  $[\text{A}(\text{Cu}_3^{2+}\text{Mn}_3^{3+})]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . L'existence de ce doute est possible pour les composés  $[\text{ThCu}_3]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ; il est évidemment exclu pour les composés de formule  $[\text{CaCu}_3]\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  et  $[\text{NdCu}_3](\text{Ti}_3\text{Fe})\text{O}_{12}$ .

La comparaison des distances Cu - premiers voisins oxygènes que nous faisons dans le tableau III-12 renforce ce doute, du moins pour le composé  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

TABLEAU III-12  
Comparaison des distances Cu - O (Å) dans les différents composés

	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	$\text{NdCu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$	$\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	$\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$	$\text{NaMn}_7\text{O}_{12}$
Cu(I) - O(XXII) x 4	1,964(2)	1,982(3)	1,973(3)	1,942(3)	1,909(2)
Cu(I) - O(V) x 4	2,787(2)	2,815(3)	2,800(3)	2,707(3)	2,688(2)

Il n'était pas possible, lors de l'étude par diffraction X sur les monocristaux de  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , d'affiner le paramètre de composition p du fait de la faible différence électronique entre les facteurs de diffusion du Mn et du Cu ( $f_{\text{Cu}} - f_{\text{Mn}} = 4e^-$ ). Par contre, une étude par diffraction neutronique peut apporter des renseignements sur ce sujet, les longueurs de Fermi de Mn et de Cu étant très différentes :  $b(\text{Mn}) = -0,387 \cdot 10^{-12}$  cm,  
 $b(\text{Cu}) = +0,76 \cdot 10^{-12}$  cm (15)

Nous avons donc étudié par diffraction neutronique sur poudres ces deux composés et ce, dans le domaine paramagnétique où seules les raies nucléaires sont observées.

A - ÉTUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE  $[\text{ThCu}_3]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Un diagramme (figure III-5) a été enregistré sur un diffractomètre à multi-détecteurs, à la longueur d'onde  $\lambda = 2,4 \text{ \AA}$  et à la température  $T = 570 \text{ K}$  (la température d'ordre ferrimagnétique a pour valeur  $T_N = 430 \text{ K}$ )

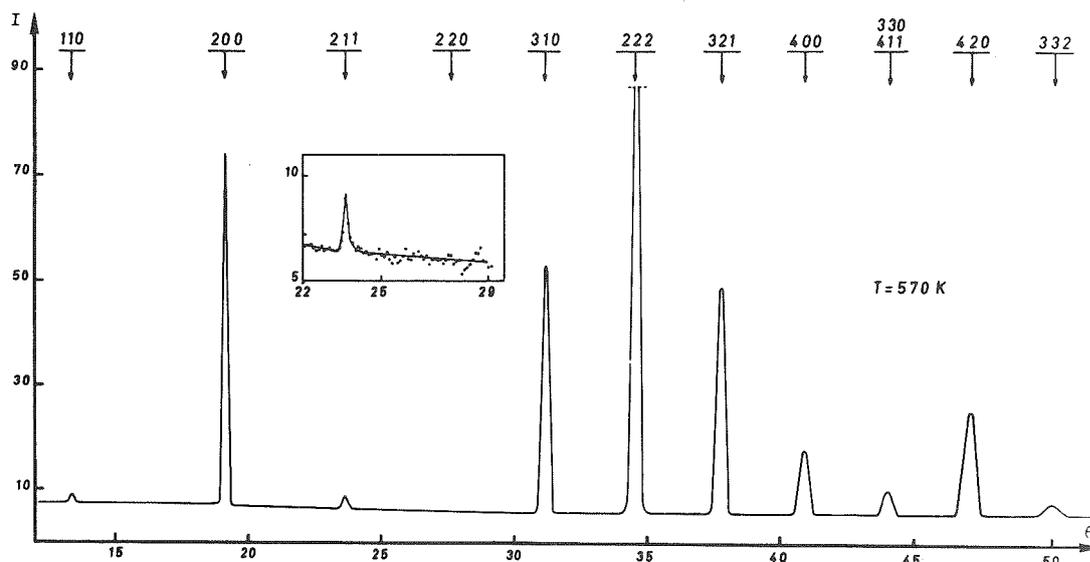


FIGURE III-5

Diagramme de diffraction neutronique ( $\lambda = 2,4 \text{ \AA}$ )  
obtenu sur le composé  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

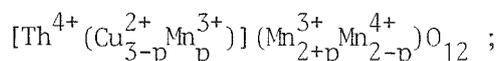
L'intensité d'une réflexion nucléaire (hkl) que l'on observe sur le diagramme s'écrit :

$$I(hkl) = p(hkl) \cdot LP \cdot |\vec{F}_N|^2$$

où  $p(hkl)$  représente la multiplicité de la réflexion, LP le facteur de Lorentz-polarisation et  $\vec{F}_N$  s'exprime par :

$$\vec{F}_N = \sum_j b_j \exp(2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j) \quad (\text{cf. annexe})$$

La formule que nous avons à affiner, dans le cas où sur le site C se trouvent à la fois des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ , s'écrit :



l'intensité des réflexions (211) et (220) sensibles à l'occupation des ions sur le site C s'écrit donc :

$$I(211) = p(211) LP [2b(\text{Th}) - 2 \frac{(3-p) b(\text{Cu}) + pb(\text{Mn})}{3} - 2,5b(\text{O})]^2$$

$$I(220) = p(220) LP [2b(\text{Th}) + 6 \frac{(3-p) b(\text{Cu}) + pb(\text{Mn})}{3} - 8b(\text{Mn}) - 7,44b(\text{O})]^2$$

Nous n'avons pas tenu compte de la correction due à la température du fait qu'elle est approximativement la même pour les deux réflexions.

Pour  $p = 0$  nous obtenons  $I(211) = 0,21$  et  $I(220) = 0,10$  ; pour des valeurs de  $p$  croissantes, on constate que la raie (211) décroît alors que celle de la (220) croît ; par exemple, si  $p = 0,05$ , on obtient  $I(211) = 0,19$  et  $I(220) = 0,13$ . Nous observons, sur la figure III-5, que l'intensité de la raie (211) est très petite mais mesurable alors que celle de la raie (220) peut être considérée comme nulle. Nous pouvons donc conclure que le site C est entièrement occupé par les cations  $\text{Cu}^{2+}$  et que par conséquent la formule du composé étudié est bien  $[\text{Th}^{4+} \text{Cu}_3^{2+}] (\text{Mn}_2^{4+} \text{Mn}_2^{3+}) \text{O}_{12}$ .

Un affinement de structure, à partir des intensités mesurées sur le diagramme, a été effectué, à l'aide du programme de Rietveld <sup>(16)</sup> adapté par Hewat <sup>(17)</sup> ; une valeur de 6 % est trouvée pour le facteur de confiance R, les paramètres de position de l'anion oxygène étant  $x = 0,2994(10)$ ,  $y = 0,1789(8)$ ,  $z = 0$ , sont en bon accord avec ceux déterminés par diffraction X (tableau III-4). Signalons toutefois que le facteur de température isotrope du thorium est trouvé négatif.

## B - ÉTUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE $[\text{CaCu}_3]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Nous avons vu que dans le cas où le site C est occupé uniquement par des ions  $\text{Cu}^{2+}$ , la formule s'écrit  $[\text{Ca}^{2+} \text{Cu}_3^{2+}] \text{Mn}_4^{4+} \text{O}_{12}$  ; si l'on fait intervenir sur le site C à la fois des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  alors la formule s'écrit  $[\text{Ca}^{2+} (\text{Cu}_{3-p}^{2+} \text{Mn}_p^{3+})] (\text{Mn}_{4-p}^{4+} \text{Mn}_p^{3+}) \text{O}_{12}$ . L'observation du diagramme de diffraction neutronique obtenu dans le domaine paramagnétique ( $t = 164^\circ\text{C}$ ) (figure III-6), et plus particulièrement la comparaison des intensités des réflexions nucléaires (211) et (220), indique clairement que, dans ce composé, le paramètre de composition  $p$  n'est pas nul.

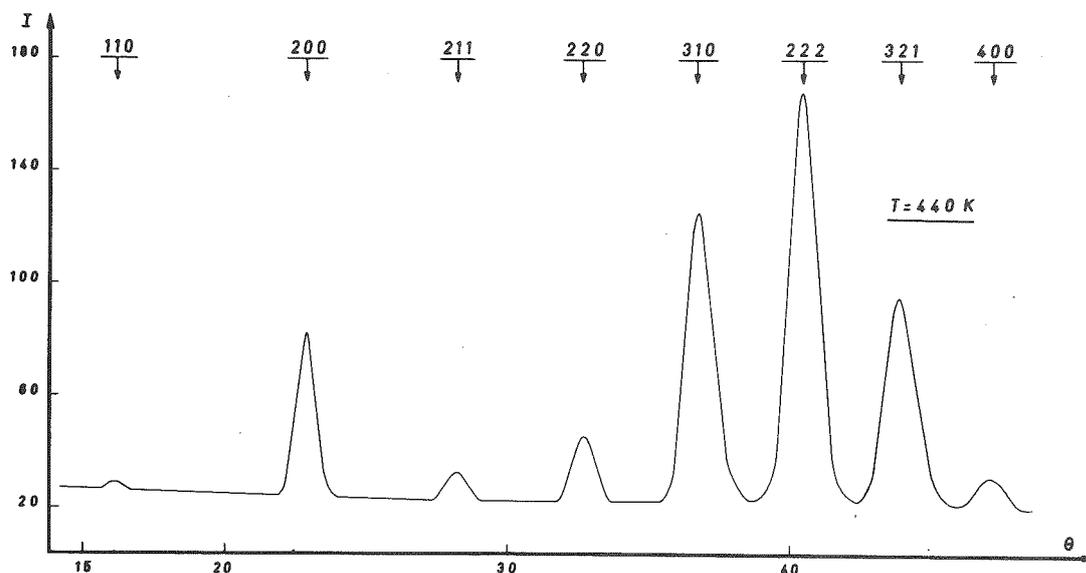


FIGURE III-6

Diagramme de diffraction neutronique ( $\lambda = 1,47 \text{ \AA}$ ) obtenu sur le composé  

$$\left[ \text{Ca} \left( \text{Cu}_{3-p}^{2+} \text{Mn}_p^{3+} \right) \right] \left( \text{Mn}_{4-p}^{4+} \text{Mn}_p^{3+} \right) \text{O}_{12}$$

L'affinement de structure, à l'aide du programme de Rietveld <sup>(16)</sup> effectué à partir des intensités des réflexions observées, nous donne comme valeur finale de ce paramètre,  $p = 0,66 \pm 0,03$ .

La formule s'écrit donc :  $[\text{Ca}^{2+} (\text{Cu}_{2,34}^{2+} \text{Mn}_{0,66}^{3+})] (\text{Mn}_{3,34}^{4+} \text{Mn}_{0,66}^{3+}) \text{O}_{12}$

ou encore :  $[\text{Ca}^{2+} (\text{Cu}_{0,78}^{2+} \text{Mn}_{0,22}^{3+})_3] (\text{Mn}_{0,835}^{4+} \text{Mn}_{0,165}^{3+})_4 \text{O}_{12}$ .

Dans le tableau III-13, nous comparons les intensités observées des raies nucléaires aux intensités calculées pour les deux taux d'occupation  $p = 0$  et  $p = 0,66$ .

Le paramètre de maille observé à  $t = 164^\circ\text{C}$  vaut  $a = 7,32 \text{ \AA}$ , les paramètres de position des anions oxygène étant  $x = 0,3044(10)$ ,  $y = 0,1816(8)$  et  $z = 0$ . La distance  $\langle \text{Cu}_{0,78}^{2+}, \text{Mn}_{0,22}^{3+} \rangle - \text{O}$  obtenue, à cette température, sur le site carré est de  $1,952(5) \text{ \AA}$  en accord, compte-tenu de la dilatation thermique, avec celle déterminée à  $20^\circ\text{C}$  par diffraction X ( $1,942 \text{ \AA}$ ) ; la présence de  $\text{Mn}^{3+}$  dont le rayon ionique est plus petit que celui de  $\text{Cu}^{2+}$  explique donc bien l'anomalie de distance observée sur le tableau III-12.

TABLEAU III-13

Comparaison des intensités nucléaires observées et calculées

h k l	I <sub>obs.</sub>	Ca(Cu <sub>2,34</sub> <sup>2+</sup> Mn <sub>0,66</sub> <sup>3+</sup> )Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub> p = 0,66 I <sub>cal.</sub>	CaCu <sub>3</sub> Mn <sub>4</sub> O <sub>12</sub> p = 0 I <sub>cal.</sub>
1 1 0	0,8	0,4	1,9
2 0 0	41	42	58
2 1 1	11,5	10	15,7
2 2 0	37	37	9,4
3 1 0	250	238	188
2 2 2	446	443	433
3 2 1	277	283	217
4 0 0	47	54	70
3 3 0	}	63	65,5
4 1 1			
4 2 0	97	114	168

\*Intensité non mesurable

### C - INFLUENCE DE LA PRÉPARATION SUR LA STOECHIOMÉTRIE

Nous avons vu que la préparation des composés  $[\text{ThCu}_3] (\text{Mn}_{0,5}^{4+} \text{Mn}_{0,5}^{3+})_4 \text{O}_{12}$  et  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+} \text{Mn}_{0,22}^{3+})_3] (\text{Mn}_{0,835}^{4+} \text{Mn}_{0,165}^{3+})_4 \text{O}_{12}$  s'effectue par synthèse hydrothermale basse pression (# 1,5 kbar, 600°C).

Bien que ces composés soient tous deux préparés dans les mêmes conditions, nous constatons qu'il existe, pour l'un des deux, un transfert de cation sur le site C. Nous pensons que ce phénomène de transfert est lié à la fois à la taille du cation moyen occupant le site B mais aussi au paramètre pression lors de la préparation.

Dans le composé  $[\text{ThCu}_3] \text{Mn}_4 \text{O}_{12}$ , le site B est occupé en proportion égale pour les cations  $\text{Mn}^{4+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  dont les rayons ioniques ont pour valeurs :  $r(\text{Mn}^{4+}) = 0,54 \text{ \AA}$  et  $r(\text{Mn}^{3+}) = 0,64 \text{ \AA}$  ; le rayon moyen vaut donc  $r_B = 0,59 \text{ \AA}$ .

Dans le composé  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+} \text{Mn}_{0,22}^{3+})_3] (\text{Mn}_{0,835}^{4+} \text{Mn}_{0,165}^{3+})_4 \text{O}_{12}$ , le rayon ionique moyen du cation occupant le site B a pour valeur  $r(B) = 0,835 \times 0,54 + 0,165 \times 0,64 = 0,56 \text{ \AA}$  alors que dans le composé  $[\text{CaCu}_3] \text{Mn}_4 \text{O}_{12}$  il serait  $r(B) = 0,54 \text{ \AA}$ .

Nous concluons donc que, pour une pression de préparation fixée

(# 1,5 kbar), le plus petit cation qui puisse occuper le site B a pour rayon  $r(B) = 0,56 \text{ \AA}$  puisque le composé  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ne se forme pas à cette pression.

Examinons maintenant le rôle de la pression ; nous avons récemment obtenu, pour synthèse hydrothermale sous très haute pression (80 kbar,  $900^\circ\text{C}$ ) un composé que nous appellerons " $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ", dont le paramètre de maille  $a$  est sensiblement plus petit que celui observé sur  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3](\text{Mn}_{0,835}^{4+}\text{Mn}_{0,165}^{3+})_4\text{O}_{12}$ . Le rayon ionique de  $\text{Mn}^{4+}$  étant plus petit que celui de  $\text{Mn}^{3+}$ , on peut en déduire que la proportion d'ions  $\text{Mn}^{4+}$  sur le site B est plus grande et que par conséquent nous sommes proches de la formule  $\text{CaCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ . La nécessité d'utiliser la haute pression pour synthétiser ce composé nous conduit à penser que celui-ci est métastable à la pression ordinaire probablement à cause de la taille trop faible de l'ion  $\text{Mn}^{4+}$ . Cette hypothèse est appuyée par le fait que la présence de la haute pression est indispensable pour la synthèse de produits tels que  $[\text{CaCu}_3^{2+}]\text{Cr}_4^{4+}\text{O}_{12}$  et  $[\text{CaCu}_3^{2+}]\text{Ge}_4^{4+}\text{O}_{12}$  dans lesquels  $r(\text{Cr}^{4+}) = r(\text{Ge}^{4+}) = r(\text{Mn}^{4+}) = 0,54 \text{ \AA}$ .

Nous concluons donc qu'il existe une limite pour le rayon moyen occupant le site B au-delà de laquelle la haute pression est indispensable à la formation du composé.

A basse pression, et lorsque celà est possible (c'est le cas de  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}]$ ), l'encombrement approprié du cation occupant le site B est obtenu par une réduction d'une partie des ions  $\text{Mn}^{4+}$  en ions  $\text{Mn}^{3+}$  ; la compensation des charges électroniques impose alors la présence simultanée sur le site C d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ . Ce phénomène n'est évidemment pas possible sur les composés  $\text{CaCu}_3\text{Cr}_4\text{O}_{12}$  et  $\text{CaCu}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ .

