



**HAL**  
open science

# Contribution à la recherche, au moyen des rayons X, des neutrons et de la spectroscopie Mössbauer, sur les ferrites de baryum

Do Dinh Chieu

► **To cite this version:**

Do Dinh Chieu. Contribution à la recherche, au moyen des rayons X, des neutrons et de la spectroscopie Mössbauer, sur les ferrites de baryum : Corrélations cristallographiques - Propriétés et structures magnétiques. Amas accidentels et effets des grains dans les solutions solides. Physique [physics]. Université scientifique et médicale de Grenoble, 1972. Français. NNT: . tel-03713831

**HAL Id: tel-03713831**

**<https://hal.science/tel-03713831>**

Submitted on 5 Jul 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.

# THÈSES

*présentées*

A L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**DO DINH CHIEU**

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la recherche, au moyen des rayons X,  
des neutrons et de la spectroscopie Mössbauer, sur  
les ferrites de baryum.

Corrélations cristallographiques - Propriétés et structures magnétiques.

Amas accidentels et effets des grains fins dans les solutions solides.

DEUXIÈME THÈSE

Propriétés magnétiques des cristaux liquides.

Structures en domaines - Mouvements de parois - Grains magnétiques.

*Soutenues le 8 Mars 1972 devant la Commission d'Examen :*

MM. les Professeurs

L. NÉEL

*Président*

J. AUBRY

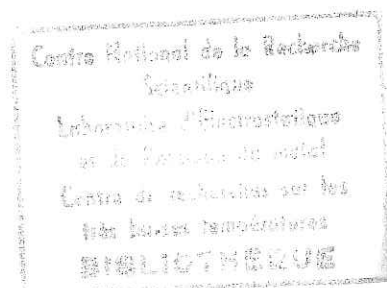
P. DUCROS

A. DURIF-VARAMBON

P.G. de GENNES

E.F. LEWY-BERTAUT

*Examineurs*





ERRATA

Page 10 - Ligne 1, § A,I	lire :	"Elle provient de la non-punctualité"
" 17 " 2, § B,I	"	"par les valeurs des paramètres"
" 25 - " 5,	"	"..le tableau 5b"
" 41 - " 5,	"	"..S <sup>α</sup> (R).."
" " 7	"	"..A <sup>α,β</sup> (R,R')
" 48 - formule	"	$\frac{M(T)}{M(O)} = D(1 - \frac{T}{T_N})^\beta = \frac{H(T)}{H(O)}$
" 49 - Ligne 2, alinéa 4	"	"..θ l'angle"
" " 1, " 5	"	"..ε était"
" 52 - Titre	"	"..Ba(A <sub>x</sub> B <sub>1-x</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .."
" 61 - Ligne 9, § B	"	"..Ba(Fe <sub>0,75</sub> Al <sub>0,25</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>4</sub> et possèdent
" 67 - " 2	"	"S <sub>n</sub> (x) = $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 - \sum_{n=1}^{\infty} P_n(x))$ "
" 69 - <u>Remarque</u> :		Les pages 68 et 69 ont été groupées en une page notée 69 qui suit 67
" - Dernière ligne	"	"..anisotropie magnéto-électrique"
" 70 - 1ere formule	"	"τ au lieu de Γ"
" - Ligne 7, alinéa 4	"	"..T > T <sub>B</sub> , τ est petite.."
" 79 - " 14	"	"..cinq, ce qui, compte tenu.."
" 92 - Tableau 14, raie 070 "	"	"2, 343"
" 94 - Ligne 2, § IV, alinéa 2	"	"..la structure cristallographique ont la même périodicité, aussi pour déterminer la configuration magnétique par la théorie des groupes."
" 98 - <u>Remarque</u>		Après la page 98, lire "page 99" au lieu de 105, passer ensuite à 103 (les pages 100 - 101 - 102 ont été en effet remplacées par 115a - 115b à la correction des épreuves)
" 110 - Ligne 1, alinéa 3	"	"Les mesures"
" " 4, " 3	"	"..antiparallèles formées de 4 sites tétraédriques et de 2 sites octaédriques et vice-versa".
" 115b- <u>Remarque</u>		Elle est suivie de la page 116 Annexe IV
" 117 -	"	"Annexe IV" (suite)"

*THESE INSCRITE AUX ARCHIVES ORIGINALES  
DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE*

*15, Quai Anatole France - PARIS -*

*sous le N° A-0 2667*

Président : Monsieur Michel SOUTIF  
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

MM.	ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
	ARNAUD Georges	Clinique des maladies infectieuses
	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
	BENOIT Jean	Radioélectricité
	BERNARD Alain	Mathématiques Pures
	BESSON Jean	Electrochimie
	BEZES Henri	Chirurgie générale
	BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
	BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
	BONNET Georges	Electrotechnique
	BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
	BONNET-EYMARD Joseph	Pathologie médicale
	BONNIER Etienne	Electrochimie Electrometallurgie
	BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
	BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
	BRAVARD Yves	Géographie
	BRISSENEAU Pierre	Physique du Solide
	BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
	CABANAC Jean	Pathologie chirurgicale
	CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologie
	CALAS François	Anatomie
	CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
	CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
	CAUQUIS Georges	Chimie organique
	CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
	CHARACHON Robert	Oto-Rhino-Laryngologie
	CHATEAU Robert	Thérapeutique
	CHENE Marcel	Chimie papetière
	COEUR André	Pharmacie chimique
	CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
	COUDERC Pierre	Anatomie Pathologique
	CRAYA Antoine	Mécanique
Mme	DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM.	DEBELMAS Jacques	Géologie générale
	DEGRANGE Charles	Zoologie
	DESSAUX Georges	Physiologie animale
	DODU Jacques	Mécanique appliquée
	DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
	DREYFUS Bernard	Thermodynamique
	DUCROS Pierre	Cristallographie
	DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphillographie
	FAU René	Clinique neuro-psychiatrique
	FELICI Noël	Electrostatique
	GAGNAIRE Didier	Chimie physique
	GALLISSOT François	Mathématiques Pures
	GALVANI Octave	Mathématiques Pures
	GASTINEL Noël	Analyse numérique
	GERBER Robert	Mathématiques Pures

MM.	GIRAUD Pierre	Géologie
	KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
Mme	KOFLER Lucie	Botanique et Physiologie végétale
MM.	KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
	KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
	KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
	LACAZE Albert	Thermodynamique
	LACHARME Jean	Biologie végétale
	LATREILLE René	Chirurgie générale
	LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
	LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
	LEDRU Jean	Clinique médicale B
	LLIBOUTRY Louis	Géophysique
	LOUP Jean	Géographie
Mlle	LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
	MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
	MALINAS Yves	Clinique obstétricale
	MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
	MASSEPORT Jean	Géographie
	MAZARE Yves	Clinique médicale A
	MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
	MOURIQUAND Claude	Histologie
	MOUSSA André	Chimie nucléaire
	NEEL Louis	Physique du Solide
	OZENDA Paul	Botanique
	PAUTHENET René	Electrotechnique
	PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
	PEBAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
	PERRET René	Servomécanismes
	PILLET Emile	Physique industrielle
	RASSAT André	Chimie systématique
	RENARD Michel	Thermodynamique
	REULOS René	Physique industrielle
	RINALDI Renaud	Physique
	ROGET Jean	Clinique de pédiatrie et de puériculture
	SANTON Lucien	Mécanique
	SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
	SENGEL Philippe	Zoologie
	SILBERT Robert	Mécanique des fluides
	SOUTIF Michel	Physique générale
	TANCHE Maurice	Physiologie
	TRAYNARD Philippe	Chimie générale
	VAILLAND François	Zoologie
	VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
	VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
M.	VERAIN André	Physique
Mme	VEYRET Germaine	Géographie
MM.	VEYRET Paul	Géographie
	VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
	YOCCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM.	BULLEMER Bernhard	Physique
	HANO JUN-ICHI	Mathématiques Pures
	STEPHENS Michaël	Mathématiques Appliquées

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	BEAUDOING André	Pédiatrie
Mme	BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM.	BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques appliquées
	BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
	BONNETAIN Lucien	Chimie minérale
Mme	BONNIER Jane	Chimie générale
MM.	CARLIER Georges	Biologie végétale
	COHEN Joseph	Electrotechnique
	COUMES André	Radioélectricité
	DEPASSEL Roger	Mécanique des Fluides
	DEPORTES Charles	Chimie minérale
	DESRE Pierre	Métallurgie
	GAUTHIER Yves	Sciences biologiques
	GEINDRE Michel	Electroradiologie
	GERMAIN Jean Pierre	Mécanique
	GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
	GLENAT René	Chimie organique
	HACQUES Gérard	Calcul numérique
	JANIN Bernard	Géographie
Mme	KAHANE Josette	Physique
MM.	MULLER Jean-Michel	Thérapeutique
	PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et minéralogie
	POULOUJADOFF Michel	Electrotechnique
	REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
	REVOL Michel	Urologie
	REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
	ROBERT André	Chimie papetière
	SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
	SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
	SIBILLE Robert	Construction Mécanique
	SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme	SOUTIF Jeanne	Physique générale

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

Mlle	AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
	ALARY Josette	Chimie analytique
MM.	AMBLARD Pierre	Dermatologie
	AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
	ARMAND Yves	Chimie
	BEGUIN Claude	Chimie organique
	BELORIZKY Elie	Physique
	BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
	BILLET Jean	Géographie
	BLIMAN Samuel	Electronique (EIE)
	BLOCH Daniel	Electrotechnique
Mme	BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM.	BOUCHET Yves	Anatomie
	BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques Appliquées
	BOUVARD Maurice	Mécanique des Fluides
	BRIERE Georges	Physique expérimentale

MM.	BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
	BRUGEL Lucien	Energétique
	BUISSON Roger	Physique
	BUTEL Jean	Orthopédie
	CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
	CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
	CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
	CHIBON Pierre	Biologie animale
	COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
	COLOMB Maurice	Biochimie médicale
	CONTE René	Physique
	CROUZET Guy	Radiologie
	DURAND Francis	Métallurgie
	DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM.	FAURE Jacques	Médecine légale
	GAVEND Michel	Pharmacologie
	GENSAC Pierre	Botanique
	GIDON Maurice	Géologie
	GRIFFITHS Michaël	Mathématiques Appliquées
	GROULADE Joseph	Biochimie médicale
	HOLLARD Daniel	Hématologie
	HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine préventive
	IDELMAN Simon	Physiologie animale
	IVANES Marcel	Electricité
	JALBERT Pierre	Histologie
	JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
	JOUBERT Jean-Claude	Physique du Solide
	JULLIEN Pierre	Mathématiques Pures
	KAHANE André	Physique générale
	KUHN Gérard	Physique
Mme	LAJZEROWICZ Jeannine	Physique
MM.	LAJZEROWICZ Joseph	Physique
	LANCIA Roland	Physique atomique
	LE JUNTER Noël	Electronique
	LEROY Philippe	Mathématiques
	LOISEAUX Jean-Marie	Physique Nucléaire
	LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique Nucléaire
	LUU DUC Cuong	Chimie Organique
	MACHE Régis	Physiologie végétale
	MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
	MARECHAL Jean	Mécanique
	MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
	MAYNARD Roger	Physique du Solide
	MICHOULIER Jean	Physique (I.U.T. "A")
	MICOUD Max	Maladies infectieuses
	MOREAU René	Hydraulique (INP)
	NEGRE Robert	Mécanique
	PARAMELLE Bernard	Pneumologie
	PECCOUD François	Analyse (IUT B)
	PEFFEN René	Métallurgie
	PELMONT Jean	Physiologie animale
	PERRET Jean	Neurologie
	PERRIN Louis	Pathologie expérimentale
	PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
	PHELIP Xavier	Rhumatologie
Mlle	PJERY Yvette	Biologie animale

MM.	RACHAIL Michel	Médecine Interne
	RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
	RICHARD Lucien	Botanique
Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
MM.	ROMIER Guy	Mathématiques (IUT P)
	ROUGEMONT (DE) Jacques	Neuro-Chirurgie
	SHAN Jean Claude	Chimie Générale
	STIEGLITZ Paul	Anesthésiologie
	STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
	VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées
	VEILLON Gérard	Mathématiques Appliquées (INP)
	VIALON Pierre	Géologie
	VOOG Robert	Médecine Interne
	VROUSSOS Constantin	Radiologie
	ZADWORNÝ François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

MM.	BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
	CHEEKE John	Thermodynamique
	GOLDSCHMIDT Hubert	Mathématiques
	SIDNEY STUARD	Mathématiques Pures
	YACOUD Mahmoud	Médecine légale

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

Mme	BERIEL Héliène	Physiologie
Mme	RENAUDET Jacqueline	Microbiologie

Fait le 16 Novembre 1971



Les recherches présentées dans ce mémoire ont été effectuées, avec l'aide du C.E.A., au CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (L.E.P.M. Section de Rayons X) et au CENTRE D'ETUDES NUCLEAIRES DE GRENOBLE (Laboratoire de Diffraction Neutronique) dirigés par Monsieur le Professeur L. NEEL, Membre de l'Institut, Prix Nobel de Physique.

En tout premier lieu, qu'il me soit permis d'exprimer ma profonde et déférente reconnaissance à M. le Professeur NEEL d'avoir bien voulu me réserver un accueil bienveillant dans son groupe de laboratoires et de me faire un grand honneur en acceptant de présider le Jury de cette thèse.

Monsieur le Professeur E.F. LEWY-BERTAUT, Directeur Scientifique au C.N.R.S., après m'avoir ouvert les portes de sa section de Rayons X, m'a initié, avec sa haute compétence, à la physique du solide et à la diffraction des neutrons et a dirigé mes travaux en me prodiguant des conseils éminents et des encouragements. J'ai trouvé, auprès de lui, la confiance et un soutien moral indispensable.

Je saisis cette occasion pour le prier d'agréer l'expression de ma profonde et fidèle gratitude.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur le Doyen AUBRY, de l'Université de Nancy, en acceptant de faire partie du Jury de cette thèse. Je suis heureux que sa présence matérialise la collaboration entre le laboratoire qu'il dirige avec ceux de Grenoble. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude à Monsieur le Professeur DE GENNES, du Collège de France, pour l'honneur qu'il me fait en portant un grand intérêt à mes recherches, en venant juger mon travail et en m'ayant proposé le sujet de la thèse complémentaire, tout en me fournissant une importante bibliographie.

Je suis particulièrement heureux de pouvoir adresser ici mes plus vifs remerciements à M. le Professeur A. DURIF-VARAMBON, Directeur Scientifique au C.N.R.S., pour l'intérêt avec lequel il a suivi de très près le début de mes travaux de recherche. Son aide efficace, ses précieux conseils, en particulier de cristallographe et de chimiste avisé, m'ont été du plus grand secours.



Monsieur le Professeur P. DUCROS, de l'Université de Grenoble - dont j'ai eu le privilège de suivre le cours de cristallographie - a bien voulu siéger au Jury. Très sensible à ce geste, je tiens à le remercier très vivement.

Parallèlement à mes premiers travaux de recherche, j'ai exercé les fonctions d'assistant sous la direction de Madame le Professeur J. KAHANE. Je la remercie de la confiance et de la compréhension qu'elle m'a témoignées.

Je suis redevable à M. J. CHAPPERT et à M. R. CHEVALIER de leur aide, de leurs conseils et de leur précieuse collaboration. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance.

Mes travaux ont bénéficié aussi des discussions amicales et stimulantes avec M. P. BURLET, P. BOUTRON et J. SIVARDIERE. Je les remercie bien vivement.

Les mesures magnétiques ont été effectuées avec les appareils mis au point par MM. ALFONARD, LAFOREST et PICOCHÉ qui m'ont accueilli très amicalement.

Mes remerciements s'adressent également à MM. C. GLEITZLER et M. ZANNE du Laboratoire de Chimie Minérale de NANCY qui, par leur précieuse collaboration, m'ont fourni des échantillons nécessaires à ces études.

Je remercie M. R. ARGOUD pour l'exécution de nombreux dessins de ce mémoire.

Madame Ch. DERALLE et Mademoiselle S. NAUDET se sont partagé la tâche délicate de déchiffrer mon manuscrit et de dactylographier les premières épreuves. Je leur suis reconnaissant de cette aide amicale et personnelle.

Madame D. EDOUARD a assuré avec beaucoup de dévouement et de compétence la présentation définitive de ce mémoire. Qu'elle soit vivement remerciée.

Enfin, je ne puis terminer sans mentionner l'excellente ambiance très amicale dont je bénéficie auprès de tout le personnel du laboratoire de Rayons X, ainsi que l'aimable accueil dans le laboratoire de Diffraction Neutronique et dans les autres laboratoires du I.E.P.M. et du C.F.N.G. Sans pouvoir les citer tous, je remercie très chaleureusement tous ceux qui, de près ou de loin, avec leur dévouement, m'ont aidé moralement ou matériellement, dans l'étude à la pile, dans la préparation des échantillons, dans la réalisation en vue de la soutenance de ce mémoire. Je pense en particulier à M. René MASSÉ pour son aide et son amitié fidèle.

## INTRODUCTION ET HISTORIQUE

Les ferrites ont, depuis longtemps, constitué un domaine d'études structurales et magnétiques passionnantes. Ils ont une importance capitale par la contribution qu'ils ont apportée à nos connaissances sur la structure à l'état solide et sur le magnétisme.

Grâce à des études très poussées, sur les ferrites en particulier, on a, vers les années 1960, atteint un très haut niveau de la connaissance sur le fer et sur le nickel également d'ailleurs. Maintenant, on n'a plus à traiter de questions fondamentales mais on tend vers l'approfondissement des domaines particuliers (1).

Ainsi que l'a fait remarquer le Comité du prix Nobel de Physique de 1970, les ferrites - et les autres matières magnétiques - sont indispensables dans de vastes secteurs de l'électrostatique, car ils offrent d'intéressantes propriétés magnétiques et électriques. On les utilise en téléphonie, en télégraphie, en radio et en télévision. A l'état magnétiquement dur, on les emploie aussi dans les machines magnéto-électriques pour moteurs et dans un grand nombre d'éléments de couplage. Citons, notamment, les tores qui servent dans les mémoires des ordinateurs.

L'informatique, domaine où la connaissance de la matière fait des progrès les plus spectaculaires, doit ainsi beaucoup aux ferrites, aux recherches sur ces composés qui sont, à l'origine, parfaitement désintéressés.



*Il nous semble utile de dresser un bref rappel historique sur ces recherches afin de situer le sujet de notre travail dans le cadre général.*

Les ferrites ont comme formule générale  $Fe_2 O_3 \cdot MO$  (M = métal bivalent tel que Cu, Ag, Mg, Pb, Ni ; la magnétite elle-même, minéral connu depuis trois mille ans pour sa propriété d'attirer certaines substances dites ferromagnétiques, peut être considérée comme le ferrite de fer  $Fe_2 O_3 \cdot FeO$ ). Avec M = Mn, Fe, Co, Ni, les ferrites spinelles, ou ferrocubes, constituent un bel exemple du "ferrimagnétisme", ainsi baptisé par NEEL en 1948, (2), (3), (4).

Une autre famille de ferrites, celle des ferrites de terres rares du type  $Fe MO_3$  où M est une terre rare et qui contiennent au moins trois sous-réseaux, a été découverte et étudiée par FORESTIER et GUIOT-GUILLAIN (5) en 1950. De nombreux résultats contradictoires sur leurs propriétés magnétiques ont incité BERTAUT, PAUTHENET et FORRAT (6) à reprendre ces études et, grâce à la théorie du ferromagnétisme, ils ont découvert, en 1956, les ferrites grenats de terres rares  $Fe_5 M_3 O_{12}$  qui soulevèrent un grand intérêt par leurs remarquables propriétés en très haute fréquence et la facilité relative avec laquelle on peut les obtenir sous forme de gros cristaux.

Cependant, les ferrites  $Fe_2 O_3 \cdot MO$  n'adoptent plus la structure spinelle lorsque M est un métal alcalino-terreux possédant un grand rayon ionique. C'est précisément le cas de  $Fe_2 O_3 \cdot CaO$  étudié par BERTAUT et al (7), de  $Fe_2 O_3 \cdot SrO$  étudié par HILL, FEISER et RAIT (8), du monoferrite de baryum  $Fe_2 O_3 \cdot BaO$  qui fait partie de notre travail. Plus généralement, les ferrites de baryum  $nFe_2 O_3 \cdot BaO$ , en raison de leur intérêt technique et industriel et de la facilité d'obtenir des monocristaux, ont fait, depuis les années 1955, l'objet de nombreuses recherches approfondies par des équipes spécialisées en diffraction neutronique et en magnétisme. Citons le ferrite M ou l'hexaferrite de baryum  $6Fe_2 O_3 \cdot BaO$  isomorphe de la magnétoplombite, décrit par AMINOFF en 1925 (9), étudié par BERTAUT, PAUTHENET et DESCHAMPS (10,11) et par CASIMIR, GORTER et ses collaborateurs (12), les ferrites de baryum W, X, Y, Z par BRAUN (13), le ferrite monocalcique  $Fe_2 O_3 \cdot CaO$  par BERTAUT et al (14), CORLISS (15) et YAMMAMOTO (16) et de nombreux autres auteurs.

Le monoferrite de baryum  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ , lui, faisait exception à cause des difficultés d'obtenir des cristaux non mâclés. Jusqu'à notre travail, on ne possédait que très peu de données (17) sur ce composé, à part la communication d'OKAZAKI (18) et quelques rares articles (19,20) qui suggèrent une structure proche de celle de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  identifiée par WALLMARK et WESTGREN (21).

Ainsi, il nous paraît très indispensable d'apporter dans la PREMIERE PARTIE DE NOTRE TRAVAIL, une contribution à la connaissance des propriétés magnétiques de ce ferrite et de ses corrélations cristallographiques avec  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BaO}$ , composé sur lequel nous effectuons, au préalable, un examen structural approfondi, examen qui facilitera l'interprétation théorique de la deuxième partie du mémoire. Au cours de cet examen préliminaire, nous recherchons également les possibilités de substituer  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , en nous inspirant, en particulier, des travaux de DURIF (37, 38, 39) sur la cristallographie du tétraèdre, notamment dans les silicates et les germanates.

L'analogie cristallographique entre Ga, Al, Fe (10, 11) et la multiplicité des substitutions possibles dans les ferrites cités plus haut, nous ont ensuite orientés vers les solutions solides  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  et  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$  qui, contenant des atomes magnétiquement actifs (Fe) et des atomes inactifs (Al, Ga), constituent un exemple de choix pour illustrer la théorie des amas accidentels dans les solutions solides désordonnées élaborée par de GENNES et al, en 1958 (22).