## VI - CONCLUSION

La structure cristalline des composés  $[\text{AC}_3]\text{B}_4\text{O}_{12}$  se caractérise principalement par la distorsion du réseau d'octaèdres par rapport à celui de la pérovskite idéale, distorsion induite par la coordination quatre, caractéristique du site C ; il semble donc que la présence d'ions Jahn-Teller tels que  $\text{Cu}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{3+}$  sur ce site soit responsable de la stabilité de cette structure. Le doublement du paramètre de réseau  $a$  ( $a \# 2 a_0$ ) est dû à l'ordre cristallographique entre les sites A et C, ainsi qu'à l'enchaînement en zig-zag des octaèdres  $\text{BO}_6$ .



## CHAPITRE II

### PROPRIÉTÉS ET STRUCTURES MAGNÉTIQUES DE QUELQUES COMPOSÉS

#### DE FORMULE $[ACu_3]B_4O_{12}$

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés ainsi que les structures magnétiques des composés  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ,  $ThCu_3Mn_4O_{12}$  et  $(CaCu_{2,34}^{2+}Mn_{0,66}^{3+})Mn_4O_{12}$  ; le premier composé est antiferromagnétique alors que les deux derniers sont respectivement ferri- et ferromagnétique.

#### I - ÉTUDE DE $[CaCu_3]Ti_4O_{12}$

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur un échantillon polycristallin, entre la température de l'hélium liquide et la température ambiante, à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant dans un champ de 9560 Oe. La courbe de susceptibilité ainsi obtenue (figure III-7) nous indique que le composé présente un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel  $T_N = 27 \pm 2$  K et une température de Curie paramagnétique  $\theta_p = -25 \pm 3$  K ; la constante de Curie expérimentale rapportée à un ion gramme  $Cu^{2+}$  est :  $C_{exp} = 0,39 \pm 0,01$  u.e.m., valeur proche de la constante de Curie théorique calculée dans le cas où le moment orbital est bloqué :  $C_{thé.} = 0,375$  u.e.m.

Afin de confirmer cet ordre antiferromagnétique, et aussi pour connaître la valeur du moment magnétique porté par l'ion  $Cu^{2+}$ , nous avons effectué, sur le même échantillon polycristallin, une étude par diffraction neutronique au-dessous de la température d'ordre.

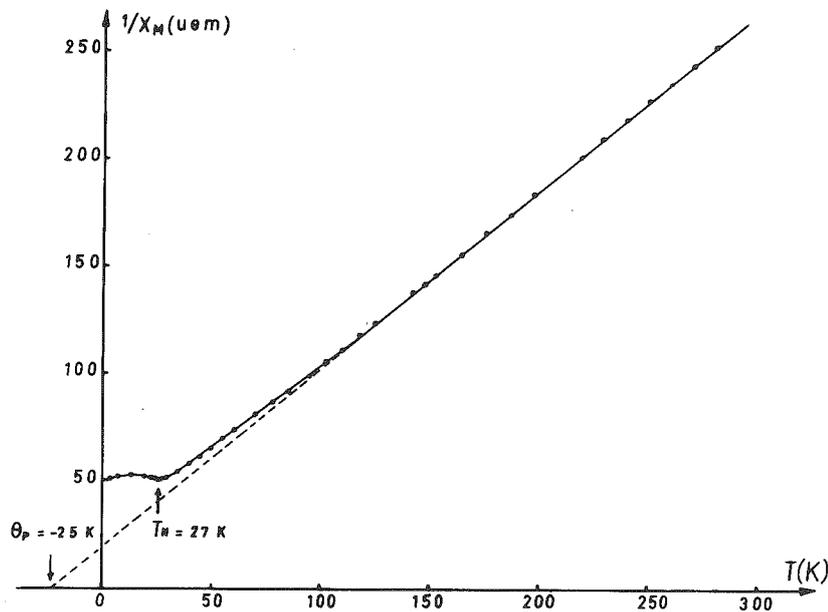


FIGURE III-7

$1/\chi_M(T)$  du composé  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Au cours d'expériences préliminaires, nous avons constaté que les pics de diffraction magnétique étaient confondus avec certains pics de diffraction nucléaire dus à la longueur d'onde  $\lambda/2$ , et que de plus, l'intensité de ces pics de diffraction magnétique était faible. Afin d'avoir une précision relativement acceptable sur les intensités magnétiques observées, nous avons été amenés à utiliser le spectromètre à multi-détecteurs DIB de l'Institut Laue-Langevin. Ce spectromètre, positionné sur les guides de neutrons, utilise un faisceau de neutrons thermiques dont le spectre est déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Après une réflexion (002) sur un monochromateur de graphite et une absorption sélective en longueur d'onde par différents filtres de graphite, le faisceau sur l'échantillon est monochromatique ( $\lambda = 2,395 \text{ \AA}$ ) avec un flux  $\Phi = 10^6 \text{ neutrons/cm}^2/\text{s}$ ; les intensités relatives à  $\lambda/2$  et  $\lambda/3$  sont alors respectivement  $2 \cdot 10^{-3}$  et  $3 \cdot 10^{-4}$  (18) (19). La pureté du faisceau incident (ne contenant plus de neutrons rapides) ainsi que l'absence quasi-totale des réflexions d'ordre supérieur nous ont permis d'obtenir des pics de diffraction magnétique bien définis.

Plusieurs diagrammes ont été enregistrés dans le domaine magnétiquement ordonné ( $T < 27 \text{ K}$ ); sur la figure III-8 nous reportons les diagrammes enregistrés à 2,5 K et 49 K.

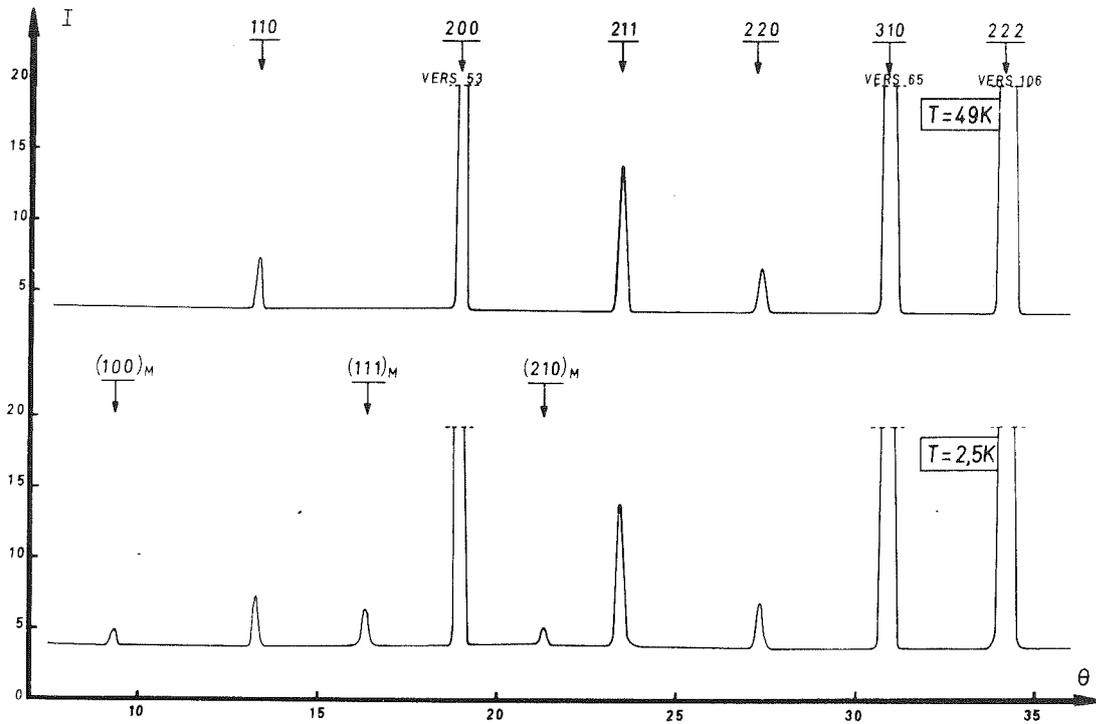


FIGURE III-8  
 Diagrammes de diffraction neutronique obtenus  
 sur le composé  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ;  $\lambda = 2,395 \text{ \AA}$

Sur le diagramme obtenu à  $T = 2,5 \text{ K}$  nous constatons l'apparition de raies magnétiques qui s'indexent dans une maille primitive ( $h + k + l = 2n + 1$ ) ; cela indique que la translation cristallographique  $\vec{T} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  devient une anti-translation magnétique.

L'application de la théorie macroscopique sur le groupe  $\text{Im}\bar{3}$  est reportée dans l'annexe. Le calcul des intensités magnétiques, en utilisant comme facteur de forme magnétique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  celui donné par Humebayashi <sup>(20)</sup> nous montre que nous sommes dans le cas où  $a \neq b \neq c$  avec

$$a = s_{1x} = s_{2y} = s_{3z} = 0,42 \pm 0,03 \mu_B$$

$$b = s_{2x} = s_{3y} = s_{1z} = 0,80 \pm 0,04 \mu_B$$

$$c = s_{3x} = s_{1y} = s_{2z} = 0,31 \pm 0,02 \mu_B$$

les moments magnétiques portés par les atomes 1', 2', 3' étant respectivement opposés à ceux portés par les atomes 1, 2, 3. Le moment  $\mu$  porté par l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  est :  $\mu = 0,96 \pm 0,05 \mu_B$ .

Sur la figure III-9, nous représentons dans l'espace le moment porté par l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  situé en  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ; l'angle  $\theta$  qu'il fait avec l'axe  $\vec{Oz}$  est de  $33 \pm 3^\circ$  et l'angle  $\phi$  que fait sa projection sur le plan  $xOy$  (plan des quatre premiers voisins oxygène) avec l'axe  $\vec{Ox}$  vaut  $37 \pm 4^\circ$ .

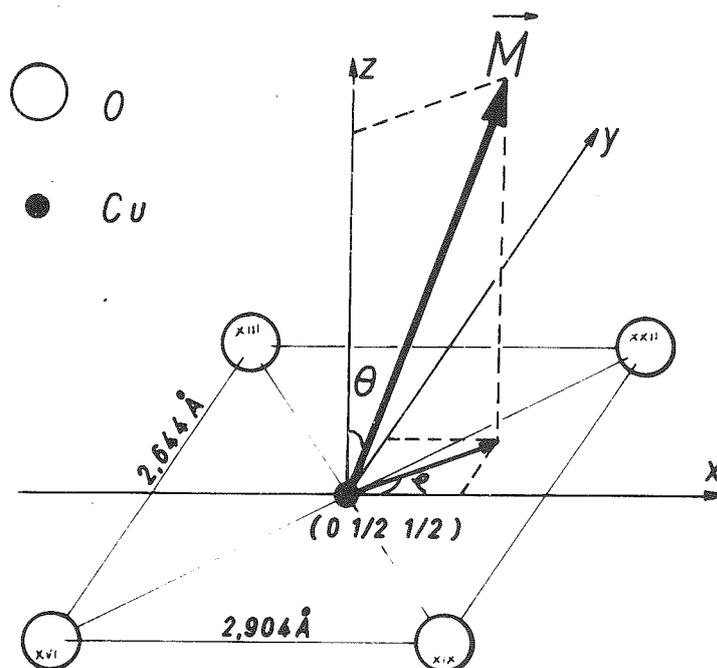


FIGURE III-9

Orientation du moment magnétique porté par l'ion  $\text{Cu}^{2+}$  situé en  $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$   
 (la numérotation des atomes correspond à celle de la figure III-4)

Nous remarquons que cet angle est très proche, à la précision des mesures près, de l'angle  $\phi_0$  que fait la diagonale  $\text{O}_{\text{XVI}} - \text{O}_{\text{XXII}}$  avec l'axe  $Ox$  ( $\phi_0 = 42,3^\circ$ ); (si  $\phi = \phi_0$ , alors le moment magnétique  $\vec{M}$  est situé dans le plan  $xx0$ ). La symétrie de cette configuration magnétique ne conserve que l'axe ternaire et le centre de symétrie  $\bar{1}$  qui est un anti-élément (groupe de Schubnikov  $R\bar{3}'$ ). Dans le tableau III-14, nous comparons les intensités magnétiques observées et calculées à l'aide de ce modèle.

Les diagrammes de diffraction neutronique effectués aux températures plus élevées nous ont permis de tracer la variation thermique des intensités magnétiques (figure III-10) qui confirme le point d'ordre antiferromagnétique

( $T_N = 27$  K) déterminé par mesure de susceptibilité. Dans le tableau III-15, nous mettons en évidence la variation de la valeur du moment magnétique de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , ainsi que celle des angles  $\theta$  et  $\phi$ , en fonction de la température.

TABLEAU III-14  
 Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées à  
 $T = 2,5$  K ;  $\mu_{(\text{Cu}^{2+})} = 0,96 \pm 0,05 \mu_B$

h k l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
1 0 0	1,2	1,4
1 1 1	9,0	9,1
2 1 0	4,7	4,6

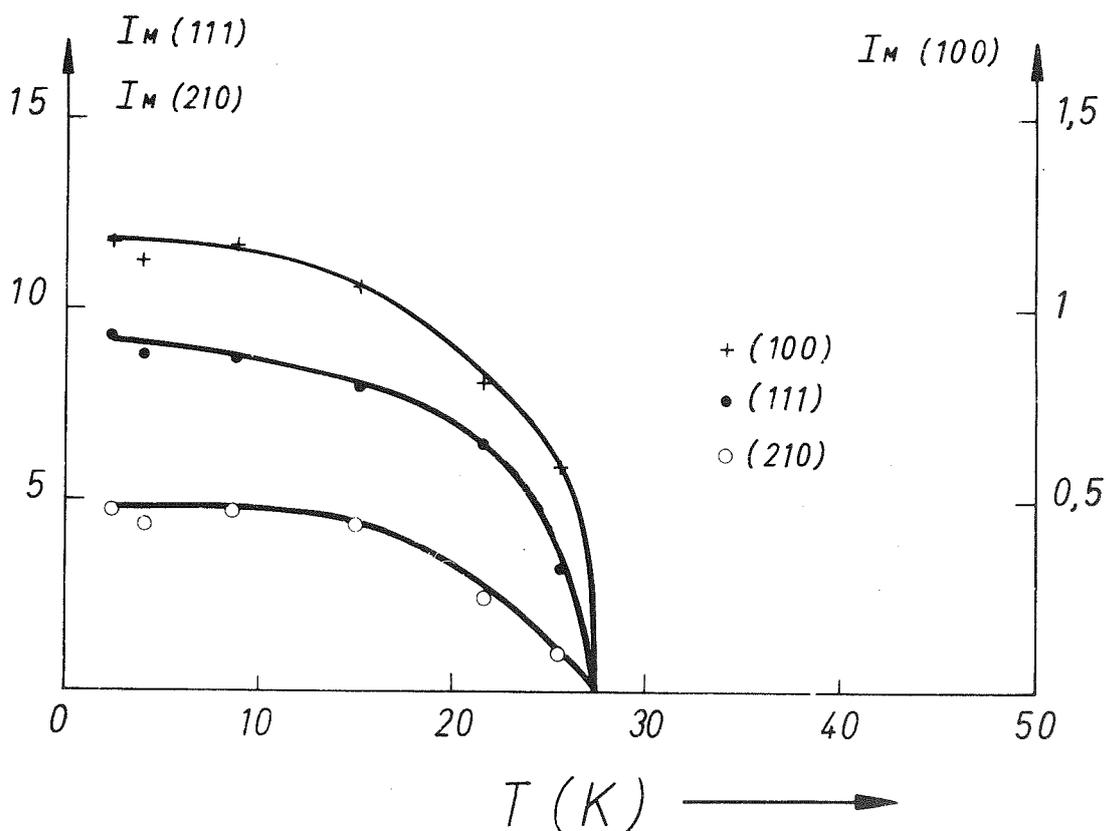


FIGURE III-10  
 Variation thermique des intensités magnétiques de  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

TABLEAU III-15

Variation thermique de la valeur du moment magnétique  $\mu_{(\text{Cu}^{2+})}$   
ainsi que de son orientation

T(K)	$\mu(\mu_B)$	$\theta(^{\circ})$	$\phi(^{\circ})$
2,5	0,96(5)	$33 \pm 3$	$37 \pm 4$
4	0,96(5)	$33 \pm 3$	$37 \pm 4$
8,8	0,96(5)	$33 \pm 3$	$37 \pm 4$
15,2	0,91(5)	$31 \pm 3$	$37 \pm 4$
21,6	0,75(8)	$42 \pm 6$	$37 \pm 4$
25,6	0,5(1)	$70 \pm 5$	$42 \pm 8$

### DISCUSSION

Ce qui caractérise cette structure magnétique est la non colinéarité des moments magnétiques portés par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  situés dans un même plan (111) ; cependant, lorsque l'on passe d'un plan à l'autre, l'anti-parallélisme des moments est imposé par le caractère "anti-translation magnétique" de la translation cristallographique  $\vec{I}$ . Ceci est d'ailleurs confirmé par les résultats obtenus par mesures de susceptibilité (figure III-7) ; en effet, si l'on décompose le réseau C ( $\text{C} = \text{Cu}^{2+}$ ) en deux sous-réseaux  $C_1$  et  $C_2$  et si l'on appelle  $n_{C_1C_1}$  et  $n_{C_1C_2}$  les coefficients de champ moléculaire représentatifs des interactions magnétiques à l'intérieur et entre sous-réseaux, on obtient :

$$T_N = \frac{C(\text{Cu}^{2+})}{2} (n_{C_1C_1} - n_{C_1C_2}) = 27 \text{ K} \quad (C(\text{Cu}^{2+}) = \text{constante de Curie de l'ion } \text{Cu}^{2+} ;$$

$$\text{et } \theta_p = \frac{C(\text{Cu}^{2+})}{2} (n_{C_1C_1} + n_{C_1C_2}) = - 25 \text{ K.} \quad C(\text{Cu}^{2+}) \# 0,38 \text{ u.e.m./mole}$$

De ces relations, on déduit les valeurs  $n_{C_1C_1} = + 5$  et  $n_{C_1C_2} = - 138$  (Oe/u.e.m./mole) ; la forte valeur négative de l'interaction  $n_{C_1C_2}$  entre sous-réseaux est en bon accord avec le caractère antiferromagnétique observé.