Cette théorie, conçue d'ailleurs dans un tout autre contexte, nous a permis d'expliquer l'absence des phénomènes coopératifs pour  $x < x_c$ , appelée "concentration critique".

Dans cette intervalle de concentrations  $x < x_c$ , les amas fins d'atomes de fer se comportent comme des grains fins antiferromagnétiques, ce qui nous a amenés à étendre nos études en calculant les températures de blocage des différents amas et l'énergie magnéto-cristalline selon la formule donnée par NEEL dans sa théorie (23, 24) : C'est la DEUXIEME PARTIE DE NOTRE MEMOIRE.

Dans tous les ferrites que nous venons de citer, presque tous les fers sont trivalents. Or, les degrés d'oxydation élevés du fer (IV, V, VI) sont connus depuis longtemps puisque FREMY, en 1841, signala l'existence de  $Ba Fe O_4$ . Parmi ces degrés élevés d'oxydation, le degré VI est sans doute le mieux connu. Il peut aussi bien exister à l'état solide qu'en solution, alors qu'il n'a jamais été possible de mettre en évidence du fer IV et V en solution. MOSER et BORCK en 1909 firent la première étude des composés de degré d'oxydation IV. Vers 1955, SCHOLDER et ses collaborateurs (25) étudièrent la préparation des oxydes de fer et de baryum. Des études récentes (26) ont montré que la structure du type pérovskite peut être conservée ou légèrement déformée dans les ferrites  $Fe MO_3$  cités précédemment, lorsque l'atome de terre rare est substitué par un métal alcalino-terreux Ba, Ca, Sr. Mais il s'est avéré que les ferrites  $Ba Fe O_3$  et  $Sr Fe O_3$  sont stoechiométriques et que le fer peut exister à l'état tétravalent (27). AUBRY, GLEIZLER et ZANNE (28, 29, 30) ont repris complètement l'étude cristallographique de  $Ba Fe O_{3-x}$ , composé présentant une non-stoechiométrie très étendue, x pouvant varier de 0 à 0,5, valeur ultime à laquelle correspond  $Ba_2 Fe_2 O_5$  isomorphe du ferrite bicalcique  $Ca_2 Fe_2 O_5$  étudié par BERTAUT (31).

Nous consacrerons donc la TROISIEME PARTIE DE NOTRE EXPOSE, en raison de son grand intérêt, au magnétisme du fer tétravalent dans le métall-ferrite IV  $Ba Fe O_{3-x}$ .

*- PARTIE EXPERIMENTALE -*

---

*TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE*

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les recherches dont l'exposé va suivre ont été entreprises au moyen des différentes techniques dont disposent nos laboratoires :

La diffraction de rayons X, se révèle, par excellence, la méthode d'étude de structures chimiques, en raison de la périodicité du réseau cristallin. Elle nous a permis de mesurer avec une grande précision les paramètres cristallographiques et de cerner de près les limites de solubilité de nos solutions solides et enfin de vérifier la pureté des échantillons avant toute mesure magnétique. Néanmoins, dans le cas des composés contenant des atomes légers (les O et les Fe par rapport au baryum, par exemple, dans nos ferrites), le recours à la diffraction des neutrons est indispensable pour affiner les positions atomiques.

La diffraction des neutrons est, en outre, irremplaçable dans la détermination de la grandeur et de la direction des moments magnétiques : il est vrai que les structures magnétiques des ferromagnétiques et des antiferromagnétiques décrits plus haut ont été "devinées" avant la mise en application de la diffraction des neutrons et ne doivent ainsi rien à celle-ci. Mais, "il n'en reste pas moins, fort heureusement d'ailleurs, qu'il existe beaucoup de St-Thomas parmi les physiciens et que les preuves indiscutables fournies par la diffraction de neutrons de l'exactitude des notions d'antiferromagnétisme et de ferrimagnétisme leur ont permis d'acquérir beaucoup plus rapidement droit de cité" (32)

La diffraction de rayons X et la diffraction neutronique magnétique ne considèrent que les électrons dans l'atome et ignorent le noyau. L'effet Mössbauer (33), en revanche, fait intervenir le noyau et constitue, en conséquence, un élément indéniable à ces deux disciplines. Souligner l'efficacité de la technique qu'est l'effet Mössbauer nous paraît superflu puisque sa découverte a valu à son

auteur le prix Nobel de Physique. Dans notre travail sur les ferrites, il nous a permis d'accéder aux résultats difficiles à obtenir par des mesures magnétiques habituelles à cause des traces d'impuretés de l'hexaferrite ferrimagnétique. Les spectres Mössbauer nous révèlent le comportement des grains fins dans les solutions solides et celui du fer tétravalent dans les composés non stoechiométriques.

Enfin, les mesures magnétiques sont effectuées au moyen des installations permettant d'aller jusqu'aux champs forts (80 koe) et d'explorer une gamme de températures s'étendant de 4,2°K à l'ambiante (méthode d'extraction axiale) et de l'ambiante jusqu'à 1300°C (balance de translation).

## I - DIFFRACTION DE RAYONS X

L'étude aux rayons X s'est effectuée principalement à l'aide du diffractomètre Philips, des chambres à focalisation avec monochromateur (C.G.R.) et des chambres de Siemens.

Les radiations  $\lambda_{Co}$  et  $\lambda_{Cu}$  ont été utilisées.

Expression de l'intensité théorique  $I_c$

L'intensité d'une raie, en valeur absolue, peut s'exprimer comme suit :

$$I_c = n \cdot L \cdot P \cdot F^2 \cdot D.A. (\theta)$$

1°)  $n$  : facteur de multiplicité,

2°) Les courbes des facteurs de diffusion atomiques en fonction de  $\sin(\theta/\lambda)$  ont été construites à partir des valeurs données (dans les Tables Internationales, tome III) par la méthode Thomas-Fermi-Dirac ou celle des fonctions d'onde.

Nous avons tenu compte de la correction de dispersion anormale dans le facteur de diffusion  $f$  :

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f''$$

$f_0$  est le facteur de diffusion atomique, fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$

$\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont les parties réelle et imaginaire de la dispersion anormale ne dépendant que peu de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$



3°) Facteur de Lorentz-Polarisation (L.P.) :

Pour la méthode des poudres, les tables suivantes ont été utilisées : "X-Ray crystallography functions" - Los Alamos Scientific Laboratory, New Mexico.

4°) Facteur de Debye :

Les facteurs de diffusion, au zéro absolu, doivent être corrigés à la température d'observation par l'équation :

$$f = f_0 e^{-M}$$

L'intensité est diminuée dans le rapport

$$D = \exp(-2M) = \text{facteur de Debye.}$$

D et M sont donnés dans les tables citées en 3°).

Obtention de l'intensité observée  $I_0$

Elle est proportionnelle à la surface de la raie enregistrée au diffractomètre. Nous avons adopté la méthode par pesée des morceaux de papier calque ayant rigoureusement les surfaces des raies. Rien à signaler en ce qui concerne la normalisation de ( $I_{\text{cal}}$   $I_{\text{obs}}$ ) ou ( $F_{\text{cal}}$   $F_{\text{obs}}$ ) et le calcul de ( $d_{\text{cal}}$   $d_{\text{obs}}$ ) qui se sont réalisés de façon classique.

Facteur de véracité.

$$R_F = \frac{\sum |F_{\text{cal}} - F_{\text{obs}}|}{\sum |F_{\text{obs}}|}$$

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

Nous utiliserons le facteur  $R_F$  dans ce qui suit

## II - DIFFRACTION DES NEUTRONS

L'intensité des neutrons diffractés est composée de deux termes : un est dû à la diffusion nucléaire qui représente une interaction entre les neutrons et les noyaux des atomes de la structure cristalline, l'autre à la diffusion magnétique qui représente une interaction entre le spin des neutrons et les moments magnétiques de ces atomes.

### Diffusion nucléaire.

Dans l'état paramagnétique, l'ordre n'est que nucléaire et on peut utiliser la formule suivante pour l'intensité diffractée par une poudre [1] (\*)

$$I_N = C_j |F_N(\vec{h})|^2 L(\theta) A(\theta) e^{-2B \sin^2 \theta / \lambda^2}$$

avec  $F_N(\vec{h}) = \sum b_n e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n}$  (facteur de structure nucléaire)

où C : constante d'appareillage

j : multiplicité de la réflexion considérée

L(θ) : correction de Lorentz

A(θ) : correction d'absorption

B : facteur de température de Debye-Waller

θ : l'angle de Bragg

λ : longueur d'onde

$b_n$  : longueur de Fermi de l'atome n

$\vec{r}_n$  : vecteur de position dans la maille de l'atome n

$\vec{h}$  : vecteur de diffusion

Le facteur de structure ainsi défini est un scalaire.

### Diffusion magnétique

Lorsque l'échantillon se trouve dans un état ordonné du point de vue magnétique une intensité magnétique vient s'ajouter à l'intensité nucléaire. La formule qui donne l'intensité magnétique est tout à fait analogue à celle des intensités nucléaires, mais le facteur de structure magnétique est un vecteur.

$$\vec{F}_M(\vec{h}) = \frac{e^2 \gamma}{2mc^2} \sum_n \vec{q}_n(\vec{h}) m_n f_n(\vec{h}) e^{2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_n}$$

$$\text{avec } \vec{q}_n(\vec{h}) = \vec{e}(\vec{e} \cdot \vec{k}_n) - \vec{k}_n$$

- où
- e : charge électronique
  - $\gamma$  : rapport gyromagnétique de l'électron
  - m : masse de l'électron
  - c : vitesse de la lumière
  - $m_n$  : moment magnétique de l'atome n en  $\mu_B$
  - $f_n$  : facteur de forme de l'atome n
  - $\vec{e}$  : vecteur unité porté par le facteur de diffusion
  - $\vec{k}_n$  : vecteur unité porté par le moment magnétique de l'atome n

Dans le cas d'une structure magnétique colinéaire, où les  $\vec{k}_n$  sont parallèles ou antiparallèles entre eux,  $\vec{q}_n(\vec{h})$  peut s'écrire en dehors de la sommation. Dans ce cas  $m_n$  devient un nombre algébrique qui rend compte du sens du moment magnétique de l'atome n. On trouve ainsi  $q^2(\vec{h}) = \sin^2 \alpha$  où  $\alpha$  est l'angle entre le vecteur de diffusion et la direction des moments magnétiques. Puisque  $q^2(\vec{h})$  n'est pas le même pour les différentes réflexions équivalentes de la même multiplicité, on introduit dans la formule qui donne les intensités magnétiques, sa valeur moyenne  $\langle q^2(\vec{h}) \rangle$

Des détails des calculs numériques des facteurs de structures des spins sont explicités dans les légendes du tableau 8.

Appareillage : Les diagrammes ont été enregistrés au Laboratoire de Diffraction Neutronique du C.E.N.G. en utilisant la pile Siloe comme source de neutrons.

La figure X représente un schéma de l'appareillage de diffraction de neutrons.

Fig. A

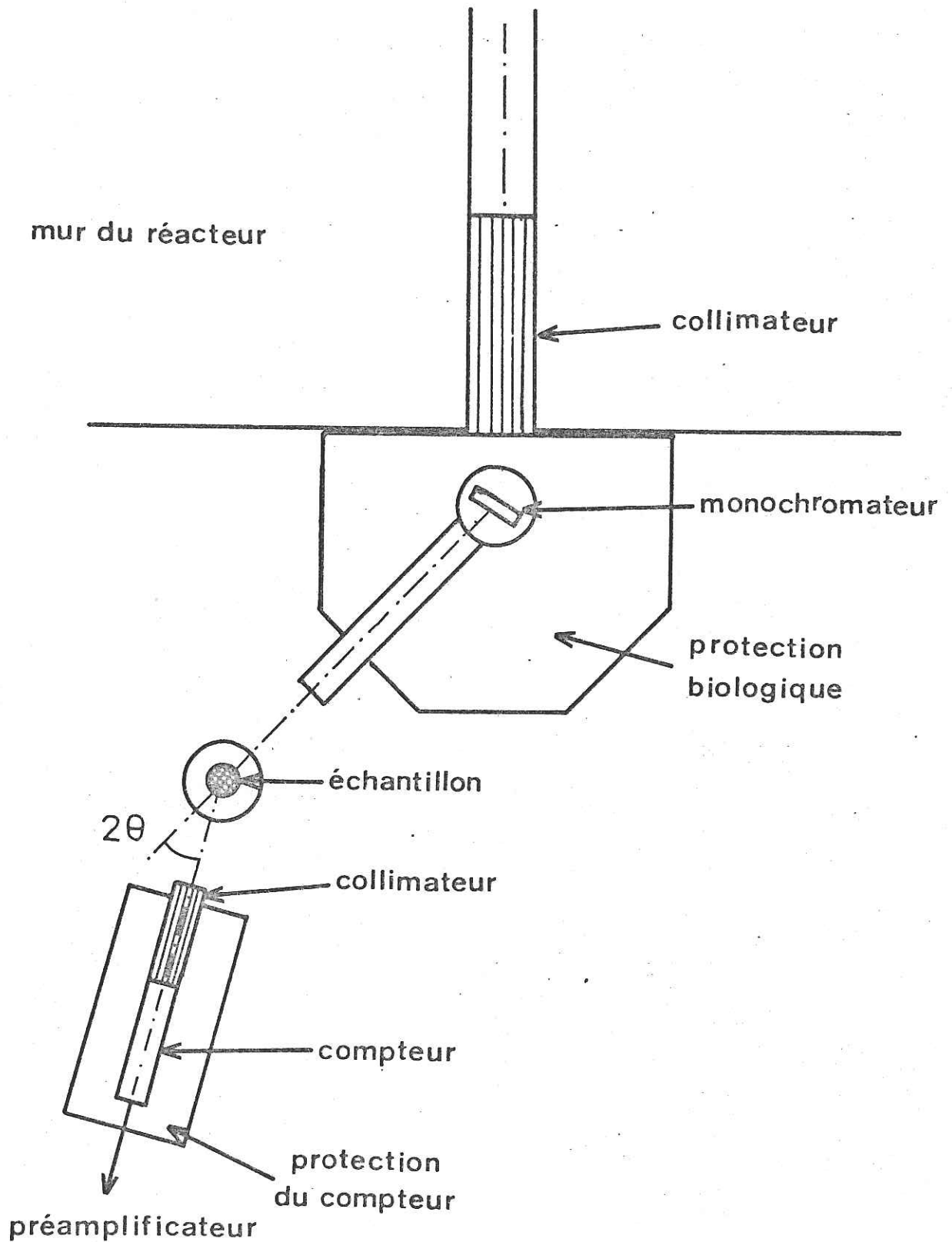


Figure A Principe de la diffraction de neutrons sur poudres

### III - EFFET MOSSBAUER

L'effet Mössbauer est le phénomène de l'absorption résonnante du rayonnement  $\gamma$  observé pour les noyaux dans l'état sans recul.

Nous nous bornerons à donner quelques traits caractéristiques de cet effet afin de faciliter la compréhension des phénomènes observés au cours de nos expériences. On trouvera le développement mathématique de la théorie dans les ouvrages de MOSSBAUER et de ABRAGAM (|2|, |3|).

#### Interactions avec l'environnement

La transition  $\gamma$  est influencée par les interactions d'origines électrique et magnétique entre le noyau et son entourage.

#### A - INTERACTION D'ORIGINE ELECTRIQUE

##### 1 - Interaction monopolaire. Déplacement isomère :

Elle provient de non ponctualité du noyau et a pour expression :

$$\delta = \alpha_N \left| |\psi_A(0)|^2 - |\psi_S(0)|^2 \right|$$

où  $\alpha_N$  est une constante nucléaire.

$-e|\psi(0)|^2$  est la densité d'électrons  $s$  au noyau ; les indices S et A se rapportent à la source et à l'absorbant.

*Le déplacement isomère se caractérise par le déplacement du spectre d'absorption d'une quantité  $\delta$  par rapport à la position correspondant à une vitesse relative nulle de la source et de l'échantillon (Figure B).*

*La connaissance de  $\delta$  permet de comparer directement la densité d'électrons  $s$  dans différents composés.*

## 2 - Interaction quadrupolaire

Elle est due à la non-sphéricité du noyau qui possède alors un moment quadrupolaire électrique  $Q$ . Si un tel noyau est placé dans un champ électrique non uniforme, il apparaît une énergie de couplage entre  $Q$  et le gradient de champ électrique à l'emplacement du noyau. L'Hamiltonien quadrupolaire s'écrit ([5]).

$$H_Q = QVE$$

dont les valeurs propres sont :

$$E_Q = \frac{e^2 q Q}{4I(2I-1)} [3m^2 - I(I+1)]$$

Alors que le terme d'interaction monopolaire ne provoquait qu'un déplacement des niveaux nucléaires,  $H_Q$  sépare ces niveaux dégénérés. Mais la dégénérescence ne sera que partiellement levée,  $m$  intervenant par son carré.

*Le spectre Mössbauer est constitué par un doublet dont les raies ont la même intensité relative dans le cas des poudres ([4]), et sont écartées de (Figure B) :*

$$2\varepsilon = \frac{1}{2} e^2 q Q$$

*Il renseigne sur la configuration électronique de l'ion et sur la symétrie locale du site cristallographique.*

## B - INTERACTIONS D'ORIGINE MAGNETIQUE

### 1 - Structure hyperfine

La structure hyperfine provient de l'interaction du moment magnétique du noyau ( $\mu_n$ ) avec le champ magnétique  $H$  dû aux électrons de l'atome lui-même.

Aux états de spins nucléaires  $I_f = \frac{1}{2}$  et  $I_e = \frac{3}{2}$  correspondent respectivement les moments magnétiques nucléaires ;

$$\vec{\mu}_f = g_f \beta_N \vec{I}_f \quad \vec{\mu}_e = g_e \beta_N \vec{I}_e$$

où  $\beta$  = magnéton de Bohr

$g_f$  et  $g_e$  les rapports gyromagnétiques.

En présence d'un champ magnétique H, 8 transitions sont imaginables, mais seules 6 sont possibles d'après les règles de sélections  $\Delta m = 0$  ou  $\pm 1$ .

Le spectre Mössbauer se caractérise par six raies a, b, c, d, e, f, (figure B), dont les intensités relatives sont ( $|4|$ ) respectivement 3, 2, 1, 1, 2, 3.

## 2 - Coexistence d'interactions quadrupolaire électrique et dipolaire magnétique.

Dans ce cas, l'Hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$H = H_M + H_Q ,$$

A des températures très inférieures à la température de NEEL,  $H_Q$  peut être traité comme une perturbation devant  $H_M$ .

Les niveaux d'énergie se déplacent d'une quantité (figure C) :

$$\epsilon_m = \frac{e^2 q Q}{8I(2I-1)} \left[ 3 m^2 - I(I+1) \right] (3 \cos 2\theta - 1)$$

$\theta$  = angle entre la direction du gradient de champ électrique et celle du champ magnétique.

$\epsilon_m$  est donné directement par les mesures de  $S_1$  et  $S_2$  :

$$4 \epsilon_m = |S_1 - S_2|$$

## C - APPAREILLAGE

La source émettrice de  $\gamma$  est le  $\text{Co}^{57}$  diffusé dans le cuivre. Pour balayer toute la bande d'énergie E due aux différentes structures hyperfines, on module l'énergie de la source par effet Doppler :

$$\Delta E = E \frac{V}{c}$$

V = vitesse de la source

c = vitesse de la lumière

INTERACTIONS DU NOYAU Fe 57

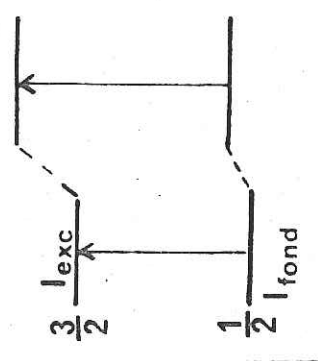
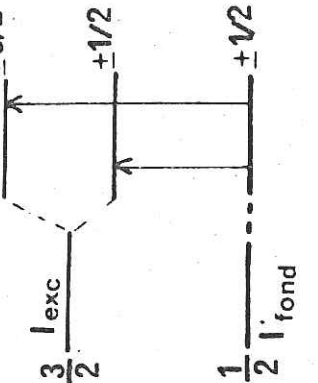
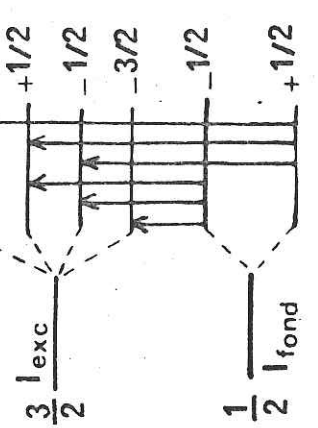
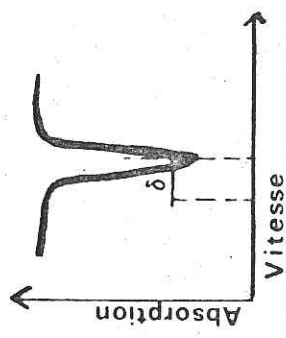
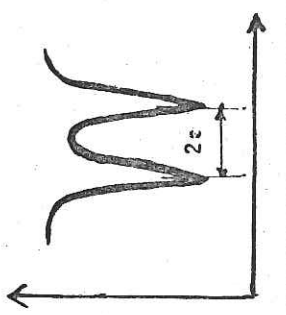
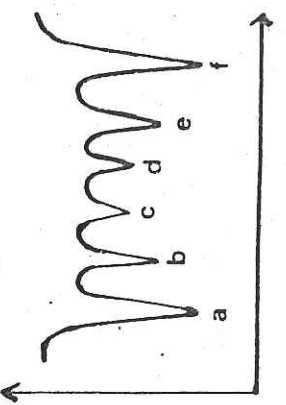
ORIGINE	ELECTRIQUE		MAGNETIQUE
	MONOPOLAIRE	QUADRUPOLAIRE	DIPOLAIRE
PROPRIETE NUCLEAIRE	variation du rayon	moment quadropolaire	moment magnétique
PROPRIETE ATOMIQUE	densité d'électrons S	gradient de champ électrique	champ hyperfin
DIAGRAMMES DES NIVEAUX D'ENERGIE			
ASPECT DU SPECTRE MOSSBAUER [poudre]			