Afin d'expliquer cette configuration de spins, des calculs d'interactions ont été effectués par Lacroix (20 bis) ; ils montrent que les interactions directes Cu-Cu entre premiers, deuxièmes ou troisièmes voisins sont négligeables

du fait du faible recouvrement des orbitales du cuivre. Seules les interactions de type superéchange à travers l'ion  $Ti^{4+}$  sont non négligeables, et confirment de plus l'antiferromagnétisme entre plans de cuivre.

Quant à la non colinéarité des moments des ions  $Cu^{2+}$  situés dans un même plan (111), aucune explication n'a jusque là été apportée, et de ce fait mérite, dans l'avenir, une étude théorique approfondie.

## II - ÉTUDE DE $[TlCu_3Mn_4O_{12}]$

### A - STRUCTURE MAGNÉTIQUE À $T = 4,2$ K

Le faible volume de notre échantillon ( $\# 1 \text{ cm}^3$ ) nous a amené à utiliser comme appareillage de diffraction neutronique le spectromètre à multi-détecteurs D1B de l'Institut Laue-Langevin.

L'observation du diagramme effectué à  $T = 4,2$  K (figure III-11) nous indique que l'intensité de certains pics de diffraction nucléaire a augmenté ; les raies dues à la contribution magnétique poussent donc sur les raies nucléaires, c'est-à-dire qu'elles respectent l'extinction du groupe  $Im\bar{3}$  ( $h + k + l = 2n$ ), le vecteur de propagation  $\vec{k}$  de la structure magnétique est donc nul. De ces observations, nous pouvons également dire que la translation cristallographique  $\vec{T} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  est une translation magnétique.

Si nous numérotions les ions magnétiques comme il suit :

$$(6b) \quad Cu^{2+} \quad \begin{array}{l} (1) \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \quad ; \ (2) \ 0 \ \frac{1}{2} \ 0 \quad ; \ (3) \ 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \\ (1') = (1) + \vec{T} \ ; \ (2') = (2) + \vec{T} \ ; \ (3') = (3) + \vec{T} \end{array}$$

$$(8c) \quad \langle Mn_{0,5}^{4+}, Mn_{0,5}^{3+} \rangle \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ (1) \quad ; \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ (2) \\ (1') = (1) + \vec{T} \ ; \ (2') = (2) + \vec{T} \ ; \\ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ (3) \quad ; \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ (4) \\ (3') = (3) + \vec{T} \ ; \ (4') = (4) + \vec{T} \end{array} \right.$$

$$\text{avec } \vec{T} = [\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]$$

alors les moments magnétiques appelés respectivement  $\vec{s}_{j'}$ , ( $j' = 1', 2', 3'$ ) et  $\vec{S}_{j'}$ , ( $j' = 1', 2', 3', 4'$ ) seront donc parallèles aux moments appelés  $\vec{s}_j$  et  $\vec{S}_j$ .

Les vecteurs de base obtenus (cf. annexe, tableau A-9) conduisent à plusieurs configurations possibles des moments magnétiques portés par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle$ ; le seul examen des facteurs de structure magnétique nous permet d'éliminer les modes antiferromagnétiques du site octaédrique; en effet, les parties géométriques de ces facteurs de structure magnétique s'écrivent :

$$\begin{aligned} \vec{F}_M(110) &= \vec{F}_M(330) = -(\vec{s}_1 + \vec{s}_2 - \vec{s}_3) - \vec{A} \\ \vec{F}_M(211) &= (\vec{s}_1 - \vec{s}_2 - \vec{s}_3) + \vec{C} \\ \vec{F}_M(310) &= -(\vec{s}_1 + \vec{s}_2 - \vec{s}_3) + \vec{A} \\ \vec{F}_M(321) &= -(\vec{s}_1 - \vec{s}_2 + \vec{s}_3) - \vec{C} \\ \vec{F}_M(200) &= \vec{F}_M(222) = \vec{F}_M(420) = (\vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3) - \vec{F} \\ \vec{F}_M(220) &= \vec{F}_M(400) = \vec{F}_M(422) = (\vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_3) + \vec{F} \quad (*) \end{aligned}$$

et les seules réflexions observables (figure III-11) sont les réflexions (200), (420), (220) et (422) (les raies (222) et (400) sont observables mais non mesurables pour des raisons d'imprécision).

L'affinement de la structure magnétique à l'aide d'un programme écrit par Wolfers <sup>(22)</sup>, conduit à un modèle colinéaire ferrimagnétique dans lequel les moments magnétiques portés par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle$  sont alignés selon l'axe ternaire [111]. La comparaison entre les intensités magnétiques observées et calculées dans ce modèle (figure III-12) est faite dans le tableau III-16.

Les valeurs expérimentales des moments magnétiques sont respectivement :

$$\begin{aligned} \mu(\text{Cu}^{2+}) &= 1 \pm 0,05 \mu_B \\ \mu(\langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle) &= 3,1 \pm 0,1 \mu_B \end{aligned}$$

(\*) Les vecteurs  $\vec{F}$ ,  $\vec{G}$ ,  $\vec{C}$ ,  $\vec{A}$  correspondent aux configurations désormais classiques <sup>(21)</sup>.

Elles sont en bon accord avec celles généralement observées :

$$\begin{aligned} \mu(\text{Cu}^{2+}) &= 0,96 \mu_B \text{ dans le composé } \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} \text{ (cf. le paragraphe I précédent) ;} \\ \mu(\text{Mn}^{3+}) &= 3,5 \mu_B \text{ dans } \text{YMnO}_3 \text{ (23), } \text{PrMnO}_3 \text{ et } \text{NdMnO}_3 \text{ (24) ;} \\ \mu(\text{Mn}^{4+}) &= 2,6 \mu_B \text{ dans } \text{BiMn}_2\text{O}_5 \text{ (25).} \end{aligned}$$

L'aimantation totale, selon l'axe de facile aimantation [111], a donc pour valeur :

$$\sigma = (3,1 \pm 0,1) \times 4 - (1 \pm 0,05) \times 3 = 9,4 \pm 0,5 \mu_B/\text{mol.}$$

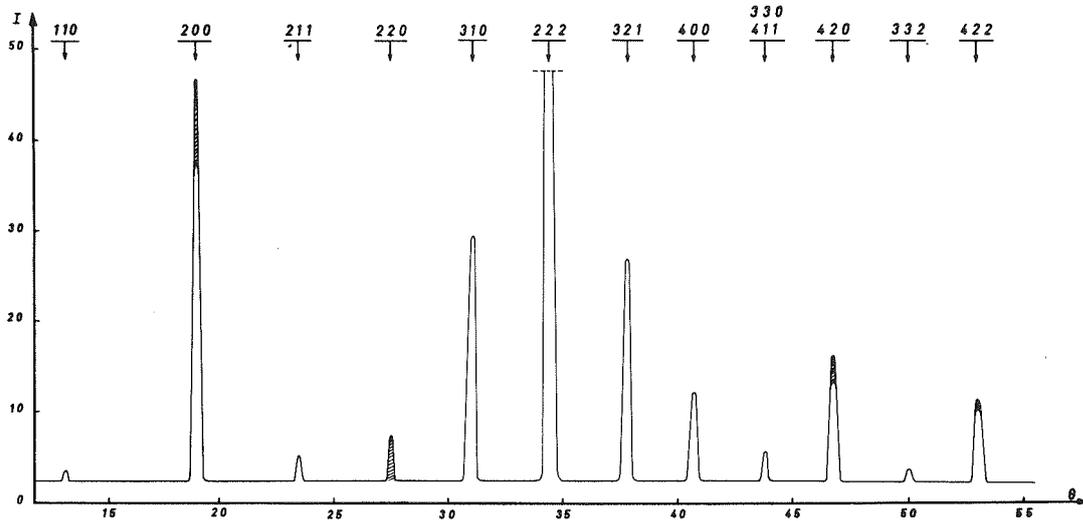


FIGURE III-11

Diagrammes de diffraction neutronique ( $\lambda = 2,395 \text{ \AA}$ ) obtenus sur le composé  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  à  $T = 570 \text{ K}$  et  $T = 4,2 \text{ K}$  ; en hachuré les contributions magnétiques mesurables

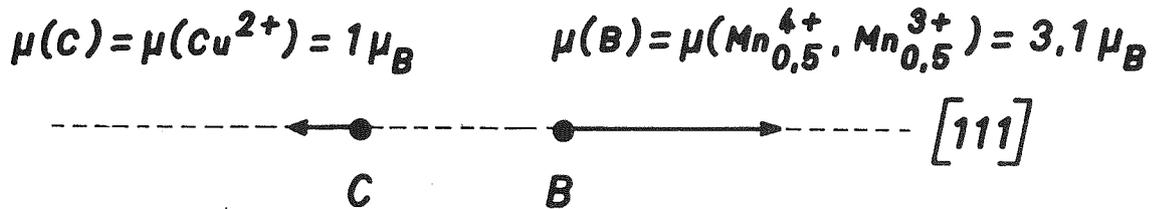


FIGURE III-12

Structure magnétique de  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

TABLEAU III-16

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées (a) dans  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$   
 $T = 4,2 \text{ K}$  ;  $\mu(\text{Cu}^{2+}) = 1 \mu_B$ ,  $(\langle \text{Mn}_{0,5}^{3+}, \text{Mn}_{0,5}^{4+} \rangle) = 3,1 \mu_B$

h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>cal.</sub>	h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>cal.</sub>
1 1 0	~ 0(b)	2,1	4 0 0	(d)	20
2 0 0	190	194	3 3 0	} ~ 0(b)	2,7
2 1 1	~ 0(b)	3,2	4 1 1		
2 2 0	111	92	4 2 0	270(d)	224
3 1 0	~ 0(b)	2,6	3 3 2	~ 0	~ 0
2 2 2	(c)	137	4 2 2	54(d)	38
3 2 1	~ 0(b)	4,3			

- (a) Dans tous nos calculs, nous avons pris, pour  $\text{Cu}^{2+}$ , le facteur de forme donné par Umebayashi (20), et pour  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ , les facteurs de forme respectivement donné et extrapolé à partir des calculs de Watson et Freeman (26).
- (b) Intensités magnétiques nulles aux imprécisions de mesure.
- (c) Intensité magnétique non observable du fait de la très grande valeur de l'intensité nucléaire.
- (d) Intensités magnétiques non mesurables ou mal mesurables du fait de la mauvaise détermination du fond continu.

### B - STRUCTURE MAGNÉTIQUE À T = 300 K

Les différents diagrammes de diffraction neutronique que nous avons obtenus à la température ambiante ( $T = 300 \text{ K}$ ) indiquent qu'il n'y a pas de changement de structure magnétique entre l'hélium liquide et cette température. La diminution observée sur les intensités magnétiques traduit, dans le modèle ferri-magnétique décrit au paragraphe précédent, une diminution des moments magnétiques des ions occupant les sites B et C (tableau III-17) :

$$\mu(\text{B}) = \mu(\langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle) = 2,3 \pm 0,1 \mu_B$$

$$\mu(\text{C}) = \mu(\text{Cu}^{2+}) = 0,6 \pm 0,1 \mu_B$$

La valeur de l'aimantation résultante devient alors :

$$\sigma = (2,3 \pm 0,1) \times 4 - (0,6 \pm 0,1) \times 3 = 7,4 \pm 0,7 \mu_B/\text{mol.}$$

TABLEAU III-17

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées dans  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$   
 $T = 300 \text{ K} ; \mu(\text{Cu}^{2+}) = 0,6 \mu_B, \mu(\langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle) = 2,3 \mu_B$

h k l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{cal.}}$
2 0 0	100	110
2 2 0	63	70
2 2 2	(c)	85
4 0 0	13	15
4 2 0	140	134
4 2 2	48(d)	32

(c), (d) : cf. légende du tableau III-16

### C - COMPARAISON DE CES RÉSULTATS AVEC CEUX OBTENUS PAR MESURES MAGNÉTIQUES

Les mesures de susceptibilité, effectuées dans le domaine paramagnétique à l'aide d'une balance à translation, conduisent à une température d'ordre :  $T_N = 430 \text{ K}$  <sup>(27)</sup>.

Les courbes d'aimantation, obtenues dans le domaine ordonné par la méthode d'extraction axiale dans un champ de 25 kOe, ne sont pas interprétables ; en effet, un champ extérieur de l'ordre de 40 kOe est nécessaire pour saturer l'aimantation. Nous avons donc dû avoir recours aux appareillages du Service National des Champs Intenses. La bobine de Bitter que nous avons utilisée fournit sur l'échantillon un champ magnétique homogène maximum  $H \# 140\ 000 \text{ Oe}$  lorsque l'intensité qui la traverse est de l'ordre de  $2 \times 6500 \text{ A}$  <sup>(28)</sup>.

Les courbes d'aimantation, obtenues avec un tel appareillage, peuvent être représentées par une expression de la forme  $\sigma = \sigma_0 + \chi H$  où  $\sigma_0$  représente l'aimantation extrapolée en champ nul et  $\chi$  une susceptibilité superposée (figure III-13). La valeur de l'aimantation à saturation  $\sigma_0$  obtenue à  $T = 4,2 \text{ K}$  ( $\sigma_0 = 60 \text{ u.e.m./g}$  soit  $\sigma_0 = 9,0 \mu_B/\text{mol.}$ ) est en bon accord avec la valeur de l'aimantation spontanée déterminée à partir des mesures de diffraction neutronique à la même température ( $\sigma = 9,4 \pm 0,5 \mu_B/\text{mol.}$ ). Signalons que la prise en considération d'impuretés paramagnétiques, diamagnétiques, ou antiferromagnétiques telles que  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , dans une limite de 5 % (valeur maximum possible),

entraîne, par l'intermédiaire de la correction de masse, une augmentation de  $\sigma_0$  de l'ordre de  $0,5 \mu_B/\text{mol}$ . La valeur de  $\chi$  déterminée à  $T = 4,2 \text{ K}$  vaut :  
 $\chi = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ u.e.m./g}$ .

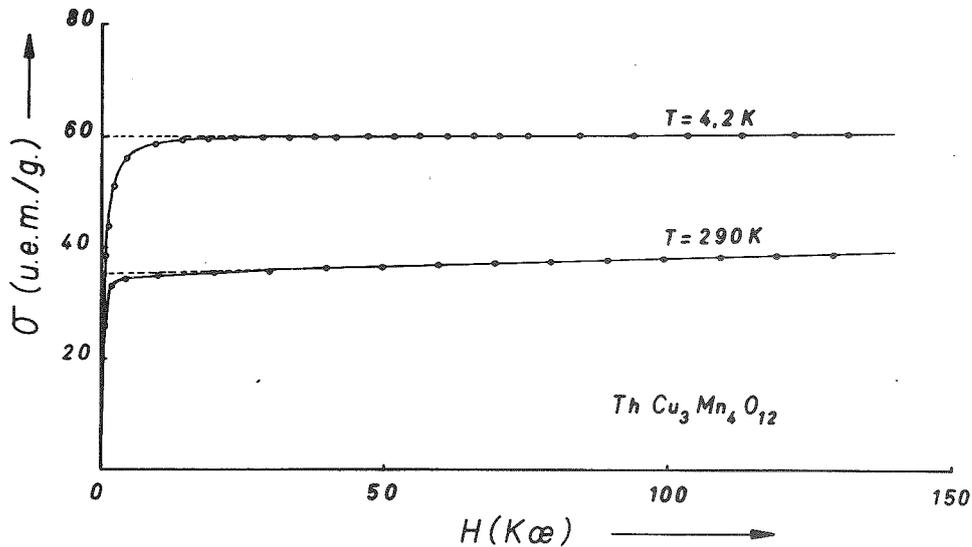


FIGURE III-13

Aimantations de  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  en fonction du champ appliqué,  
à  $T = 4,2 \text{ K}$  et  $T = 290 \text{ K}$ .