Fig. B



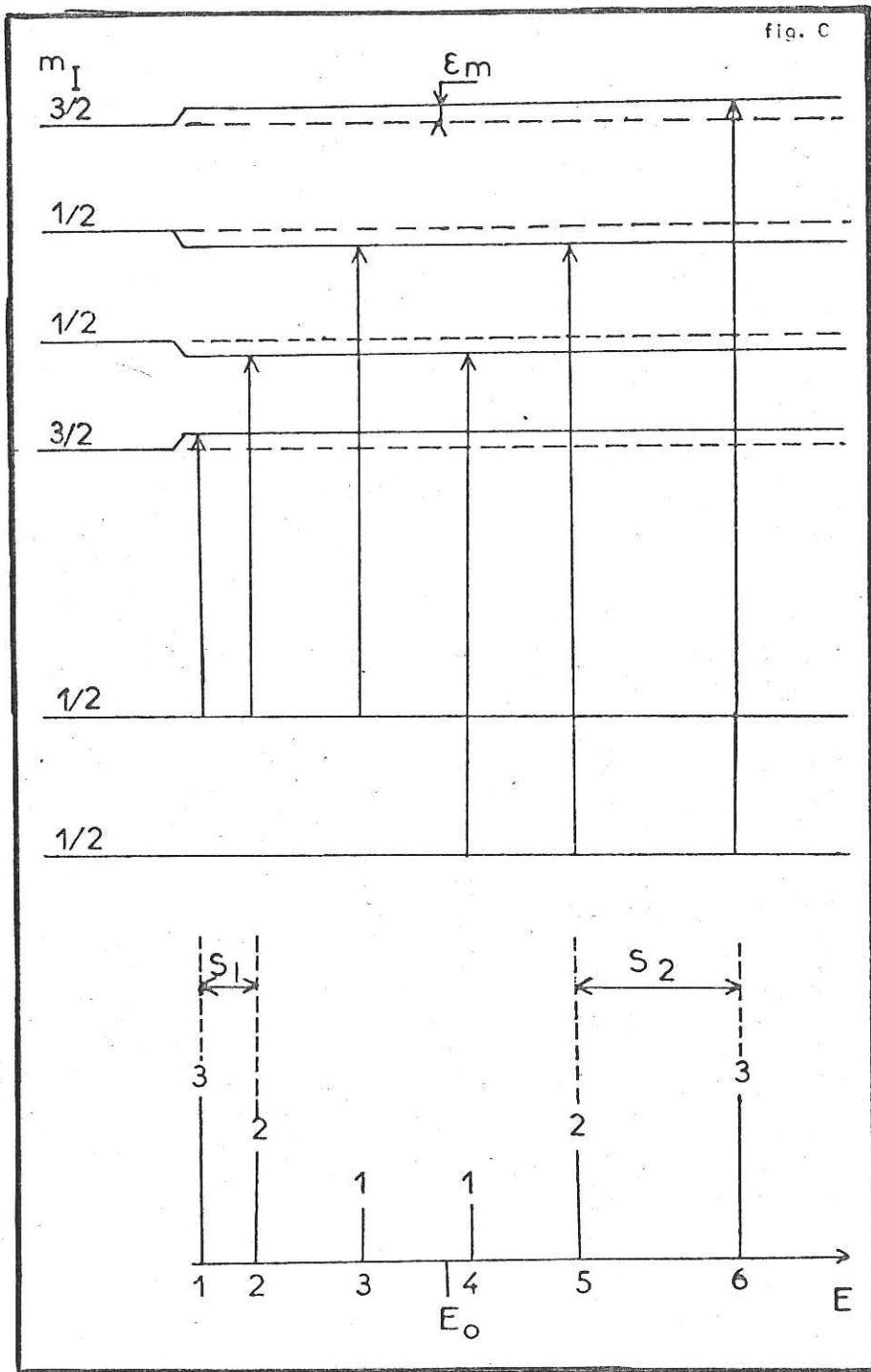
Nous avons utilisé deux types de spectromètres Mössbauer de type électromécanique ([6],[7]) :

- le premier, à accélération constante [8] , avec enregistrement du spectre sur un analyseur multicanaux,

- le second, à vitesse constante [9] , avec enregistrement séparé sur deux échelles de comptage suivant le signe de la vitesse. Dans les deux cas, le générateur du mouvement est un haut-parleur à double bobine. Des cryostats ([10]) à températures variables pour les expériences à basses températures, des fours ([11]) pour des mesures au-dessus de l'ambiante, permettent d'explorer une gamme de températures s'étendant de 4,2°K à 1000°K.

Toute l'étude relative à l'effet Mössbauer exposée dans notre mémoire a été faite en collaboration avec M. CHAPPERT et M. CHEVALIER au Laboratoire de Diffraction Neutronique du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble.

fig C



B I B L I O G R A P H I E

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- |1| .BACON G.E.  
*NEUTRON DIFFRACTION*, 1962, Clarendon Press, OXFORD
- .WILLIS T.M.  
*THERMAL NEUTRON DIFFRACTION*, 1970, OXFORD University Press
- |2| MÖSSBAUER R.  
*Z. Für Physika*, 1958, 151, 124
- |3| ABRAGAM A.  
*Cours d'été de Physique Théorique; Les Houches*, 1961
- |4| WERTHEIM G.K.  
*Mössbauer effect*, 1964, Academic Press
- |5| ABRAGAM A.  
*L'effet Mössbauer*, 1964, Gordon and Breach
- |6| CHAPPERT J.  
*Thèse de Doct. ès Sc.*, 1966, Faculté des Sciences de Grenoble
- |7| CHAPPERT J., *J.Physique*, 1967, 28, 81 et 555
- |8| BESCOND J.Y., *Note technique C.E.N.G.*, 1965. EL/265
- |9| BESCOND (J.Y.) *Note technique EL/TR 325*
- |10| CHAPPERT J. *J.Physique*, 1965, 26 A, 183
- |11| GILAD P., GREENSHPAN M., HILLMAN P. et SHECHTER H., 1967, *Phys. Letters*, 7, 239.

- PREMIERE PARTIE -

LE FERRITE DE BARYUM --Ba Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub>  
ET LES COMPOSES DERIVES

- DEUXIEME PARTIE -

LE FERRITE DE BARYUM --Ba Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub>  
ET LES COMPOSES DERIVES

---

C H A P I T R E I

---

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'ALUMINATE DE BARYUM

Dans ce chapitre, nous étudions l'aluminate de baryum  $Ba Al_2 O_4$ , composé présentant de nombreuses corrélations cristallographiques avec le ferrite  $Ba Fe_2 O_4$ .

C'est vers 1937 que les aluminates et les ferrites de baryum, de calcium et de plomb furent étudiés aux rayons X, en particulier à l'Institute of General and Inorganic Chemistry à Stockholm. WALLMARK et WESTGREN (21) ont trouvé ces systèmes analogues en de nombreux points mais le système  $Al_2 O_3 - BaO$  diffère des autres combinaisons de ces oxydes car il donne naissance à un monoaluminate de structure simple qui ne semble pas avoir d'équivalent dans les autres systèmes. Cependant, ces auteurs n'arrivaient pas à étudier le système complet  $Al_2 O_3 - BaO$  du fait que l'oxyde de baryum et les aluminates contenant plus de 50 % (en molécules) de  $BaO$  sont rapidement attaqués par l'humidité de l'air et que leur analyse aux rayons X présente de grandes difficultés. En revanche, l'étude des systèmes contenant entre 50 et 100 % (en molécules) de  $Al_2 O_3$  s'avérait très facile. C'est ainsi que WALLMARK et WESTGREN ont identifié l'aluminate de baryum.

Après un rappel bibliographique sur  $Ba Al_2 O_4$ , nous procédons, dans ce qui suit, à un examen plus détaillé de ce composé, aux rayons X et aux neutrons et effectuons des substitutions totales de l'ion  $Al^{3+}$ .

I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

A - STRUCTURE ET PARAMETRES CRISTALLOGRAPHIQUES (Figure 1,2)

Le monoaluminate est hexagonal :

$$a = 5,209 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

$$c = 8,761 \overset{\circ}{\text{Å}}$$

A partir de la densité  $d = 4,2$ , on a trouvé :

$$z = 2.$$

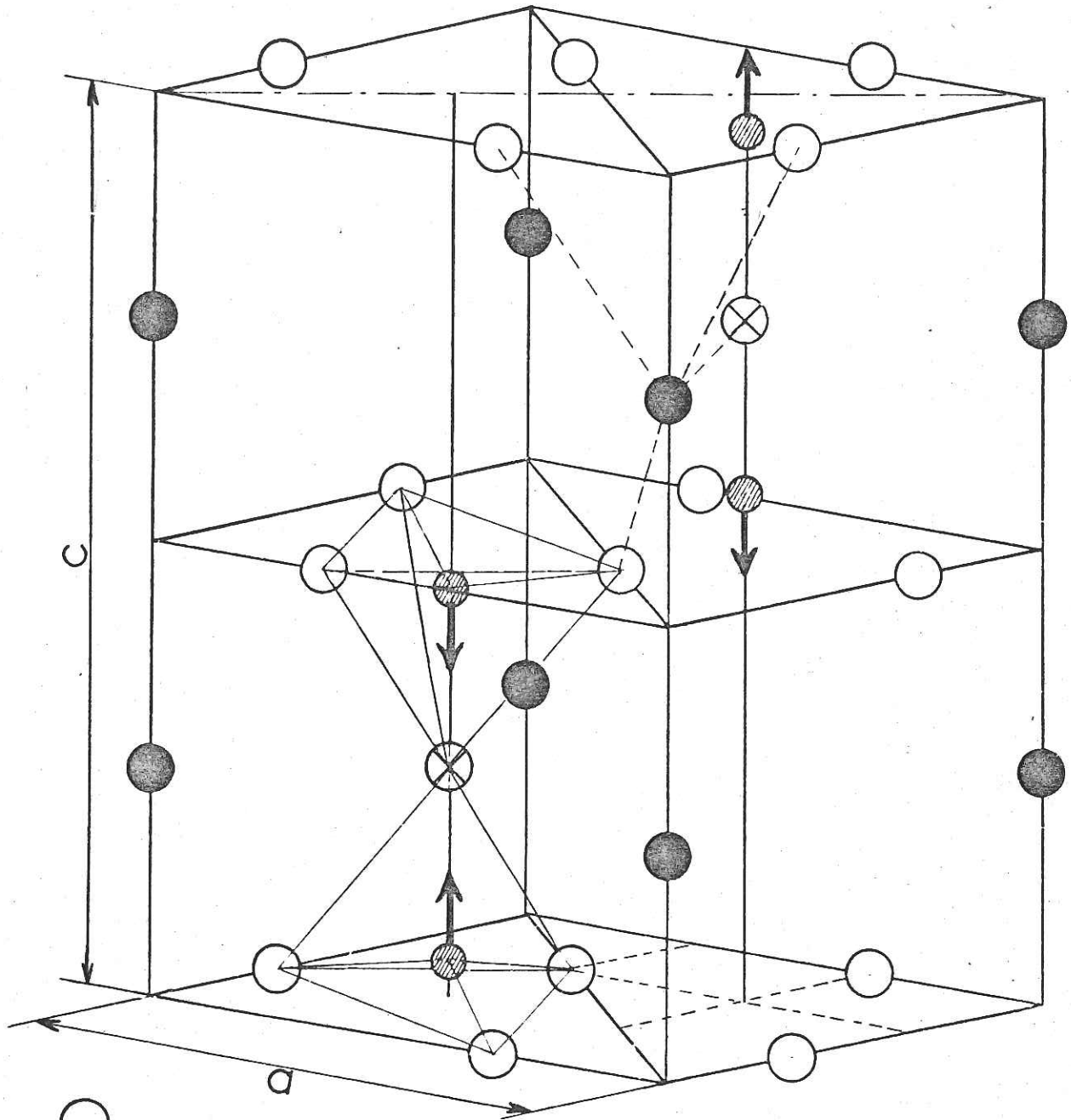
Un grand nombre de groupes d'espace étaient compatibles avec les clichés de poudre mais, comme il manquait les réflexions du type 00l avec l = impair, les auteurs (21) ont d'abord essayé les groupes  $D_6^6$ ,  $C_{6h}^2$ ,  $C_6^6$  et  $C_{3v}^3$ . Finalement, le premier était le plus probable.

Nous résumerons, ci-dessous, les données cristallographiques de ce composé :

Groupe d'espace :  $D_6^6 - P6_3 22$

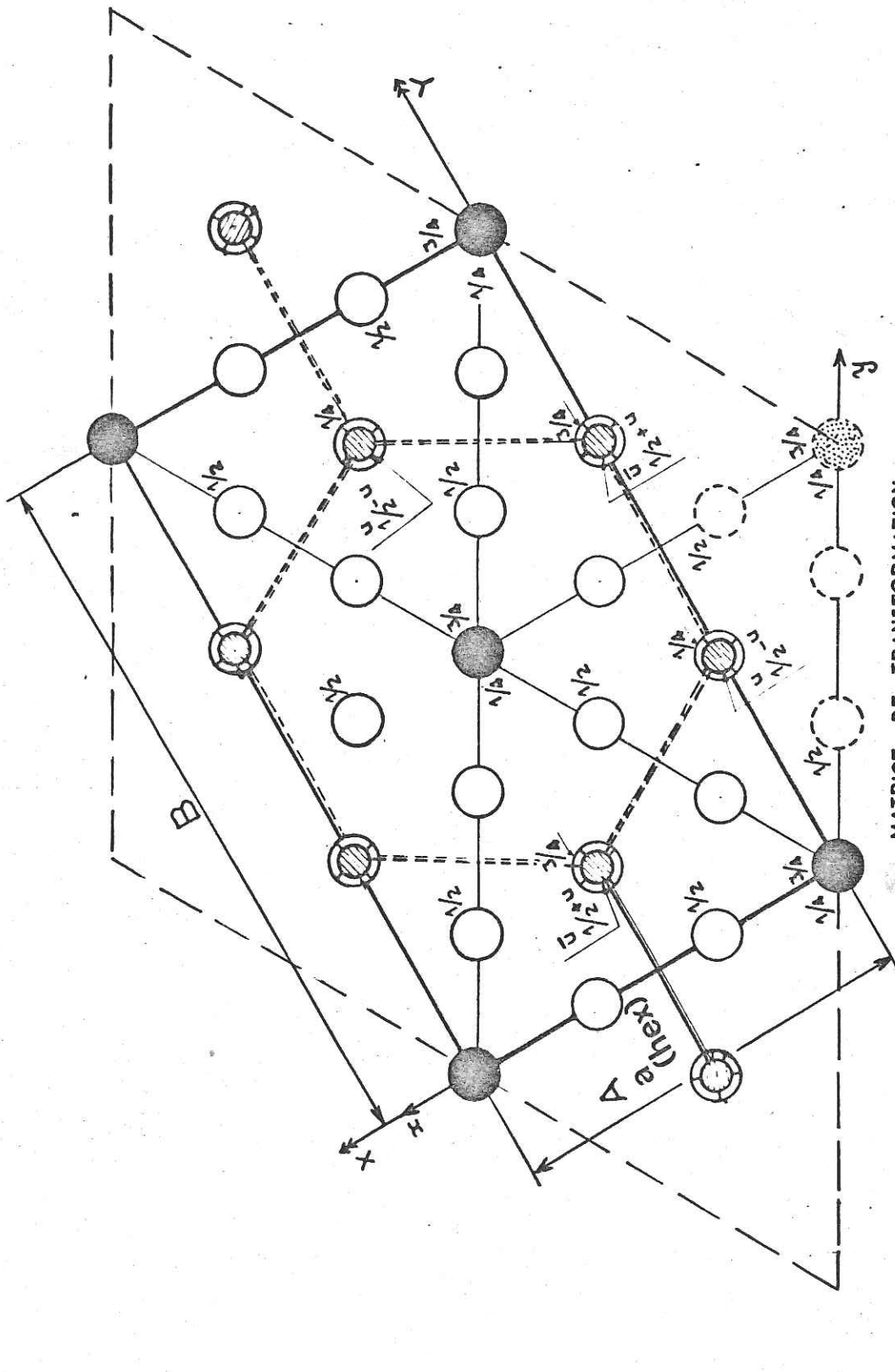
<u>Positions atomiques</u>		
2 Ba	en 2 (b)	: $0\ 0\ \frac{1}{4}$ ; $0\ 0\ \frac{3}{4}$
4 Al	en 4 (f)	: $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ u$ ; $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{2} - u$ } $u \approx 0,05$
		: $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{u}$ ; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2} + u$ }
2 O	en 2 (c)	: $\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}$ ; $\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{4}$
6 O	en 6 (g)	: $x\ 0\ 0$ ; $0\ x\ 0$ ; $\bar{x}\ \bar{x}\ 0$ } $x \approx \frac{1}{3}$
		: $\bar{x}\ 0\ \frac{1}{2}$ ; $0\ \bar{x}\ \frac{1}{2}$ ; $x\ x\ \frac{1}{2}$ }





Fig. 1



- : O
- ⊗ : O
- : Ba
- ◐ : Al, Fe

Fig. 2



-   $\circ$
-   $\otimes$
-  Bg
-  Al, Fe

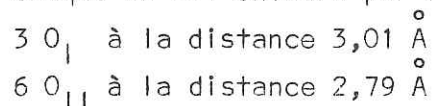
MATRICE DE TRANSFORMATION:

	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$
100	120	001	
$\vec{A}$	$\vec{B}$	$\vec{C}$	



### Distances interatomiques

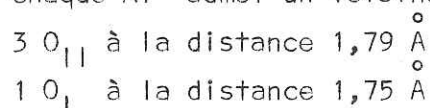
1°) - Chaque Ba est entouré par neuf O :



Ces six derniers se trouvent aux sommets de deux tétraèdres de coordination ayant en commun :

- le sommet occupé par Ba,
- La hauteur parallèle à  $\vec{C}$ , autour de laquelle l'un est tourné de  $60^\circ$  par rapport à l'autre.

2°) - Chaque Al admet un voisinage tétraédrique :



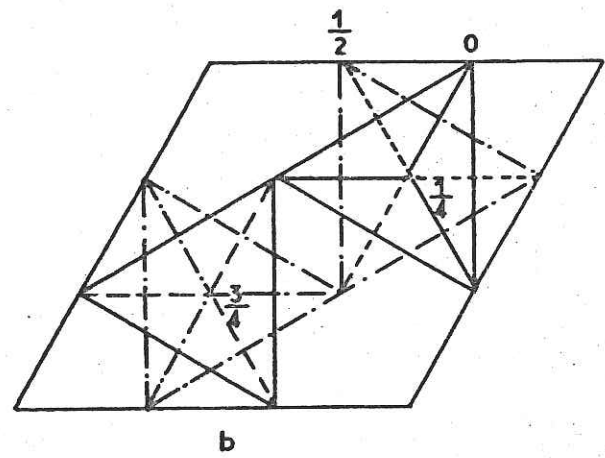
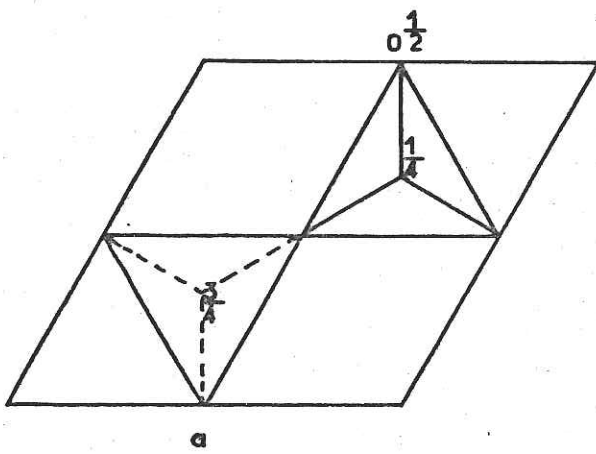
Ces tétraèdres sont accolés par paires de la même façon que les précédents, mais le sommet commun est occupé par  $O_{\perp}$ . Cette structure a été confirmée par NOVACKI (34); plus tard en 1967, HOPPE et SCHEPERS (35) d'une part, ARLETT, WHITE et ROBBINS (36), d'autre part, soutenaient que l'axe  $\vec{a}$  pouvait être doublé.

### B - RELATIONS ENTRE L'ALUMINATE DE BARYUM (34) ET D'AUTRES COMPOSES

1°) - Analogie entre Ba (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) (I), KLiSO<sub>4</sub> (II) et Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (III)  
(tridymite)

Les deux premières structures sont presque identiques, mais la charpente formée par les groupes tétraédriques ne ressemble nullement, avec les valeurs des paramètres, à celle du réseau de la tridymite (Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) : l'arrangement du tétraèdre de coordination est, en effet, celui de la figure (3a) couche de tétraèdres avec les sommets orientés alternativement vers le haut et vers le bas) pour Si<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et celui de la figure (3b) pour Ba (Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Fig. 3



On remarquera toutefois que les positions atomiques de O en 6 (g) ( $x = \frac{1}{3}$ ), dans  $D_6^6 - C_6^3$  se transforment, pour  $x = \frac{1}{2}$ , en celles des O dans le réseau de la tridymite.

L'aluminate de baryum est ainsi équivalent à la charpente tridymite,  $Al_2O_4$  (remplaçant  $Si_2O_4$ ) dont les trous interstitiels sont occupés par les ions  $Ba^{++}$ .

2°) - Analogie entre Ba ( $Al_2O_4$ ) (I) et K ( $AlSiO_4$ ) (III) (Tief - Kaliophilite ou forme kaliophilite à basse température).

On notera les résultats suivants :

$$a_{III}^{\circ} = 5,18 \text{ \AA} \quad a_I^{\circ} = 5,21 \text{ \AA}$$

$$c_{III}^{\circ} = c_I$$

$$\frac{z_{III}^{\circ}}{3^2} = z_I$$

$$V_{mol III} = V_{mol I}$$

même groupe d'espace

mêmes rayons ioniques

Les relations entre les deux composés sont tellement étroites que l'isotopie doit exister.

Par analogie avec K - Ba - Feldspath, on est amené à prévoir la miscibilité isomorphe de ces deux corps.

## II - NOUVELLE ETUDE STRUCTURALE DE Ba Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub>

### A - ETUDE AUX RAYONS X

#### 1) Préparation

Le mélange  $2 \text{ Al} + \text{CO}_3\text{Ba}$  a été d'abord soumis à une attaque nitrique à chaud.

La liqueur obtenue fut ensuite calcinée pendant environ une heure, en vue de la décomposition complète des nitrates.

Le composé solide, broyé après calcination, fut enfin chauffé à  $1300^\circ\text{C}$  pendant deux à cinq jours.

Nous avons tâtonné pour déterminer cette meilleure température et ce temps optimum qui ont donné un produit blanc bien cristallisé.

Il y a lieu de remarquer que plus le chauffage se prolonge, mieux le composé se cristallise (et ceci même pour une durée de vingt jours, sans que le produit soit détérioré).