L'aimantation  $\sigma_0$ , que l'on obtient à la température ambiante, a pour valeur, compte-tenu de la correction due aux éventuelles impuretés :

$$35,5 \text{ u.e.m./g} < \sigma_0 < 37,3 \text{ u.e.m./g}$$

ou encore  $5,4 \mu_B/\text{mol} < \sigma_0 < 5,7 \mu_B/\text{mol}$ .

L'accord avec l'aimantation résultante obtenue à  $T = 300 \text{ K}$  par diffraction neutronique ( $\sigma = 7,4 \pm 0,7 \mu_B/\text{mol}$ .) est manifestement mauvais. Une sous estimation de la grande imprécision sur l'aimantation due à la faiblesse des intensités des réflexions magnétiques ne peut, à elle seule, justifier cet écart constaté sur ces deux valeurs d'aimantation. Un phénomène tel que l'anisotropie de l'aimantation pourrait bien en être la cause ; seules des études d'aimantation sur un monocristal selon différentes directions permettront de confirmer cette hypothèse (14).

## D - DISCUSSION

Les coefficients de champ moléculaire, déterminés à partir de la courbe de susceptibilité dans le domaine paramagnétique <sup>(27)</sup>, et ce dans l'hypothèse d'un modèle à deux sous-réseaux B et C <sup>(29)</sup>, ont pour valeurs :

$$n_{BB} = + 3, n_{BC} = - 228, n_{CC} = - 162 \text{ (Oe/u.e.m./mole)} \quad (30)$$

Le coefficient  $n_{CC}$  que l'on obtient, dans le composé  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , à partir des valeurs de  $T_N$  et  $\theta_p$ , est :  $n_{CC} = - 138 \text{ (Oe/u.e.m./mole)}$ .

Les interactions négatives cuivre-cuivre, dans ces deux composés, sont donc sensiblement égales ; l'interaction B-B ( $B = \langle \text{Mn}_{0,5}^{4+}, \text{Mn}_{0,5}^{3+} \rangle$ ), quant à elle, est pratiquement nulle ( $n_{BB} = + 3$ ). L'interaction B-C (manganèse-cuivre) qui est la plus forte ( $n_{BC} = - 228$ ) explique donc cette configuration ferrimagnétique.

Cependant, dans certains composés tels que  $[\text{NaMn}_3^{3+}](\text{Mn}_{0,5}^{4+}\text{Mn}_{0,5}^{3+})_4\text{O}_{12}$  et  $[\text{CaMn}_3](\text{Mn}_{0,25}^{4+}\text{Mn}_{0,75}^{3+})_4\text{O}_{12}$  l'interaction B-C n'est plus une interaction manganèse-cuivre, mais devient une interaction manganèse-manganèse, et l'on constate un ordre antiferromagnétique vers 16 K <sup>(31)(32)</sup>.

C'est donc bien à la présence de manganèse et de cuivre respectivement sur les sites B et C et à leur forte interaction que l'on doit attribuer l'ordre ferrimagnétique observé jusqu'à haute température ( $T_N = 430 \text{ K}$ ).

## III - ÉTUDE DE $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3](\text{Mn}_{0,835}^{4+}\text{Mn}_{0,165}^{3+})_4\text{O}_{12}$

### A - STRUCTURE MAGNÉTIQUE À $T = 4,2 \text{ K}$

L'observation du diagramme effectué à  $T = 4,2 \text{ K}$  (figure III-14) indique que, de même que pour le composé  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , les raies dues à la contribution magnétique poussent sur les raies nucléaires, ce qui entraîne que le vecteur  $\vec{k}$  de propagation de la structure magnétique est nul ; la translation cristallographique  $\vec{T} = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}]$  est, là encore, une translation magnétique.

Les intensités magnétiques observées les plus intenses étant celles des raies (200), (220), (400), (420), (422), nous en concluons, grâce à l'examen des facteurs de structures définis dans le paragraphe II-A précédent, que les

seuls modèles possibles sont les modèles ferro- ou ferrimagnétiques. Cependant, contrairement à l'observation faite sur le composé  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ , l'intensité de la réflexion magnétique (200) est plus faible que celle de la (200) ; cela indique donc que nous sommes en présence, non pas d'un modèle ferrimagnétique, mais ferro-magnétique. L'affinement de cette configuration, à partir des intensités magnétiques les plus intenses conduit à un modèle colinéaire selon l'axe ternaire [111] (figure III-15).

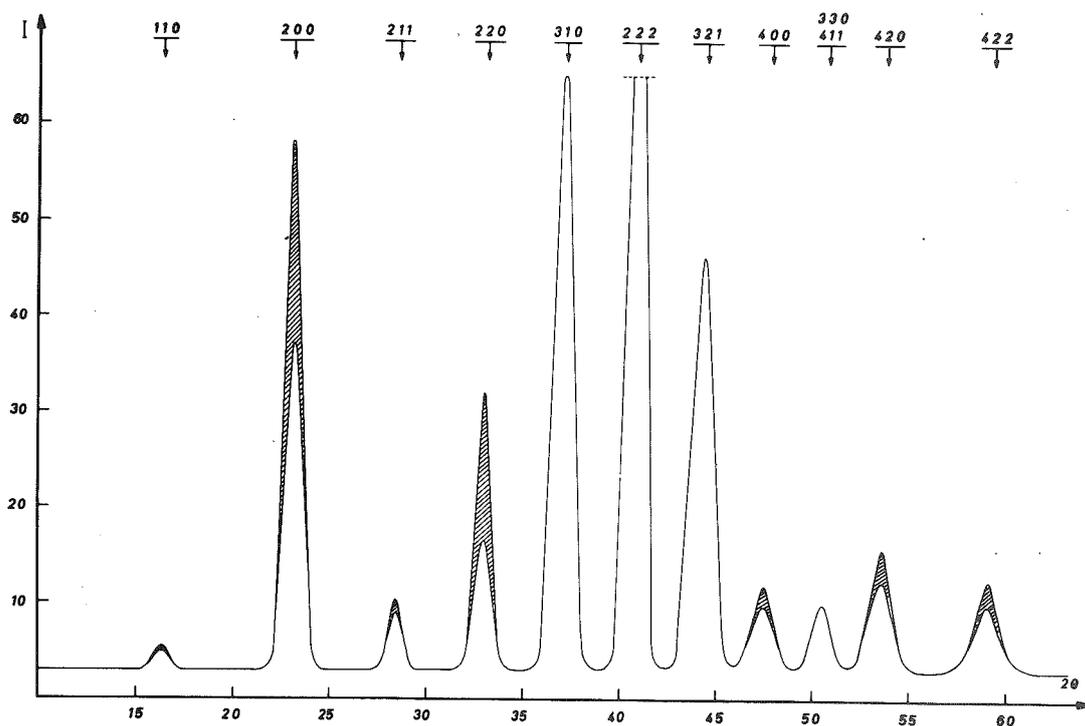


FIGURE III-14

Diagrammes de diffraction neutronique ( $\lambda = 1,47 \text{ \AA}$ ) obtenus sur le composé  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{2,34}^{2+}\text{Mn}_{0,66}^{3+})]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  à  $T = 440 \text{ K}$  et  $T = 4,2 \text{ K}$  ; en hachuré, les contributions magnétiques

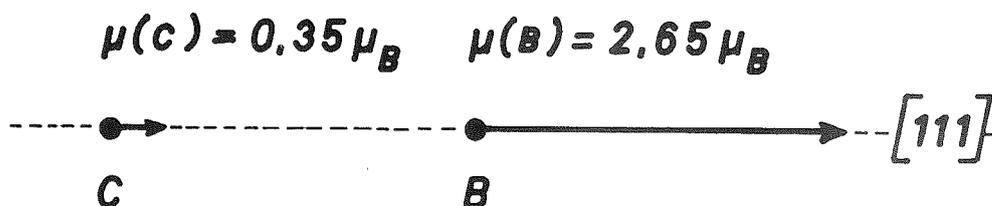


FIGURE III-15

Structure magnétique de  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3(\text{Mn}_{0,835}^{4+}\text{Mn}_{0,165}^{3+})_4]\text{O}_{12}$  à  $T = 4,2 \text{ K}$

Les valeurs des moments magnétiques portés par cet axe sont respectivement :

$$\begin{aligned} \mu(B) &= 2,65 \pm 0,1 \mu_B & B &= \langle \text{Mn}_{0,835}^{4+}, \text{Mn}_{0,165}^{3+} \rangle \\ \mu(C) &= 0,35 \pm 0,05 \mu_B & C &= \langle \text{Cu}_{0,78}^{2+}, \text{Mn}_{0,22}^{3+} \rangle \end{aligned}$$

Nous reportons dans le tableau III-18, la comparaison des intensités magnétiques observées les plus intenses à celles calculées dans ce modèle.

TABLEAU III-18  
 Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées dans  
 $\text{Ca}(\text{Cu}_{2,34}^{2+}\text{Mn}_{0,66}^{3+})(\text{Mn}_{3,34}^{4+}\text{Mn}_{0,66}^{3+})\text{O}_{12}$ ; T = 4,2 K

h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>cal.</sub>
2 0 0	67 ± 4	73
2 2 0	155 ± 8	162
2 2 2	(a)	49
4 0 0	41 ± 4	42
4 2 0	80 ± 7	76
4 2 2	86 ± 8	92

(a) intensité magnétique non observable du fait de la très grande valeur de l'intensité nucléaire.

### B - DISCUSSION DE CETTE STRUCTURE MAGNÉTIQUE

La valeur du moment, déterminée pour l'ion B ( $\mu(B) = 2,65 \pm 0,1 \mu_B$ ), compte-tenu des remarques faites au paragraphe II-A précédent, est en bon accord, aux incertitudes expérimentales près, avec la valeur que l'on peut prévoir :

$$\mu(\langle \text{Mn}_{0,835}^{4+}, \text{Mn}_{0,165}^{3+} \rangle) \# 0,835 \times 2,6 \mu_B + 0,165 \times 3,5 \mu_B = 2,75 \mu_B$$

Quant au moment moyen de l'ion C, il est, théoriquement, la résultante de deux contributions : l'une, provenant du moment de l'ion  $\text{Cu}^{2+}$ , l'autre, provenant du moment de l'ion  $\text{Mn}^{3+}$ . Ces deux contributions, que nous appellerons  $\vec{\mu}(C_1)$  et  $\vec{\mu}(C_2)$  ont pour valeurs :

$$\begin{aligned} \mu(C_1) &= \mu(\text{Cu}_{0,78}^{2+}) = 0,78 \times 1 = 0,78 \mu_B \\ \mu(C_2) &= \mu(\text{Mn}_{0,22}^{3+}) = 0,22 \times 3,5 = 0,77 \mu_B \end{aligned}$$

L'affinement indiquant, sur l'axe ternaire [111], un moment magnétique de  $0,35 \mu_B$ , nous en concluons donc que ce moment moyen de l'ion C est dans l'espace et non selon l'axe ternaire, c'est-à-dire qu'il existe, dans le plan (111), une composante antiferromagnétique.

Le développement de la théorie macroscopique (cf. Annexe, paragraphe IV) impose, dans le plan (111), un antiferromagnétisme soit en triangle, soit en étoile. Remarquons que l'introduction de cette composante antiferromagnétique supplémentaire ne modifie en rien les intensités des réflexions déjà calculées (tableau III-18) qui sont dues uniquement au modèle ferromagnétique, mais qu'en contre partie, elle influence grandement toute une autre famille de réflexions (tableau III-19).

Deux types de configurations sont possibles pour les moments  $\vec{\mu}(C_1)$  et  $\vec{\mu}(C_2)$  (figure III-16) tout en respectant la condition :

$$\vec{\mu}(C_1) \cos \theta_1 + \vec{\mu}(C_2) \cos \theta_2 = + 0,35 \mu_B$$

Dans le premier modèle (a) nous avons un couplage positif entre cuivre et manganèse du site C, alors que dans le second (b), le couplage est négatif. Seul le premier modèle (a), dans lequel  $\theta_1 = \theta_2 \neq 77^\circ$ , fournit une composante antiferromagnétique maximum ( $1,53 \mu_B$ ) dans le plan (111). Nous reportons, dans le tableau III-19, la comparaison des intensités magnétiques observées et calculées selon différents cas.

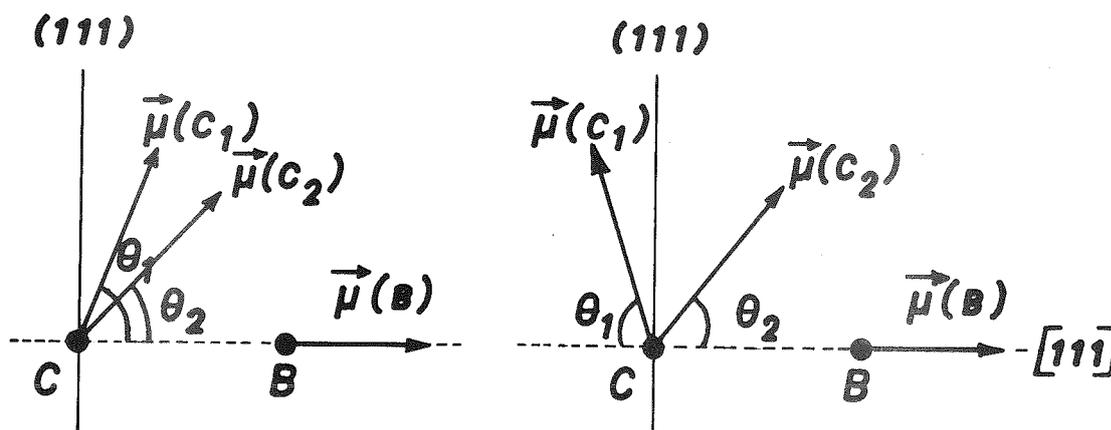
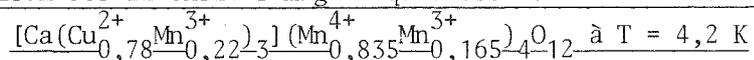


FIGURE III-16

Configurations possibles des moments magnétiques du sous-réseau C

TABLEAU III-19

Comparaison des intensités magnétiques observées et calculées dans



h k l	$I_{obs.}$	$I_{cal.}^{(1)}$	$I_{cal.}^{(2)}$	$I_{cal.}^{(3)}$
1 1 0	1,6	0,2	18	24
2 0 0	67	73	73	73
2 1 1	7,4	0,4	22	19
2 2 0	155	162	162	162
3 1 0	(a)	0,3	26	28
2 2 2	(b)	49	49	49
3 2 1	(a)	0,5	35	35
4 0 0	41	42	42	42
3 3 0	}	(a)	0,3	17
4 1 1				
4 2 0	80(c)	76	76	76
3 3 2	(a)	0,2	12	12
4 2 2	86(c)	92	92	92

$I_{cal.}^{(1)}$  Intensités calculées dans le modèle colinéaire (voir tableau III-18).

$I_{cal.}^{(2)}$  Intensités calculées dans le modèle où la composante antiferromagnétique supplémentaire est maximum ( $1,53 \mu_B$ ) dans le plan (111) ; configuration en triangle.

$I_{cal.}^{(3)}$  Idem que  $I_{cal.}^{(2)}$ , mais configuration en étoile.

(a) Intensités nulles aux imprécisions de mesure près.

(b) Intensité non observable du fait de la très grande valeur de l'intensité nucléaire.

(c) Intensités mal mesurées du fait de la mauvaise détermination du fond continu.

Bien que les intensités des réflexions magnétiques (110) et (211) soient très mal définies, elles fournissent cependant un ordre de grandeur ; on constate que les intensités calculées de ces deux raies, qu'il s'agisse de la configuration en étoile ou en triangle, sont trop fortes comparativement à celles observées. Nous concluons donc que la composante antiferromagnétique dans le plan (111) est plus faible que  $1,53 \mu_B$ . L'ajustement de cette composante ( $\mu = 0,65 \pm 0,25 \mu_B$ ) est très imprécis, car deux intensités seulement, faibles et assez mal définies, en constituent les données. Cependant, la connaissance de la valeur de cette composante antiferromagnétique nous permet de faire le choix entre les deux types de configurations possibles ; nous sommes dans le deuxième modèle où  $\theta_1 \neq 56^\circ$  et  $\theta_2 \neq 0$  ( $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont permutable). Une des contributions magnétiques est donc, aux incertitudes près, parallèle à l'axe ternaire [111]. Le couplage, au sein du site C, entre  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ , est négatif ; quant aux interactions B-C<sub>1</sub> et B-C<sub>2</sub>, l'une est positive alors que l'autre est négative.