#### 2°) Dépouillement du diagramme

Sur le cliché de poudre Debye-Scherrer, fait à l'aide d'une chambre "Siemens", aucune raie parasite n'est observée et, vers  $\theta = 80^\circ$ , les doublets ( $\alpha_1, \alpha_2$ ) sont très nets. Ceci prouve que l'échantillon est parfaitement pur et bien cristallisé.

Le tableau 1 reproduit le dépouillement d'un diagramme qui donne les résultats suivants :

$$a = 5,227 \text{ \AA} \pm 0,003$$

$$b = 8,802 \text{ \AA} \pm 0,004.$$

Ils sont différents de ceux donnés par les auteurs (21). Nous nous proposons de les utiliser dans toute la suite.

TABLEAU 1

DEPOUILLEMENT D'UN DIAGRAMME DEBYE - SCHERRER DE  $\text{Ba Al}_2\text{O}_4$ Radiation :  $\lambda \text{Co}_{\alpha_1 \alpha_2}$ 

h k l	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	obs
1 0 0	4,53	4,53	37
0 0 2	4,40	4,40	5
1 0 1	4,02	4,03	8
1 0 2	3,15	3,15	100
1 1 0	2,61	2,61	43
1 1 1	2,50	2,51	6
1 0 3	2,46	2,46	- (f)
2 0 0	2,262	2,264	12
1 1 2	2,245	2,247	27
0 0 4	2,198	2,201	13
2 0 2	2,011	2,013	22
1 0 4	1,977	1,979	16
2 0 3	-	1,792	- (f)
2 1 0	1,708	1,711	7
1 1 4	1,682	1,683	13
1 0 5	1,638	1,641	- (f)
2 1 2	1,594	1,595	24
2 0 4	1,575	1,578	10
3 0 0	1,508	1,509	11
2 1 3	1,477	1,478	- (f)
3 0 2	-	1,427	- (f)
1 0 6	1,395	1,395	- (f)
2 0 5			
2 1 4	1,351	1,351	9
2 2 0	1,307	1,307	- (f)

## B - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

Il nous a paru intéressant de préciser les positions des atomes d'oxygène et d'aluminium par diffraction neutronique où les longueurs de Fermi  $\times 10^{12}$  cm sont  $b(O) = 0,58$  ;  $b(Al) = 0,35$  ;  $b(Ba) = 0,53$ . Le diffractogramme est représenté sur la figure 4.

Un affinement selon la méthode des moindres carrés fait converger les paramètres  $z$  et  $x$  vers les valeurs  $z = 0,051$  et  $x = 0,343$  (peu différentes de celles de WALLMARK et WESTGREN  $z = 0,05$  ;  $x = 0,333$ ) avec un facteur de véracité  $R = \frac{\sum |F_{obs.} - F_{calc.}|}{\sum F_{obs.}} = 0,05$ . Les facteurs de structure calculés et observés sont résumés dans le tableau 1 bis et les distances interatomiques dans le tableau 2 .

## III - ETUDE DE LA SUBSTITUTION TOTALE DE L'ALUMINIUM DANS $BaAl_2O_4$

### A - CONSIDERATIONS GENERALES :

La plupart des substitutions effectuées, dans notre Laboratoire en particulier, sont isotopes, c'est-à-dire obtenues en remplaçant les ions (le plus souvent cations) par d'autres ions tout en conservant la structure.

D'une manière générale, les opérations de substitution obéissent aux principales conditions suivantes :

Le substituant (ion) doit :

- a) - posséder un rayon ionique voisin de celui du substitué,
- b) - admettre un voisinage oxygène identique.

Dans notre cas, la charpente formée par les groupements tétraédriques ( $XO_4$ ) reste conservée.

L'analogie entre le silicium et le germanium est presque un dogme en cristallographie. Notons cependant que DURIF (37) a montré que cette isomorphie n'était pas toujours vérifiée, mais comportait de nombreuses exceptions.

Fig. 4

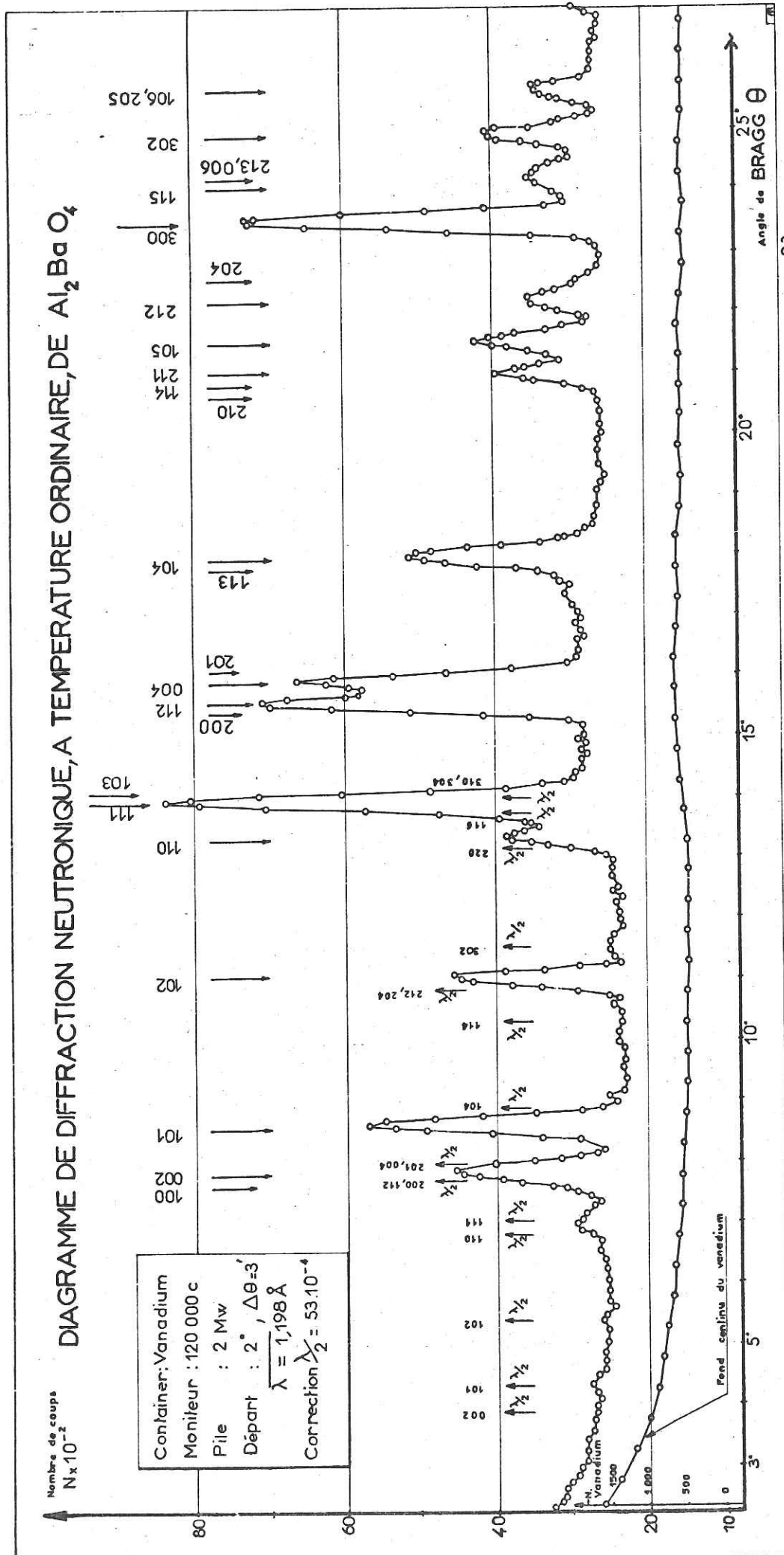


TABLEAU 1 BIS

Diffraction Neutronique de  $\text{Ba Al}_2\text{O}_4$ ,  $\lambda = 1,198 \text{ \AA}$   
 Facteurs de structure calculés ( $F_c$ )  
 et observés ( $F_o$ ).

h k l	$F_c$ (hkl)	$F_o$ (normalisé)
1 0 0	0,303	0,349
0 0 2	2,393	2,756
1 0 1	1,379	1,431
1 0 2	1,129	1,420
1 1 0	1,882	1,963
1 1 1	3,008	3,144
1 0 3	0,024	-
2 0 0	0,048	-
1 1 2	2,824	2,743
2 0 1	1,379	1,336
0 0 4	6,135	5,951
1 0 4	0,181	0,181
1 1 3	3,003	3,027
2 1 0	0,185	0,180
1 1 4	0,916	0,916
2 1 1	1,379	1,386
1 0 5	2,217	2,475
3 0 0	7,082	6,375
2 1 3	0,206	0,190
0 0 6	0,827	0,753
1 1 5	3,006	2,653
3 0 2	2,374	2,688
1 0 6	0,347	0,341
2 0 5	2,217	2,180



## TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS

$\text{Al}_2\text{BaO}_4$		S,WALLMARK A,WESTGREN (1937)	nos valeurs proposées
Maille (hexagonale)	a (Å)	5,209	5,227 $\pm 0,003$
	c (Å)	8,761	8,802 $\pm 0,004$
Constantes physiques	Pm(g)	255,32	—
	$V_m$ (Å <sup>3</sup> )	102,90	104,20
	$D_x$ (g/cm <sup>3</sup> )	4,12	4,07
Traitements thermiques	Durée	3à5 jours	56 heures
	température	1100°C	1300°C
Paramètres	u	0,050	0,051
	x	1/3	0,343
Facteur de véracité	$R_F$	—	0,05
Distances interatomiques (en Å)	Al-O <sub>I</sub> (Å)	1,750	1,756
	Al-O <sub>II</sub> (Å)	1,790	1,789
	Ba-O <sub>I</sub> ou O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	3,010	3,018
	Ba-O <sub>II</sub> ou O <sub>I</sub> -O <sub>II</sub>	(*) 2,790	2,805
Ferroelectricité	—	—	non ferro- électrique à l'ambiante

(\*) Les auteurs ont donné par erreur 3,30 Å ; Nous l'avons rectifiée

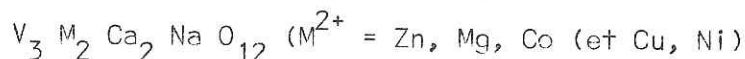
L'aluminium qui préfère les sites tétraédriques se substitue quelquefois au silicium. Nous citerons :

a) L'obtention de l'aluminate grenat  $Al_2 T_3 (Al O_4)_3$  à partir du silicate grenat  $Al_2 T_3 (Si O_4)_3$  ; de  $Ca T Al_3 O_7$  (T = La, Pr, Sm, et X) à partir de la géhlénite  $Ca_2 Al_2 Si O_7$  (38) ;

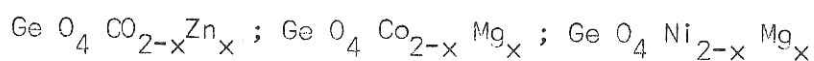
b) L'isomorphie pyrosilicates-pyrogermanates  $M_2 Pb_2 X_2 O_7$  avec X = Si, Ge ; M = K, Rb, Cs) (39) (40).