### C - ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE

Les diagrammes de diffraction neutronique effectués aux températures T = 80, 145, 216, 288 K permettent de tracer la variation thermique des intensités magnétiques des réflexions (200) et (220) (figure III-17), qui confirme le point d'ordre à T<sub>C</sub> = 350 K.

Les structures magnétiques déterminées à ces différentes températures sont identiques à celle observée à T = 4,2 K ; nous reportons dans le tableau III-20 la variation thermique des moments magnétiques observés sur les sites B et C, ainsi que la valeur de l'aimantation spontanée correspondante.

TABLEAU III-20

T (K)	$\mu(B)$ ( $\mu_B$ )	$\mu(C)$ ( $\mu_B$ )	$\sigma$ ( $\mu_B$ )
4,2	$2,65 \pm 0,1$	$0,35 \pm 0,05$	$11,6 \pm 0,6$
88	$2,65 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,05$	$11,7 \pm 0,6$
145	$2,25 \pm 0,1$	$0,33 \pm 0,05$	$10,0 \pm 0,6$
216	$1,8 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,05$	$8,0 \pm 0,6$
288	$1,05 \pm 0,1$	$0,36 \pm 0,05$	$5,2 \pm 0,6$

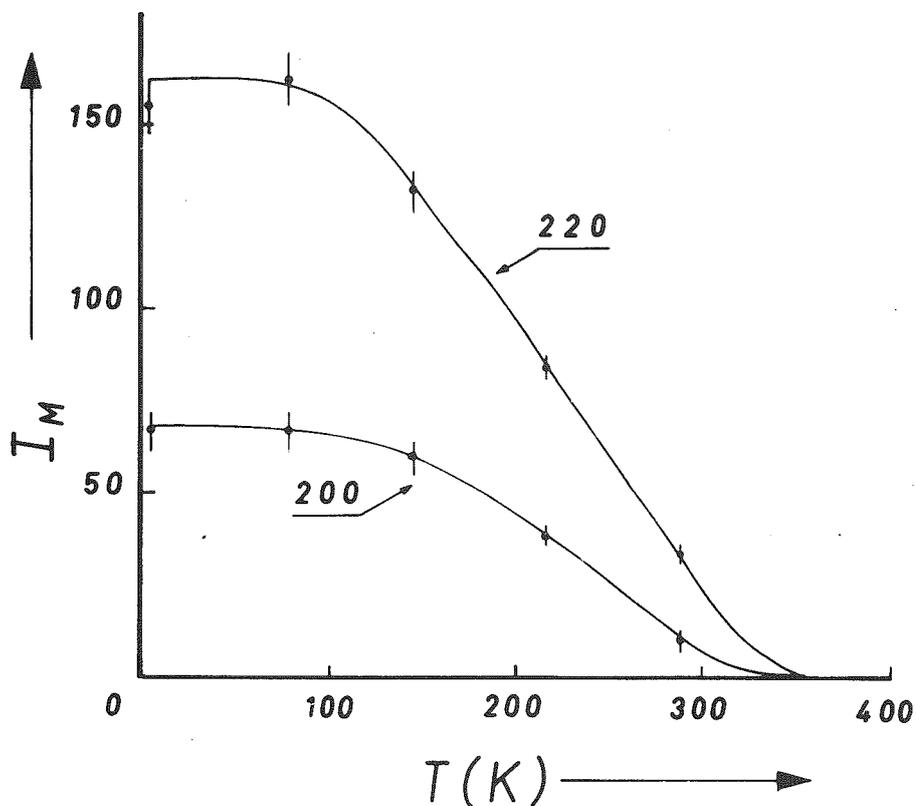


FIGURE III-17  
Variation thermique des intensités magnétiques des réflexions (200) et (220)  
du composé  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}]$

Les différentes valeurs de cette aimantation spontanée sont comparées sur la figure III-20 avec les valeurs de l'aimantation à saturation obtenues par mesures magnétiques.

#### D - MESURES MAGNÉTIQUES

Ces mesures ont été effectuées sur l'échantillon polycristallin que nous avons étudié par diffraction neutronique et dont nous connaissons, par conséquent, la composition chimique exacte.

##### A - Domaine Paramagnétique

L'exploration du domaine paramagnétique a été faite à l'aide d'une balance à translation sur un échantillon placé dans une ampoule de quartz scellée sous vide ; la température de Curie, déterminée en chauffant l'échantillon dans

le champ rémanent de l'électro-aimant (H # 120 Oe) est  $T_C = 350 \pm 2$  K ( $T_C = 77 \pm 2^\circ\text{C}$ ). La plage de température explorée varie donc de 350 K à 1220 K, température de décomposition du produit. Nous avons ainsi constaté qu'il existait, au-delà de la température de Curie  $T_C$  une aimantation résiduelle de l'ordre de 0,5 u.e.m./g, qui s'annulait vers 870 K ; nous attribuons cette aimantation résiduelle à une impureté ferromagnétique non décelable par diffraction X et par conséquent non identifiée. La courbe de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température débarrassée de l'aimantation ferromagnétique due à l'impureté et corrigée du diamagnétisme des ions est reportée sur la figure III-18.

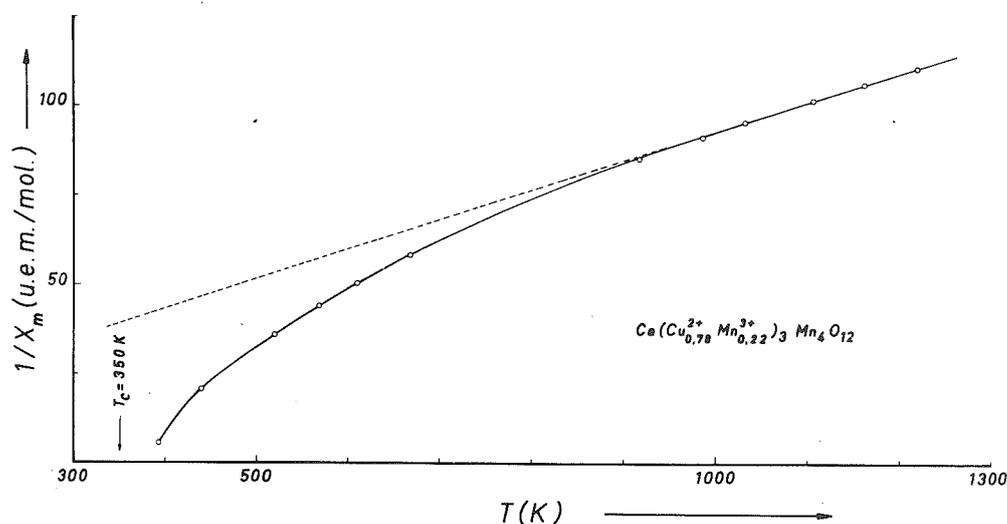


FIGURE III-18

Inverse de la susceptibilité en fonction de la température  
pour le composé  $\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

Si l'on considère que nous sommes en présence d'une substance à deux sous-réseaux (B et C) la loi de paramagnétisme s'écrit <sup>(29)</sup> :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}$$

où C représente la constante de Curie totale du composé (somme des constantes de Curie  $C_B$  et  $C_C$  des deux sous-réseaux) et où  $\frac{1}{\chi_0}$ ,  $\sigma$ ,  $\theta$  sont des fonctions des coefficients de champ moléculaire  $n_{BC}$ ,  $n_{BB}$  et  $n_{CC}$ .

Si l'on tient compte de la variation linéaire du coefficient de champ moléculaire avec la température :  $n_{ij} = n_{ij}^0 (1 + \gamma T)$  <sup>(33)</sup>, l'équation précédente

devient alors :

$$\frac{1}{X} = \frac{T}{C'} + \frac{1}{X_0'} - \frac{\sigma'}{T - \theta'}$$

où  $\frac{1}{C} = \frac{1}{C'} - \gamma \frac{1}{X_0'}$   $\theta = \frac{\theta'}{1 + \gamma\theta'}$

$$\frac{1}{X_0} = \frac{1}{X_0'} + 2 \gamma \sigma' \quad \sigma = \sigma' (1 - 3 \gamma \theta')$$

La constante de Curie expérimentale  $C'$ , déterminée par extrapolation graphique <sup>(34)</sup> et ramenée à une unité de formule a pour valeur :  $C' = 14,5$  u.e.m., les autres coefficients ayant pour valeur :  $\frac{1}{X_0'} = 40$ ,  $\sigma' = 14730$  et  $\theta' = 150$  K.

La constante de Curie totale  $C$  vaut :

$$C = C_B + C_C \quad \text{avec } C_B = 3,34 C_{Mn^{4+}} + 0,66 C_{Mn^{3+}} = 8,24 \text{ u.e.m.}$$

$$C_C = 2,34 C_{Cu^{2+}} + 0,66 C_{Mn^{3+}} = 2,86 \text{ u.e.m.}$$

$$(C_{Mn^{4+}} = 1,875, C_{Mn^{3+}} = 3, C_{Cu^{2+}} = 0,375 \text{ u.e.m.})$$

donc :  $C = 11,1$  u.e.m. De cette valeur, nous en déduisons le coefficient de variation thermique :  $\gamma \# - 5.10^{-4} K^{-1}$ , ainsi que les différents coefficients :

$$\theta = 140 \text{ K}, \sigma = 11548 \text{ et } \frac{1}{X_0} = 54,5 \text{ u.e.m.}$$

Les deux jeux de coefficients de champ moléculaire, calculés à partir de ces données, sont :

$$n_{BC} = - 32,1, n_{BB} = - 88, n_{CC} = + 88$$

et  $n_{BC} = - 101,7, n_{BB} = - 12, n_{CC} = - 127$  (Oe/u.e.m./mole)

Le champ moléculaire agissant sur le site C,  $\vec{H}_C = n_{CC} \vec{M}_C + n_{BC} \vec{M}_B$  est toujours trouvé négatif, que l'on prenne l'un ou l'autre de ces ensembles de coefficients (le sens positif sur l'axe [111] étant celui de l'aimantation  $\vec{M}_B$  ou  $\vec{M}_C$ , figure III-15). Dans aucun des deux cas, l'énergie  $E_C = - \vec{M}_C \cdot \vec{H}_C$  n'étant minimum, nous concluons donc que l'hypothèse de deux sous-réseaux, qui consiste à ne considérer qu'une seule interaction magnétique moyenne entre les sites B et C, n'est pas suffisante.

Nous avons vu par diffraction neutronique, que le moment localisé sur le site C peut être considéré comme étant constitué de deux contributions équivalentes provenant des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$ . Les orientations respectives de ces contributions appelées  $\vec{\mu}(C_1)$  et  $\vec{\mu}(C_2)$  engendrent deux types d'interactions avec le moment localisé sur le site B, l'une positive, l'autre négative.

C'est donc bien avec l'hypothèse d'une substance à trois sous-réseaux que nous devons, dans l'avenir, tenter de chiffrer les différentes interactions magnétiques.

#### B - Domaine Ordonné

Les mesures d'aimantation dans le domaine ordonné ont été effectuées par extraction axiale dans un champ de 130 kOe ; il était nécessaire pour obtenir la saturation de l'aimantation, de disposer d'un champ magnétique aussi élevé (figure III-19) ; nous constatons, en effet, que la saturation est atteinte, à  $T = 4,2$  K, pour une valeur de champ de 40 kOe et à  $T = 295$  K, pour une valeur de champ de 75 kOe. Nous reportons, sur la figure III-20, la variation thermique de l'aimantation à saturation  $\sigma_g$  en fonction de la température, que nous comparons aux valeurs de l'aimantation spontanée déterminées par diffraction neutronique. Nous constatons que, si la concordance est acceptable à  $T = 4,2$  et 300 K, elle l'est moins pour les températures intermédiaires ; nous sommes en présence du phénomène constaté sur  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ .

La susceptibilité superposée que nous observons sur les différentes courbes d'aimantation (figure III-19) a pour valeur  $\chi_g \# 15 \cdot 10^{-6}$  u.e.m./g à 4,2 K valeur trop forte pour être imputée à la seule présence d'éventuelles impuretés paramagnétiques dont le taux, rappelons-le, est inférieur à 5 %. Nous représentons sur la figure III-21, la variation thermique de cette susceptibilité superposée.

L'allure de cette courbe, du moins à basses températures (4,2 - 200 K), indique un caractère antiferromagnétique de cette susceptibilité, qui confirme la configuration antiferromagnétique des moments portés par les ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  du site C (cf. paragraphe III-B précédent).

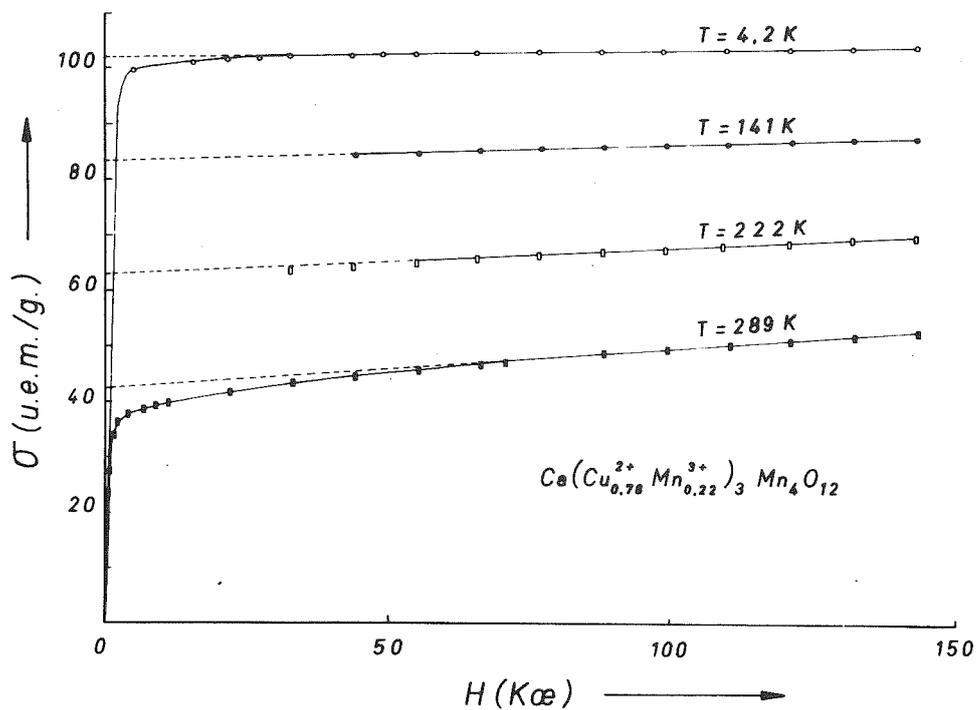


FIGURE III-19

Aimantations de  $\text{Ca}(\text{Cu}_{0.78}^{2+}\text{Mn}_{0.22}^{3+})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  en fonction du champ appliqué, pour différentes températures

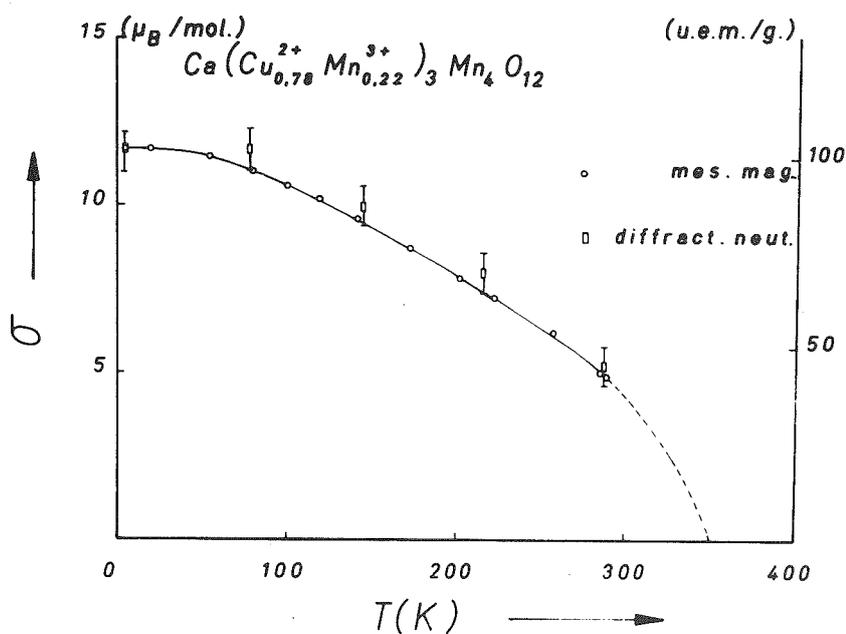


FIGURE III-20

Variation thermique de l'aimantation du composé  $\text{Ca}(\text{Cu}_{0.78}^{2+}\text{Mn}_{0.22}^{3+})_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

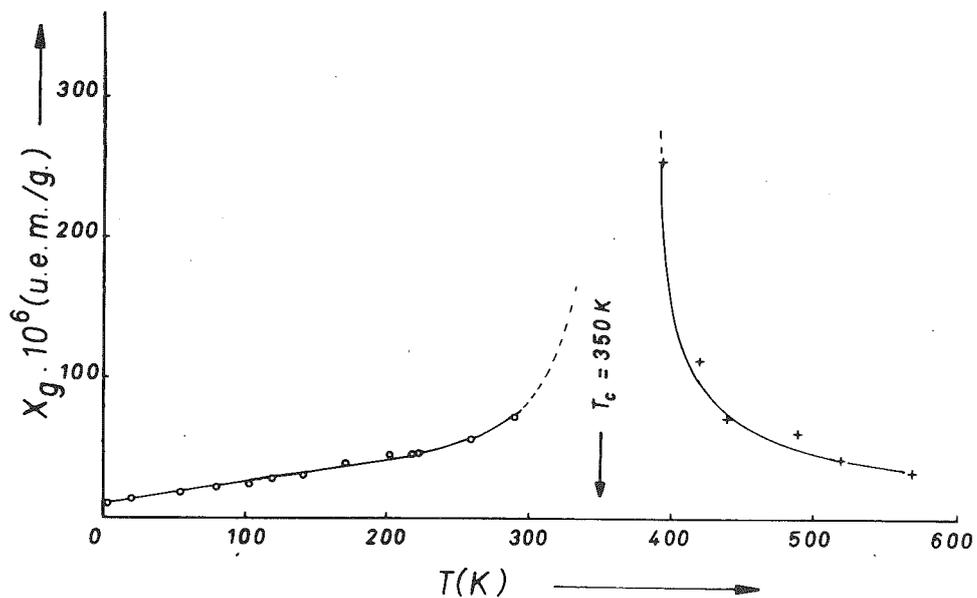


FIGURE III-21

Variation thermique de la susceptibilité  
superposée dans le composé  $\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{\text{2+}}\text{Mn}_{0,22}^{\text{3+}})\text{Mn}_4\text{O}_{12}$

## CONCLUSION

Nous avons rapporté, dans la troisième partie de ce mémoire, l'étude cristallographique et magnétique de quelques composés oxydes de formule  $[ACu_3]B_4O_{12}$  :  $[Th^{4+}Cu_3^{2+}](Mn_{0,5}^{4+}Mn_{0,5}^{3+})_4O_{12}$ ,  $[Ca^{2+}(Cu_{0,78}^{2+}Mn_{0,22}^{3+})_3](Mn_{0,835}^{4+}Mn_{0,165}^{3+})_4O_{12}$ ,  $[Ca^{2+}Cu_3^{2+}]Ti_4O_{12}$ ,  $[Nd^{3+}Cu_3^{2+}](Ti_3^{4+}Fe^{3+})O_{12}$ . Ces composés appartiennent à une très vaste famille de formule générale  $[AC_3]B_4O_{12}$ , mise en évidence au laboratoire, et dans laquelle les ions A, C et B représentent : A =  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $T^{3+}$  (T = terre rare),  $Th^{4+}$ ... ; C =  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  ; B =  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ ...

Un très grand nombre de ces composés, et plus particulièrement ceux que nous avons étudiés, sont cubiques, de structure pérovskite déformée (groupe d'espace  $Im\bar{3}$ ). Ils se distinguent de la pérovskite idéale  $ABO_3$ , par un doublement du paramètre de réseau ( $a \neq 2a_0$ ) dû à l'ordre cristallographique qui s'établit entre les sites A et C, et aussi par la distorsion du réseau d'octaèdres  $BO_6$ . Cette distorsion de l'empilement anionique est induite par la très forte déformation du site C due à l'effet Jahn-Teller du cation qui l'occupe.

Quant à leurs propriétés magnétiques, on observe que  $[CaCu_3]Ti_4O_{12}$  est antiferromagnétique ( $T_N = 27$  K) alors que  $[ThCu_3]Mn_4O_{12}$  et  $[Ca(Cu_{0,78}^{2+}Mn_{0,22}^{3+})_3]Mn_4O_{12}$  sont respectivement ferri- et ferromagnétique, leurs points d'ordre étant supérieurs à la température ambiante ( $T_N = 430$  K et  $T_C = 350$  K).

Ces trois derniers composés, que nous avons synthétisés et dont nous avons à la fois déterminé et la composition chimique et la structure cristallographique avant d'approcher leurs comportements magnétiques, méritent d'être approfondis sur le plan fondamental. En effet, une étude plus complète des interactions entre différents ions magnétiques permettrait de mieux comprendre cet antiferromagnétisme non colinéaire observé sur  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  ; elle devrait également nous éclairer quant à la différence des deux arrangements ferrimagnétique et ferromagnétique que nous avons mis en évidence sur  $[ThCu_3^{2+}]Mn_4O_{12}$  et  $[Ca(Cu_{0,78}^{2+}Mn_{0,22}^{3+})_3]Mn_4O_{12}$ .

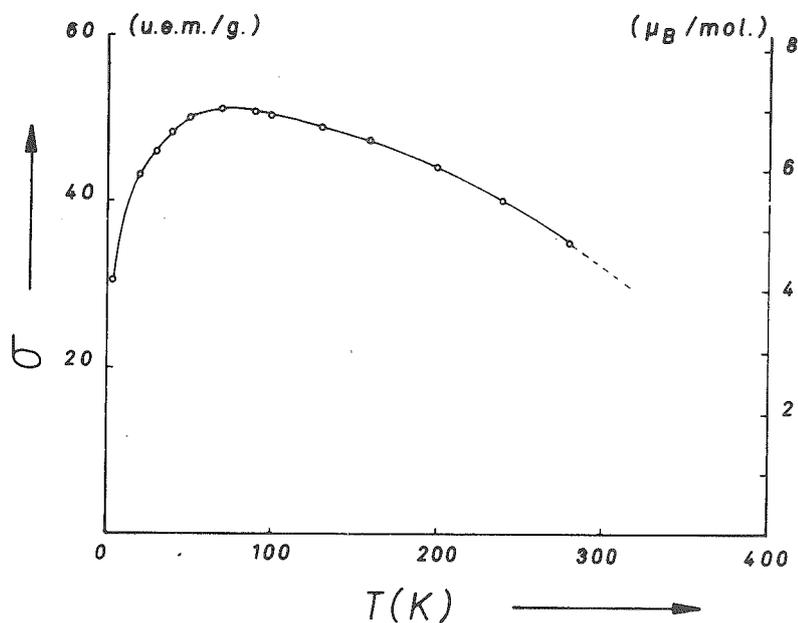


FIGURE III-22

Variation thermique de l'aimantation dans le composé  $HoCu_3Mn_4O_{12}$

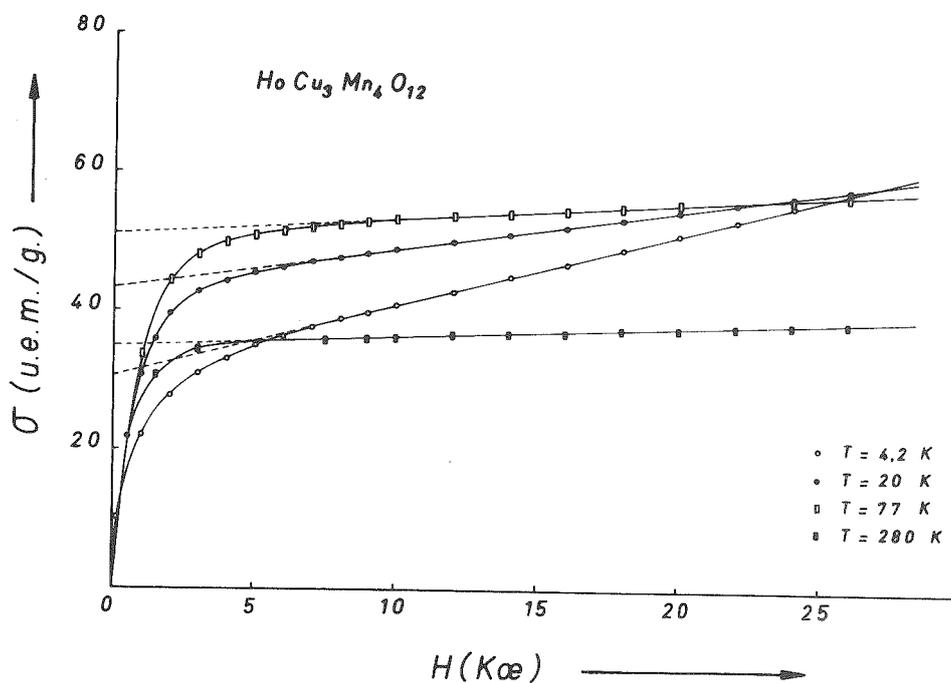


FIGURE III-23

Aimantations de  $HoCu_3Mn_4O_{12}$  en fonction du champ appliqué

Cependant, nous ne devons pas oublier la richesse et la diversité en matériaux nouveaux que constitue cette nouvelle famille d'oxydes mixtes. Une série telle que  $[T^{3+}Cu_3^{2+}](Mn_3^{4+}Mn^{3+})O_{12}$  présente elle aussi des propriétés intéressantes.

Des mesures magnétiques préliminaires effectuées sur  $[HoCu_3]Mn_4O_{12}$  montrent qu'à partir de 80 K nous sommes en présence d'une polarisation du sous-réseau holmium en sens inverse de la résultante ferrimagnétique des sous-réseaux cuivre et manganèse (figure III-22). L'application d'un champ extérieur a pour conséquence de dépolariser ce sous-réseau Ho, ce qui explique l'allure des courbes d'aimantation et en particulier la présence d'une forte susceptibilité superposée (figure III-23).

C'est donc bien une étude de vaste envergure que nous devons entreprendre dans l'avenir sur ces composés, en collaboration avec d'autres équipes, afin d'explorer les différentes conditions de synthèse, les propriétés cristallographiques et magnétiques et d'apporter les nécessaires explications théoriques.



## R É F É R E N C E S

- 1 - J.C. JOUBERT, J. CHENAVAS, B. BOCHU, M. MAREZIO, M.N. DESCHIZEAUX, J.J. CAPPONI  
Brevet A.N.V.A.R., D. 26827 (1974)
- 2 - B. BOCHU  
Thèse de 3e cycle, Grenoble (1973)
- 3 - K. SCHUBERT, A. SEITZ  
Z. Anorg. Allg. Chem., 256, 226 (1948)
- 4 - M. MAREZIO, P.D. DERNIER, J. CHENAVAS, J.C. JOUBERT  
J. Solid State Chem., 6, 16 (1973)
- 5 - B. BOCHU, J. CHENAVAS, J.C. JOUBERT, M. MAREZIO  
J. Solid State Chem., 11, 88 (1974)
- 6 - J. CHENAVAS, J.J. CAPPONI, J.C. JOUBERT, M. MAREZIO  
Proceedings of the 4th International Conference on High Pressure,  
Kyoto, 176 (1974)
- 7 - A. DESCHANVRES, B. RAVEAU, F. TOLLEMER  
Bull. Soc. Chim. Fr., 1967, 4077 (1967)
- 8 - A. COLLOMB, D. SAMARAS, B. BOCHU, J. CHENAVAS, J.C. JOUBERT  
J. Solid State Chem., (à paraître, 1977)
- 9 - J. CHENAVAS, J.C. JOUBERT, M. MAREZIO, B. BOCHU  
J. Solid State Chem., 14, 25 (1975)
- 10 - B. BOCHU, J.C. JOUBERT  
(à publier)

- 11 - A. COLLOMB, J. CHENAVAS, J.C. JOUBERT, M.N. DESCHIZEAUX, B. BOCHU, M. MAREZIO  
Proceedings of the 20th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Material,  
San Francisco, 368 (1974)
- 12 - M.N. DESCHIZEAUX, J.C. JOUBERT, A. VEGAS, A. COLLOMB, J. CHENAVAS, M. MAREZIO  
J. Solid State Chem., (à paraître, 1976)
- 13 - J.N. MULLER  
Thèse de 3e cycle, Grenoble (1970)
- 14 - M.N. DESCHIZEAUX  
Thèse de Doctorat d'Etat, Grenoble (à paraître)
- 15 - C.G. SHULL  
Compilation of coherent neutron amplitudes, M.I.T. Press, Cambridge, Mass. (1972)
- 16 - H.M. RIETVELD  
J. Appl. Crystallogr., 2, 65 (1969)
- 17 - A.W. HEWAT  
Rapport 74 H 62 S, Institut Laue-Langevin (1974)
- 18 - R. ALLEMAND, J. BOURDEL, P. CONVERT, J.P. COTTON, B. FARNOUX, K. IBEL, J. JACOBE  
Nucl. Inst. Meth., 126, 29 (1975)
- 19 - P. CONVERT  
Thèse d'Université, Grenoble (1975)
- 20 - H. UMEBAYASHI, B.C. FRAZER, D.E. COX, G. SHIRANE  
Phys. Rev., 167 (2), 519 (1968)
- 20 - C. LACROIX-LYON-CAEN  
bis Communication personnelle
- 21 - E.F. BERTAUT  
Treatise on Magnetism, G.T. Rado and H. Suhl Ed., Vol. III, Academic Press,  
N.Y. (1963)
- 22 - P. WOLFERS  
Programme de détermination de structures magnétiques (à publier)

- 23 - E.F. BERTAUT, M. MERCIER, R. PAUTHENET  
J. de Physique, 25, 550 (1964)
- 24 - S. QUEZEL-AMBRUNAZ  
Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr., 91, 339 (1968)
- 25 - E.F. BERTAUT, G. BUISSON, S. QUEZEL-AMBRUNAZ, G. QUEZEL  
Solid State Comm., 5, 25 (1967)
- 26 - R.E. WATSON, A.J. FREEMAN  
Acta Cryst., 14, 27 (1961)
- 27 - J.J. AUBERT, T. DELANNOY  
Rapport de stage d'élève-ingénieur, Laboratoire de Génie Physique, I.N.P.G.,  
Grenoble (1975)
- 28 - G. HUG  
Thèse d'Etat, C.N.R.S.-A.O. 5872, Grenoble (1972)
- 29 - L. NEEL  
Ann. Phys., Paris, 3, 137 (1948)
- 30 - G. FILLION  
Communication personnelle
- 31 - J. CHENAVAS, F. SAYETAT, A. COLLOMB, J.C. JOUBERT, M. MAREZIO  
Solid State Comm., 16, 1129 (1975)
- 32 - M. PERNET  
Communication personnelle
- 33 - L. NEEL  
J. Phys. Radium, 12, 258 (1951)
- 34 - R. ALEONARD  
Thèse d'Université, n° ordre 121, Grenoble (1959)



## RESUME ET CONCLUSION

---

Au cours de ce travail consacré à la synthèse et aux caractérisations structurales et magnétiques de nouveaux oxydes mixtes de métaux de transition, nous avons utilisé des techniques expérimentales diverses et complémentaires : diffraction de rayons X et de neutrons à différentes températures, mesures de susceptibilité et d'aimantation sur poudres.

Trois familles de composés ont été abordées que nous avons décrites dans trois parties différentes et indépendantes.

Dans la première partie, relative aux composés  $\text{SrTMO}_4$  ( $T = \text{La}, \dots, \text{Dy}$ ), nous avons mis en évidence deux séries correspondant à  $M = \text{Fe}^{3+}$  et  $M = \text{Cr}^{3+}$ . La synthèse de ces oxydes se fait par frittage à  $1200^\circ\text{C}$  d'un mélange intime d'oxydes ou de carbonates correspondants et ce à l'air libre ou sous courant d'argon.

De la structure cristallographique de ces composés (groupe d'espace  $I4/mmm$ ), déterminées à l'aide de la diffraction X et neutronique sur des échantillons polycristallins, il ressort que :

- On est en présence d'un arrangement cristallin du type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  qui correspond à un empilement selon l'axe  $\vec{Oz}$  de blocs pérovskite bidimensionnels formant des couches infinies parallèles au plan Oxy.

- Les cations  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{T}^{3+}$  sont distribués statistiquement sur des sites à coordination 9.

- Les octaèdres d'oxygène entourant le cation M se déforment lorsque l'on passe de  $M = \text{Cr}^{3+}$  à  $M = \text{Fe}^{3+}$ , déformation que l'on peut attribuer à la présence de  $\text{Fe}^{4+}$ , présence d'ailleurs confirmée par analyse chimique.

L'étude des propriétés magnétiques des composés  $\text{SrLaFeO}_4$ ,  $\text{SrNdFeO}_4$ ,  $\text{SrLaCrO}_4$ ,  $\text{SrNdCrO}_4$ , par mesure de susceptibilité, a fourni les renseignements suivants :

- Un ordre magnétique bidimensionnel du sous-réseau M s'établit à une température  $T_{\text{M.F.A.}}$  (M.F.A. = approximation de champ moléculaire) ; les valeurs élevées de  $T_{\text{M.F.A.}}$ , qui sont respectivement 450 K et 165 K pour les composés contenant du fer et du chrome, peuvent être interprétées comme une conséquence des interactions d'échange isotropes entre proches voisins  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ .

- L'ordre antiferromagnétique tridimensionnel qui ne s'établit qu'à plus basses températures (respectivement 175 K et 56 K) induit l'ordre magnétique du sous-réseau T vers des températures de 12 K et 16 K.

- La présence de  $\text{Fe}^{4+}$  dans les composés  $\text{SrLaFeO}_4$  et  $\text{SrNdFeO}_4$  est décelable par l'intermédiaire du point de transition magnétique de ces ions situé vers 58 K.

La détermination des structures magnétiques par diffraction neutronique confirme l'antiferromagnétisme observé sur tous ces composés :

- Pour les composés  $\text{SrLaFeO}_4$  et  $\text{SrNdFeO}_4$ , nous sommes en présence d'un antiferromagnétisme colinéaire selon l'axe  $\vec{Oz}$  aussi bien pour le sous-réseau  $\text{Fe}^{3+}$  (mode  $a_z$ ) que pour le sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  (mode  $C_z$ ) ; l'analyse des intensités magnétiques obtenues sur  $\text{SrNdFeO}_4$  met en évidence la présence de  $\text{Fe}^{4+}$  et conduit à des interactions  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{4+}$  de type ferromagnétique.

- Dans le composé  $\text{SrLaCrO}_4$ , le sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$  présente un comportement antiferromagnétique dans le plan de base qui peut être non colinéaire ou colinéaire (mode  $a_x + a_y$ ) ; dans  $\text{SrNdCrO}_4$ , l'arrangement magnétique du sous-réseau  $\text{Nd}^{3+}$  selon  $\vec{Oz}$  (mode  $C_z$ ) entraîne, pour le sous-réseau  $\text{Cr}^{3+}$ , une rotation des moments dans le plan de base (mode  $a_x - a_y$ ).

La deuxième partie traite de la synthèse sous hautes pressions (80 kbar) et hautes températures (800-1000°C) de nouveaux oxydes mixtes de formule générale  $\text{AB}_2\text{O}_6$ .

Dans un premier temps, nous avons synthétisé une nouvelle série de

composés de type  $M^{2+}V_2^{5+}O_6$  ( $M^{2+} = Ni, Mg, Cu, Co, Zn, Cd$ ) contenant du vanadium pentavalent. A basse pression, ces composés possèdent une structure de type brannérite dans laquelle le cation  $V^{5+}$  est à coordination  $5 + 1$  ; dans la phase "haute pression", ils sont de structure type columbite dans laquelle le cation  $V^{5+}$  est maintenant en site octaédrique. L'action de la pression a donc eu pour conséquence d'augmenter la coordination du vanadium pentavalent qui passe de  $5 + 1$  à 6 voisins oxygène mais aussi de déformer l'empilement anionique qui évolue du type cubique compact dans la phase brannérite à hexagonal compact dans la phase columbite. La diminution de volume accompagnant cette transition est de l'ordre de 8 %.

La synthèse des matériaux de formule  $U^{6+}B^{3+}O_6$  ( $B = Cr, Fe, Mn$ ) ainsi que de  $Mo^{6+}Cr_2^{3+}O_6$  est également réalisée à l'aide de la haute pression qui dans ce cas n'est présente que pour maintenir un degré d'oxydation élevé tel que celui de  $U^{6+}$  ou  $Mo^{6+}$ . Les composés obtenus sont de structure trigonale (type  $PbSb_2O_6$ ) pour les uranates alors que  $MoCr_2O_6$  possède une structure trirutile.

La possession de gros monocristaux étant nécessaire afin de déterminer plus précisément la structure cristalline du composé  $UCr_2O_6$  par diffraction neutronique, nous avons donc réalisé la formation, par synthèse hydrothermale sous très haute pression (40 kbar, 600°C) d'un monocristal d'environ  $1 \text{ mm}^3$  ; c'est la première fois que nous obtenons, dans le laboratoire, des cristaux de cette taille sous de telles conditions de pression.

La structure cristallographique déterminée sur monocristal par diffraction X et neutronique nous permet de préciser le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$  de cette structure type  $PbSb_2O_6$ . L'arrangement cationique est constitué par un empilement, selon  $\vec{c}$ , de plans ne contenant que des ions  $Cr^{3+}$ , séparés par des plans ne contenant que des ions  $U^{6+}$ . Chaque octaèdre ( $CrO_6$ ) partage une arête avec chacun des trois octaèdres ( $CrO_6$ ) voisins dans la même couche ; les octaèdres ( $UO_6$ ) ne sont pas liés entre eux, mais chacun partage ses six sommets : trois avec la couche d'octaèdres ( $CrO_6$ ) du niveau supérieur et trois avec celle du niveau inférieur. Le réseau d'anions est hexagonal compact très peu déformé.

La détermination de la structure magnétique de  $UCr_2O_6$  par diffraction neutronique sur un échantillon polycristallin met en évidence un ordre antiferromagnétique dans le plan de base des ions  $Cr^{3+}$ .

La troisième partie rassemble les premiers résultats cristallographiques et magnétiques obtenus sur quelques composés de formule  $[ACu_3]B_4O_{12}$  :  $[Ca^{2+}Cu_3^{2+}]Ti_4^{4+}O_{12}$ ,  $[Ca^{2+}(Cu_{0,78}^{2+}Mn_{0,22}^{3+})_3](Mn_{0,835}^{4+}Mn_{0,165}^{3+})_4O_{12}$ ,  $[Nd^{3+}Cu_3^{2+}](Ti_{0,75}^{4+}Fe_{0,25}^{3+})_4O_{12}$ ,  $[Th^{4+}Cu_3^{2+}](Mn_{0,5}^{4+}Mn_{0,5}^{3+})_4O_{12}$ . Tous ces composés appartiennent à une nouvelle et vaste famille mise en évidence au laboratoire que l'on peut représenter par la formule générale  $[AC_3]B_4O_{12}$  : A =  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $T^{3+}$  (T = terre rare)  $Th^{4+}$  ; C =  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$  ; B =  $Mn^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Mn^{4+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ .

De l'analyse cristallographique effectuée par diffraction X et diffraction neutronique, il se dégage les éléments suivants :

- Ces composés étudiés sont cubiques corps centré cristallisant dans le groupe d'espace  $Im\bar{3}$  ; ils sont de structure type pérovskite déformée, le paramètre de réseau étant doublé par rapport à celui de la pérovskite idéale  $ABO_3$ .

- Sur les anciens sites A de la pérovskite idéale, il existe un ordre cristallographique  $\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  qui nous permet de définir les sites A et C sur lesquels sont positionnés respectivement les cations  $Ca^{2+}$  (ou  $Nd^{3+}$  ou  $Th^{4+}$ ) et  $Cu^{2+}$ . Le voisinage du site A est constitué de douze anions oxygène formant un icosaèdre presque régulier alors que celui du site C est constitué de 4 + 4 + 4 anions oxygène répartis aux sommets de trois rectangles mutuellement perpendiculaires. La déformation de ce site C, due à l'effet Jahn-Teller du cation qui l'occupe (C =  $Cu^{2+}$ ), est si forte que les quatre premiers voisins oxygène, situés aux sommets d'un carré, sont à une distance Cu-O de l'ordre 1,97 Å alors que les deuxièmes et troisièmes voisins sont distants respectivement de 2,8 Å et 3,3 Å du cation  $Cu^{2+}$  ; le site C est nommé "site carré".

- L'enchaînement des octaèdres ( $BO_6$ ) ne se fait plus d'une façon linéaire, mais en zig-zag ; l'angle d'inclinaison d'un quelconque axe principal de cet octaèdre avec une direction [100] est d'environ  $20^\circ$ . Cette cassure dans la linéarité des chaînes d'octaèdres est due à la déformation Jahn-Teller du site C.

Dans les composés contenant à la fois des ions  $Cu^{2+}$  et  $Mn^{3+}$ , possédant tous deux le caractère Jahn-Teller, il était possible d'avoir sur ce site C un mélange de ces ions. Seule la diffraction neutronique qui fait intervenir les longueurs de Fermi très différentes des ions cuivre et manganèse, nous a permis de déterminer de façon exacte la composition chimique ; nous sommes en présence de  $[Th^{4+}Cu_3^{2+}](Mn_{0,5}^{4+}Mn_{0,5}^{3+})_4O_{12}$  et de  $[Ca^{2+}(Cu_{0,78}^{2+}Mn_{0,22}^{3+})_3](Mn_{0,835}^{4+}Mn_{0,165}^{3+})_4O_{12}$ .

Les mesures de susceptibilité effectuées sur le composé  $[\text{CaCu}_3]\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  indique un comportement antiferromagnétique avec une température de Néel  $T_N = 27 \text{ K}$ . Les mesures d'aimantation sur les composés  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  et  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3]\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ont été faites en champ intenses (150 000 Oe) ; les fortes aimantations à saturation (60 et 100 u.e.m./g) s'annulent aux températures d'ordre respectives :  $T_N = 430 \text{ K}$  et  $T_C = 350 \text{ K}$ .

De la diffraction neutronique dans le domaine ordonné, effectuée sur des échantillons polycristallins, nous en déduisons les structures magnétiques suivantes :

- Dans le composé  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , les plans (111) contenant les ions  $\text{Cu}^{2+}$  sont antiferromagnétiques entre eux alors qu'à l'intérieur d'un même plan, les moments magnétiques sont antiferromagnétiques non colinéaires ; cet antiferromagnétisme entre plans peut être expliqué par le superéchange Cu - Ti - Cu.

-  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  est ferrimagnétique colinéaire selon l'axe ternaire [111] ; l'interaction cuivre - manganèse semble être responsable de cet ordre jusqu'à  $T_N = 430 \text{ K}$ .

-  $[\text{Ca}(\text{Cu}_{0,78}^{2+}\text{Mn}_{0,22}^{3+})_3](\text{Mn}_{0,835}^{4+}\text{Mn}_{0,165}^{3+})_4\text{O}_{12}$  doit être considéré, du point de vue magnétique, comme ayant trois sous-réseaux : le sous-réseau B des ions  $\langle \text{Mn}_{0,835}^{4+}\text{Mn}_{0,165}^{3+} \rangle$  occupant les sites octaédriques et les sous-réseaux  $C_1$  et  $C_2$  des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{3+}$  occupant le site C. Les moments du sous-réseau B sont alignés selon l'axe [111] ; les moments des sous-réseaux  $C_1$  et  $C_2$  sont l'un selon l'axe [111] et dans le même sens que ceux du sous-réseau B, l'autre faisant un angle de  $124^\circ$  avec cet axe.

Le travail que nous venons d'effectuer peut être élargi dans différentes directions :

- Etude magnétique des composés  $\text{SrTMO}_4$  avec des terres rares autres que le lanthane et le néodyme ; influence de différentes concentrations de  $\text{Fe}^{4+}$  sur le comportement magnétique ; étude de l'ordre magnétique bidimensionnel sur des monocristaux récemment fabriqués par Samaras.

- La famille des composés  $AB_2O_6$  synthétisés sous haute pression peut être enrichie, en particulier par des composés du type  $U^{6+}Mn^{4+}Ni^{2+}O_6$  ; l'analyse du comportement magnétique des vanadates  $M^{2+}V_2^{5+}O_6$  reste à faire ainsi que la structure cristallographique de la columbite déformée  $CuV_2O_6$ .

- Le travail à accomplir pour une meilleure compréhension de la famille des pérovskites en  $O_{12}$  serait trop long à énumérer ; signalons toutefois qu'une interprétation théorique des structures magnétiques est plus que souhaitable, sans toutefois négliger la recherche systématique de composés nouveaux ainsi que leurs caractérisations.

## ANNEXE

### I - GÉNÉRALITÉS

#### A - LA DIFFRACTION DES NEUTRONS

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

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

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

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

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

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

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

#### B - PRINCIPE DE LA THÉORIE MACROSCOPIQUE (1)(2)

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

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

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

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

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

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

Les modes magnétiques sont décrits par les vecteurs de base  $V^{(\nu)}$  des représentations  $\Gamma^{(\nu)}$  que nous construisons à partir de la relation :

$$V_{pq, \alpha}^{(\nu)} = \sum_P D_{pq}^{(\nu)}(P) * P.V_{\alpha} \quad [1]$$

La sommation se fait sur toutes les opérations de symétrie  $P$  du groupe,  $D(P)$  étant la matrice représentative de l'opération  $P$ . L'indice  $q$  est fixe et l'indice  $p$  varie de 1 à  $d^{(\nu)}$  où  $d^{(\nu)}$  est la dimension de la représentation  $\Gamma^{(\nu)}$ .  $V_{\alpha}$  représente la composante  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) d'un spin <sup>(3)</sup>.

## II - APPLICATION AU GROUPE $I4/mmm$ ( $D_{4h}^{17}$ )

Les composés  $SrTiO_4$ , étudiés dans la première partie de ce mémoire, cristallisent dans le système quadratique ; la maille contient deux molécules, les deux atomes M et les 4 atomes  $\langle Sr_{1/2}, Ti_{1/2} \rangle$  se répartissent respectivement sur les sites 2a et 4e de symétrie  $4/mmm$  et  $4mm$ .

Nous numérotons les atomes des sites 2a et 4e comme suit :

$$(2a) \quad 0 \ 0 \ 0 \ (1) ; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ (1')$$

$$(4e) \quad 0 \ 0 \ z \ (1) ; 0 \ 0 \ \bar{z} \ (2) ; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} + z \ (1') ; \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} - z \ (2')$$

et nous définissons les moments portés par ces atomes respectivement par  $\vec{s}_j$  ( $j = 1, 1'$ ) et  $\vec{S}_j$  ( $j = 1, 2, 1', 2'$ ).

Le vecteur de propagation  $\vec{k}$  de la structure magnétique étant fixé,  $\vec{k} = [\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0]$ , nous allons rechercher le groupe  $G_k$ . Soit le groupe d'espace  $G = I4/mmm$  ; l'ensemble des éléments de symétrie ponctuelle du groupe  $G$  forme la classe  $G_0$  ; les seuls éléments appartenant à  $G_0$  et conservant le vecteur de propagation  $\vec{k}$  sont :

$$G_{ok} = \{\epsilon, 2z, 2xy, 2x\bar{y}, \bar{1}, 2z.\bar{1}, 2xy.\bar{1}, 2x\bar{y}.1\}$$

ce qui conduit au groupe d'espace  $G_k = Immm$ . Ce groupe peut être généré par les éléments suivants :  $2z, 2xy, \bar{1}, \bar{1}$  ; dans le tableau A-1, nous reportons les caractères de  $G_k$ , où nous nous sommes confinés aux représentations paires ( $\chi(\bar{1}) = +1$ ) et en considérant  $\bar{1} = [\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0]$  comme une anti-translation magnétique ( $\chi(\bar{1}) = -1$ ).

TABLEAU A-1  
Représentations irréductibles du groupe  $G_k = Immm$

	$\epsilon$	$2z$	$2xy$	$\bar{1}$	$I$
$\Gamma_g^1$	+ 1	+ 1	+ 1	+ 1	- 1
$\Gamma_g^2$	+ 1	+ 1	- 1	+ 1	- 1
$\Gamma_g^3$	+ 1	- 1	+ 1	+ 1	- 1
$\Gamma_g^4$	+ 1	- 1	- 1	+ 1	- 1

Dans le tableau A-2, nous reportons les transformations des composantes de spins  $s_{1\alpha}$  et  $S_{1\alpha}$  ; les vecteurs de base, obtenus par application de la relation 1 sont consignés dans le tableau A-3. Les modes  $\vec{f}$ ,  $\vec{a}$ ,  $\vec{F}$ ,  $\vec{G}$ ,  $\vec{C}$ ,  $\vec{A}$  sont définis comme suit :

$$\begin{aligned} \vec{f} &= \vec{s}_1 + \vec{s}_{1'} & \vec{a} &= \vec{s}_1 - \vec{s}_{1'} \\ \vec{F} &= \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \vec{s}_{1'} + \vec{s}_{2'} & \vec{G} &= \vec{s}_1 - \vec{s}_2 + \vec{s}_{1'} - \vec{s}_{2'} \\ \vec{C} &= \vec{s}_1 + \vec{s}_2 - \vec{s}_{1'} - \vec{s}_{2'} & \vec{A} &= \vec{s}_1 - \vec{s}_2 - \vec{s}_{1'} + \vec{s}_{2'} \end{aligned}$$

TABLEAU A-2

Propriétés de transformation de  $s_{1\alpha}$  sur le site 2a et  $S_{1\alpha}$  sur le site 4e ; groupe Immm

$\epsilon$	2z	2xy	$\bar{1}$	$\bar{1}$
$s_{1x}$	$-s_{1x}$	$s_{1y}$	$s_{1x}$	$s_{1'x}$
$s_{1y}$	$-s_{1y}$	$s_{1x}$	$s_{1y}$	$s_{1'y}$
$s_{1z}$	$s_{1z}$	$-s_{1z}$	$s_{1z}$	$s_{1'z}$
$S_{1x}$	$-S_{1x}$	$S_{2y}$	$S_{2x}$	$S_{1'x}$
$S_{1y}$	$-S_{1y}$	$S_{2x}$	$S_{2y}$	$S_{2'y}$
$S_{1z}$	$S_{1z}$	$-S_{2z}$	$S_{2z}$	$S_{2'z}$

TABLEAU A-3

Vecteurs de base

	site 2a ( $M^{3+}$ )	site 4e ( $T^{3+}$ )
$\Gamma_g^1$	-	-
$\Gamma_g^2$	$a_z$	$C_z$
$\Gamma_g^3$	$a_x + a_y$	$C_x + C_y$
$\Gamma_g^4$	$a_x - a_y$	$C_x - C_y$

### III - APPLICATION AU GROUPE $P\bar{3}1m (D_{3D}^1)$

Le composé  $UCr_2O_6$  cristallise dans le système trigonal ; la maille contient une unité de formule, les deux ions magnétiques  $Cr^{3+}$  étant situés sur le site 2d de symétrie ponctuelle 3.2 du groupe d'espace  $P\bar{3}1m$ .

Nous numérotons ces deux atomes comme suit :

$$2d \quad \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} \quad (1) \quad \text{et} \quad \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2} \quad (2)$$

Le vecteur  $\vec{k}$  de propagation de la structure magnétique étant nul,  $\vec{k} = [0 \ 0 \ 0]$ , l'application de la théorie macroscopique se fera donc sur le groupe d'espace  $P\bar{3}1m$  ; ce groupe, qui comprend douze éléments, peut être généré par les éléments suivants : 3,  $2x$ ,  $\bar{1}$ . Il se décompose en quatre représentations unidimensionnelles et deux représentations bidimensionnelles (tableau A-4). Les vecteurs de base, obtenus après application de la méthode de l'opérateur de projection, sont consignés dans les tableaux A-5.

TABLEAU A-4

Matrices représentatives des générateurs du groupe  $P\bar{3}1m$

	$\epsilon$	3	$2x$	$\bar{1}$
$\Gamma_1^g$	1	1	1	1
$\Gamma_2^g$	1	1	$\bar{1}$	1
$\Gamma_3^g$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^* \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$
$\Gamma_1^u$	1	1	1	$\bar{1}$
$\Gamma_2^u$	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$
$\Gamma_3^u$	$\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \omega & 0 \\ 0 & \omega^* \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} \bar{1} & 0 \\ 0 & \bar{1} \end{vmatrix}$

$$\omega = e^{2i\pi/3} ; \omega^* = \omega^2 = e^{-2i\pi/3}$$

TABLEAUX A-5  
Vecteurs de base associés  
aux représentations  
Unidimensionnelles

$\Gamma_1^g$	0
$\Gamma_2^g$	$F_z$
$\Gamma_1^u$	0
$\Gamma_2^u$	$A_z$

Vecteurs de base associés aux représentations bidimensionnelles

$\Gamma_3^g$	$\Psi_{11} = (1-\omega)F_x + (\omega^*-\omega)F_y$ $\Psi_{21} = (\omega^*-1)F_x + (\omega^*-\omega)F_y$	$\Psi_{12} = (\omega-1)F_x + (\omega-\omega^*)F_y$ $\Psi_{22} = (1-\omega^*)F_x + (\omega-\omega^*)F_y$
$\Gamma_2^u$	$\Psi_{11} = (1-\omega)A_x + (\omega^*-\omega)A_y$ $\Psi_{21} = (\omega^*-1)A_x + (\omega^*-\omega)A_y$ $A = S_1 - S_2$	$\Psi_{12} = (\omega-1)A_x + (\omega-\omega^*)A_y$ $\Psi_{22} = (1-\omega^*)A_x + (\omega-\omega^*)A_y$ $F = S_1 + S_2$

#### IV - APPLICATION AU GROUPE $IM\bar{3} (T_H^5)$

##### A - MODES MAGNÉTIQUES

Les composés  $[AC_3]B_4O_{12}$  que nous avons étudiés dans la troisième partie de ce mémoire, cristallisent dans le système cubique ; la maille contient deux molécules, les six atomes C et les huit atomes B se répartissent respectivement sur les sites 6b et 8c de symétrie  $mmm$  et  $\bar{3}$ .

Nous numérotons les atomes du site 6b de 1 à 3 et ceux du site 8c de 1 à 4, comme il suit :

$$(6b) \quad \frac{1}{2} \ 0 \ 0 \ (1) ; \ 0 \ \frac{1}{2} \ 0 \ (2) ; \ 0 \ 0 \ \frac{1}{2} \ (3)$$

$$(8c) \quad \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ (1) ; \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ (2) ; \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{3}{4} \ (3) ; \ \frac{3}{4} \ \frac{3}{4} \ \frac{1}{4} \ (4)$$

les atomes manquants, qui se déduisent par la translation cristallographique  $\vec{T} = [\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2}]$  seront notés par les chiffres primés de 1' à 3' et de 1' à 4' respectivement. Nous définirons les spins sur 6b par  $\vec{S}_j$  ( $j = 1$  à 3 et 1' à 3') et ceux sur 8c par  $\vec{S}_j$  ( $j = 1$  à 4 et 1' à 4').

Pour appliquer la relation 1, il faut connaître les propriétés de transformation des composantes  $s_{1\alpha}$  et  $S_{1\alpha}$  ( $\alpha = x, y, z$ ) sous l'action de l'opérateur P.

Le groupe d'espace de ces composés étudiés est  $G = \text{Im}3 (T_h^5)$ . Les raies magnétiques observées étant toutes indexées dans la maille chimique, cela entraîne que le vecteur d'onde  $\vec{k}$  peut prendre deux valeurs : soit  $\vec{k} = [0 \ 0 \ 0]$ , soit  $\vec{k} = [1 \ 0 \ 0]$ .

Dans le premier cas, on a  $e^{2i\pi\vec{k}\vec{T}} = +1$  ;  $\vec{T}$  n'est pas seulement une translation du réseau cristallin, mais aussi une translation du réseau magnétique.

Dans le second cas, on a  $e^{2i\pi\vec{k}\vec{T}} = -1$  et la translation  $\vec{T}$  est alors une anti-translation magnétique.

Que l'on ait  $\vec{k} = [0 \ 0 \ 0]$  ou  $\vec{k} = [1 \ 0 \ 0]$  (c'est le cas respectivement de  $\text{ThCu}_3\text{Mn}_4\text{O}_{12}$ ,  $\text{CaCu}_{2,34}\text{Mn}_4\text{O}_{12}$  ou  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ), l'ensemble des éléments du groupe ponctuel  $G_0 (T_h)$  transforme le vecteur  $\vec{k}$  en lui-même ; le groupe  $G_{0k}$  est donc identique au groupe  $G_0$  :  $G_{0k} = T_h$ . Quant au groupe  $G_k$ , il est donné par la relation  $G_k = e^{2i\pi\vec{k}\vec{\tau}} G_{0k}$  où  $\vec{\tau}$  est la translation primitive associée à chaque élément du groupe  $G_{0k}$ . Il nous suffit donc par la suite de considérer le groupe ponctuel  $m.3 (T_h)$ .

Cependant, les positions 6b et 8c occupées par les atomes magnétiques étant sur des centres de symétrie, toutes configurations appartenant aux représentations impaires (représentations dans lesquelles le centre de symétrie a pour caractère - 1) sont donc interdites. Le caractère de l'inversion étant fixé, nous pouvons, par conséquent, nous limiter au groupe 2.3 (T).

Pour décrire ce groupe 2.3, nous prenons comme éléments générateurs les axes binaires  $2_x$  en x00, et l'axe ternaire en xxx ; à partir de ces éléments,

on déduit les transformations entre points ; on construit ensuite le tableau A-6 qui résume les propriétés de transformation des composantes de spins  $s_{1\alpha}$  et  $S_{1\alpha}$ .

TABLEAU A-6  
Propriétés de transformation de  
 $s_{1\alpha}$  sur le site 6b et de  $S_{1\alpha}$  sur le site 8c ; groupe 2.3

2	2x	2y	2z	3	2x.3	2y.3	2z.3	$3^2$	$2x.3^2$	$2y.3^2$	$2z.3^2$
$s_1$	$s_{1x}$	$-s_{1x}$	$-s_{1x}$	$s_{2y}$	$s_{2y}$	$-s_{2y}$	$-s_{2y}$	$s_{3z}$	$-s_{3z}$	$-s_{3z}$	$s_{3z}$
$s_{1y}$	$-s_{1y}$	$s_{1y}$	$-s_{1y}$	$s_{2z}$	$-s_{2z}$	$s_{2z}$	$-s_{2z}$	$s_{3x}$	$s_{3x}$	$-s_{3x}$	$-s_{3x}$
$s_{1z}$	$-s_{1z}$	$-s_{1z}$	$s_{1z}$	$s_{2x}$	$-s_{2x}$	$-s_{2x}$	$s_{2x}$	$s_{3y}$	$-s_{3y}$	$s_{3y}$	$-s_{3y}$
$S_{1x}$	$S_{2x}$	$-S_{3x}$	$-S_{4x}$	$S_{1y}$	$S_{3y}$	$-S_{4y}$	$-S_{2y}$	$S_{1z}$	$-S_{2z}$	$-S_{3z}$	$S_{4z}$
$S_{1y}$	$-S_{2y}$	$S_{2y}$	$-S_{4y}$	$S_{1z}$	$-S_{3z}$	$S_{4z}$	$-S_{2z}$	$S_{1x}$	$S_{2x}$	$-S_{3x}$	$-S_{4x}$
$S_{1z}$	$-S_{2z}$	$-S_{3z}$	$S_{4z}$	$-S_{1x}$	$-S_{3x}$	$-S_{4x}$	$S_{2x}$	$S_{1y}$	$-S_{2y}$	$S_{3y}$	$-S_{4y}$

Il faut également connaître les matrices explicites  $D^{(v)}(R)$  des représentations  $\Gamma^{(v)}$ . Le groupe ponctuel T a quatre représentations  $\Gamma^{(v)}$  ( $v = 1, \dots, 4$ ) dont trois sont à une dimension où les matrices  $D^{(v)}(R)$  se réduisent donc aux caractères des éléments, et la quatrième est à trois dimensions.

Pour la commodité, nous reproduisons le tableau A-7 des caractères ainsi que les matrices de la représentation tridimensionnelle  $\Gamma^4$  dans le tableau A-8.

TABLEAU A-7  
Caractères du groupe T

	$\epsilon$	3 axes 2	4 axes 3	4 axes $3^2$
$\Gamma^1$	1	1	1	1
$\Gamma^2$	1	1	$\omega(a)$	$\omega^*$
$\Gamma^3$	1	1	$\omega^*$	$\omega$
$\Gamma^4$	3	-1	0	0

(a)  $\omega = e^{2i\pi/3}$        $\omega^* = \omega^2 = e^{-2i\pi/3}$

Les vecteurs de base, obtenus par application de la relation 1 sont consignés dans le tableau A-9. Les modes  $\vec{F}$ ,  $\vec{G}$ ,  $\vec{C}$ ,  $\vec{A}$  sont définis dans le paragraphe II.

TABLEAU A-8  
Matrices de  $\Gamma^4$  dans le groupe du tétraèdre T

$\epsilon$	2x	2y	2z	3	2x.3	2y.3	2z.3	$3^2$	$2x.3^2$	$2y.3^2$	$2z.3^2$
1 . .	1 . .	-1 . .	-1 . .	. . 1	. . 1	. . -1	. . -1	. 1 .	. 1 .	. -1 .	. -1 .
. 1 .	. -1 .	. 1 .	. -1 .	1 . .	-1 . .	1 . .	-1 . .	. . 1	. . 1	. . 1	. . -1
. . 1	. . -1	. . -1	. . 1	. 1 .	. -1 .	. -1 .	. 1 .	1 . .	-1 . .	-1 . .	1 . .

TABLEAU A-9  
Vecteurs de base

	Site C (6b)			Site B (8c)		
$\Gamma^1$				$C_x + G_y + A_z$		
$\Gamma^2$				$C_x + \omega G_y + \omega^* A_z$		
$\Gamma^3$				$C_x + \omega^* G_y + \omega A_z$		
$\Gamma^4$	$s_{1x}$	$s_{2x}$	$s_{3x}$	$F_x$	$A_y$	$G_z$
	$s_{2y}$	$s_{3y}$	$s_{1y}$	$F_y$	$C_z$	$A_x$
	$s_{3z}$	$s_{1z}$	$s_{2z}$	$F_z$	$G_x$	$C_y$

B - DISCUSSION DES MODES MAGNÉTIQUES - REPRÉSENTATION  $\Gamma^4$

SITE 6B

De l'examen des vecteurs de base, on constate que l'on est en présence de plusieurs modèles possibles :

1°) Si les  $s_{j\alpha}$  ( $j = 1, 2, 3$  ;  $\alpha = x, y, z$ ) sont indépendants les uns des autres, alors les moments magnétiques sont situés dans l'espace d'une façon quelconque ;

2°) Si  $s_{1x} = s_{2y} = s_{3z} = a$ ,  $s_{2x}, s_{3y} = s_{1z} = b$ ,  $s_{3x} = s_{1y} = s_{2z} = c$ , quatre cas sont alors à envisager :

$\alpha$ )  $a = b = 0$  (ou  $b = c = 0$ , ou  $a = c = 0$ ) ; les spins sont dirigés selon les axes du cube ;

$\beta$ )  $a = 0$  (ou  $b = 0$  ou  $c = 0$ ) ; les spins sont situés dans les faces du cube , ils seront dirigés selon les diagonales de ces faces si  $b = c$  (ou  $a = c$  ou  $a = b$ ) ;

$\gamma$ )  $a = b = c$  ; les spins sont dirigés selon l'axe ternaire [111] ;

$\delta$ )  $a \neq b \neq c$  ; les spins sont dans l'espace mais leur projection sur le plan (111) font entre elles un angle de  $120^\circ$ .

### SITE $\delta C$

De même, nous pouvons, de l'examen des vecteurs de base, définir plusieurs modèles possibles :

1°) Les  $S_{j\alpha}$  ( $j = 1, 2, 3, 4$  ;  $\alpha = x, y, z$ ) sont indépendants les uns des autres, les moments magnétiques sont situés dans l'espace d'une façon quelconque ;

2°)  $F_x = F_y = F_z = A$ ,  $A_y = C_z = G_x = B$ ,  $G_z = A_x = C_y = C$ , quatre cas sont également à envisager, que nous décrirons sous forme de tableaux où sont reportées les composantes  $S_{j\alpha}$  des spins  $\vec{S}_j$  :

$\alpha$ )  $A = B = 0$  (ou  $A = C = 0$ )

	1	2	3	4	Les spins sont dirigés selon les quatre axes ternaires ; nous sommes en présence des modes $G_x A_y C_z$ (ou $A_x C_y G_z$ ).
x	C	-C	C	-C	
y	C	-C	-C	C	
z	C	C	-C	-C	

$\beta$ )  $B = C = 0$

	1	2	3	4	Les spins sont tous dirigés selon l'axe ternaire [111] ; mode $F_x F_y F_z$ ;
x	A	A	A	A	
y	A	A	A	A	
z	A	A	A	A	

$\gamma$ )  $A = 0$  (ou  $B = 0$  ou  $C = 0$ )

	1	2	3	4
x	B+C	-B-C	B-C	-B+C
y	B+C	-B+C	-B-C	B-C
z	B+C	B-C	-B+C	-B-C

Le spin  $\vec{S}_1$  est dirigé selon [111], les trois autres sont en parapluie autour de l'axe [111], mais leur projection sur les faces du cube sont selon les diagonales de ces faces ;

$\delta$ )  $A \neq B \neq C$

	1	2	3	4
x	A+B+C	A-B-C	A+B-C	A-B+C
y	A+B+C	A-B+C	A-B-C	A+B-C
z	A+B+C	A+B-C	A-B+C	A-B-C

Le spin  $\vec{S}_1$  est dirigé selon l'axe [111] ; les autres sont en parapluie autour de cet axe.

L'examen des deux derniers cas ( $\gamma$  et  $\delta$ ) nous indique que si les moments magnétiques des ions notés 2, 3 et 4 sont bien égaux entre eux, en revanche ils sont différents du moment porté par l'ion 1. De ce fait, le site 8c se scinde en deux sites magnétiquement inéquivalents, ce qui est d'ailleurs confirmé par la direction des moments magnétiques : le moment porté par l'ion 1 est toujours dirigé selon l'axe ternaire [111], alors que les moments portés par les ions 2, 3 et 4 sont en parapluie autour de cet axe ternaire, leurs projections sur le plan [111] faisant entre elles un angle de  $120^\circ$ .



## R É F É R E N C E S

- 1 - E.F. BERTAUT  
Treatise on Magnetism, G.T. Rado and H. Suhl Ed., Vol. III, Academic Press,  
New York (1963)
- 2 - E.F. BERTAUT  
Acta Cryst., A 24; 217 (1968)
- 3 - M. TINEKHAM  
Group Theory in Quantum Mechanics, Mc Graw-Hill, New York (1964)