Lorsque les substitutions par Zn et Mg dans une structure sont toutes deux possibles, les composés obtenus restent isomorphes, à quelques rares exceptions près :

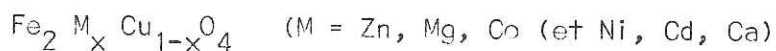
a) Les vanadates à structure grenat : (37)



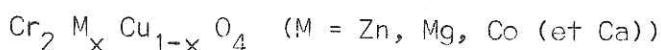
b) Les solutions solides (37) :



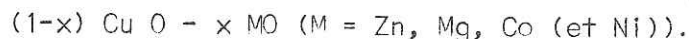
c) Les ferrites mixtes : (41)



Les chromites mixtes :

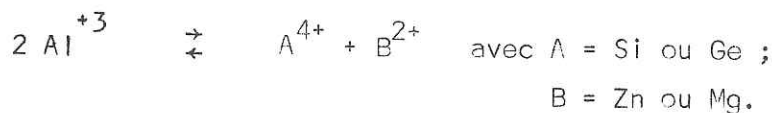


La solution d'oxydes dans CuO



## B - RESULTATS :

Guidés par ces considérations, d'une part, et connaissant, d'autre part, l'existence des composés  $Ba Si Zn O_4$ ,  $Ba Si Mg O_4$ ,  $Ba Ge Zn O_4$  trouvés au cours de nombreuses recherches sur les corps fluorescents (42 à 47) mais dont les structures restaient inconnues, nous avons entrepris les substitutions totales :



Ce schéma de substitution nous a effectivement conduits à l'identification de ces trois composés isomorphes de l'aluminate.

Nous avons réussi à indexer le 4e composé,  $Ba Ge Mg O_4$ , dans le système hexagonal avec les paramètres :

Le tableau 5b donne l'indexation de ce composé

$$\begin{aligned} a &= 18,247 \overset{\circ}{\text{Å}} \\ c &= 8,386 \overset{\circ}{\text{Å}} \end{aligned}$$

Les trois composés isomorphes de l'aluminate ont été préparés de la même manière que ce dernier.

L'étude des diagrammes des trois premiers composés (48) permet de conclure que :

a) La réaction était totale ; aucun constituant de départ ne subsistait (figure 56).

b) Les mailles des produits sont très voisines de celles de l'aluminate.

Du fait que les tailles et les cortèges électroniques des ions  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , sont très différentes (les rayons de Goldschmidt étant, en effet, respectivement 0,57; 0,39; 0,44; 0,83; 0,78), on ne s'attendait pas à des substitutions de ce genre, si compliquées, et même dans le cas où elles se réalisaient, des raies de surstructure étaient à prévoir. Or, l'examen des diagrammes de rayons X, n'a permis de déceler aucune raie supplémentaire caractéristique d'un ordre de cations tétra ou bivalents sur les sites (f), quel que soit le traitement thermique.

REMARQUE :

Dans  $Ba Ge Zn O_4$ , Ge et Zn sont sûrement ordonnés, mais on ne peut rien voir aux rayons X (leurs nombres atomiques étant, en effet, respectivement 32 et 30) : une expérience aux neutrons est à envisager. (Longueurs de Fermi :

$$b(Ge) = 0,84, 10^{-12} \text{cm} ; \quad b(Zn) = 0,5910^{-12} \text{cm}$$

On aboutit donc à la répartition suivante dans le groupe d'espace

$D_6^6 - P6_322$  :

2 Ba	en 2 (b)	
2 A <sup>4+</sup> + 2 B <sup>2+</sup>	en 4 (f)	avec x ≈ 0,05
2 O	en 2 (c)	
6 O	en 6 (g)	avec x ≈ $\frac{1}{3}$

Les dépouillements des diagrammes sont donnés dans les tableaux 3, 4, 5, 5b. Le tableau 5 bis rassemble les principales caractéristiques de ces composés comparées à celles de l'aluminate.

En ce qui concerne  $Si Zn Ba O_4$ , nous émettons l'hypothèse selon laquelle ce composé serait un cas particulier du système  $(1-x) Si O_2 \cdot xZn Ba O_2$  écrit sous la forme  $Si_{1-x} Zn_x O_2 \cdot_{1-x} Ba_x$ . Il en serait de même de  $Ge Zn Ba O_4$ , cas particulier de  $Ge_{1-x} Zn_x O_2 \cdot_{1-x} Ba_x$ . Une étude dans ce sens sera entreprise ultérieurement.

Rappelons à ce propos que, d'après HOPPE et SCHNERING (1961) (49,50),  $Ba Zn O_2$  est hexagonal et équivalent à la charpente quartz  $Zn O_2$  (remplaçant  $Si O_2$ ) avec les ions Ba dans les trous interstitiels (d'une manière analogue à ceux de la tridymite  $Si_2 O_4$  remplis par Ba dans  $Al_2 Ba O_4$ ).

TABLEAU 3

Dépouillement d'un diagramme Debye-Scherrer de Ba Si Zn O<sub>4</sub>h k l : indices hexagonaux  
orthorhombiquesRadiation :  $\lambda_{\text{Co } \alpha_1 \alpha_2}$   
 $R_F = 0,09$ 

h k l	H K L	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub> (Å)	F <sub>obs Norm</sub>	F <sub>cal</sub> (10 <sup>-1</sup> )	
1 0 0	1 1 0	0 2 0	4,56	4,54	10,00	10,64
0 0 2	0 0 2		4,38	4,37	0,65	0,58
1 0 1	1 1 1	0 2 1	4,04	4,03	6,58	6,94
1 0 2	1 1 2	0 2 2	3,13	3,15	22,22	21,82
1 1 0	1 3 0	2 0 0	2,63	2,62	27,96	28,30
1 1 1	1 3 1	2 0 1	2,52	2,51	5,81	9,35
1 0 3	1 1 3	0 2 3	2,45	2,45	8,52	5,46
2 0 0	2 2 0	0 4 0	2,28	2,27	11,45	9,01
1 1 2	1 3 2	2 0 2	2,25	2,25	-	-
2 0 1	2 2 1	0 4 1	2,20	2,20	5,64	6,17
0 0 4	0 0 4		2,18	2,19	29,85	34,04
2 0 2	2 2 2	0 4 2	2,02	2,01	19,10	19,05
1 0 4	1 1 2	0 2 2	1,968	1,968	13,83	12,55
2 0 3	2 2 3	0 4 3	1,793	1,790	-	4,80
2 1 0	2 4 0	{ 1 5 0 3 1 0	1,720	1,716	-	-
2 1 1	2 4 1	{ 2 5 1 3 1 1	-	1,684	-	-
1 1 4	1 3 4	2 0 4	1,677	1,678	17,00	16,59
1 0 5	1 1 5	0 2 5	1,630	1,630	-	11,76
2 1 2	2 4 2	{ 1 5 2 3 1 2	1,599	1,597	17,06	17,22
2 0 4	2 2 4	0 4 4	1,574	1,574	13,16	11,40
3 0 0	3 3 0	0 6 0	1,515	1,514	-	36,44
2 1 3	2 4 3	{ 1 5 3 3 1 3	1,479	1,479	-	4,31
3 0 2	3 3 2	0 6 2	1,430	1,430	-	10,75
2 0 5	2 2 5	0 4 5	1,385	1,386	-	10,75
1 0 6	1 1 6	0 2 6		1,384	-	-
2 1 4	2 4 4	{ 1 5 4 3 1 4	1,349	1,349	10,80	10,60
2 2 0	2 6 0	4 0 0	1,311	1,311	-	-

TABLEAU 4

Dépouillement d'un diagramme Debye-Scherrer de Ba Si Mg O<sub>4</sub>Radiation :  $\lambda$  Co  $\alpha_1$   $\alpha_2$  ,  $R_F = 0,12$ 

h k l	d <sub>obs</sub> (Å)	d <sub>cal</sub> (Å)	F <sub>obs Norm.</sub>	F <sub>cal</sub> (10 <sup>-1</sup> )
1 0 0	4,57	4,55	13,90	13,62
0 0 2	4,38	4,37	7,80	5,35
1 0 1	4,04	4,04	-	5,39
1 0 2	3,15	3,16	20,95	19,57
1 1 0	2,63	2,63	23,77	23,18
1 1 1	2,51	2,52	8,91	9,37
1 0 3	2,46	2,45	-	2,00
2 0 0	2,28	2,28	14,71	11,47
1 1 2	2,25	2,25	15,60	19,76
2 0 1	2,20	2,20	-	4,92
0 0 4	2,19	2,18	28,24	32,58
2 0 2	2,02	2,02	16,68	17,25
1 0 4	1,970	1,969	14,94	13,35
2 0 3	1,794	1,793	-	1,80
2 1 0	1,720	1,721	13,31	10,20
2 1 1	-	1,688	-	15,32
1 0 5	1,631	1,631	-	8,28
2 1 2	1,602	1,601	16,10	15,60
2 0 4	1,575	1,576	14,26	11,96
3 0 0	1,517	1,517	-	32,58
2 1 3	1,484	1,481	-	1,62
3 0 2	1,434	1,433	-	-
2 0 5	1,387	1,387	-	7,60
1 0 6	-	-	-	-
2 1 4	1,351	1,352	-	12,31
2 2 0	1,311	1,314	-	-

TABLEAU 5

Dépouillement d'un diagramme Debye-Scherrer de  $G: Zn C_4$ Radiation :  $\lambda$  Co  $\alpha_1 \alpha_2$  ,  $R_F = 0,11$ 

h k l	$d_{obs}$ (Å)	$d_{cal}$ (Å)	$F_{obs}$ Norm.	$F_{cal}$ $10^{-1}$
1 0 0	4,66	4,64	7,90	7,53
0 0 2	4,35	4,40	-	4,48
1 0 1	4,12	4,11	7,56	8,59
1 0 2	3,19	3,19	24,49	24,49
1 1 0	2,68	2,68	31,11	34,09
1 1 1	2,56	2,56	6,07	9,41
1 0 3	2,48	2,48	11,90	9,38
2 0 0	2,32	2,32	-	6,43
1 1 2	2,29	2,29	-	11,64
2 0 1	2,24	2,24	-	7,67
0 0 4	2,20	2,20	-	35,80
2 0 2	2,05	2,05	22,58	21,18
1 0 4	1,989	1,990	12,53	11,88
2 0 3	1,820	1,821	10,89	8,18
2 1 0	1,755	1,754	-	5,84
2 1 1	1,722	1,720	-	-
1 1 4	1,701	1,702	19,05	18,05
1 0 5	1,647	1,647	14,15	15,78
2 1 2	1,628	1,630	18,94	19,17
2 0 4	1,598	1,598	12,51	10,80
3 0 0	1,547	1,547	-	41,04
2 1 3	1,507	1,506	9,73	7,38
3 0 2	1,459	1,460	-	-
2 0 5	1,403	1,403	10,87	14,38
1 0 6	1,400	1,400	-	-
2 1 4	1,372	1,372	9,87	10,00
2 2 0	1,340	1,340	-	-
3 1 0	1,287	1,287	-	5,29

TABLEAU 5 b

Dépouillement (\*) d'un diagramme DEBYE-SCHERRER de Ba Ge Mg O<sub>4</sub>

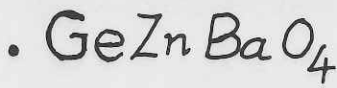
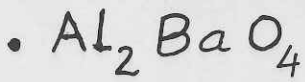
Radiation :  $\lambda$  Cu $\alpha_1\alpha_2$

h k l	d <sub>obs</sub>	d <sub>cal</sub>	I <sub>obs</sub>
2 1 0	5,96	5,90	f
2 2 0	4,55	4,54	ff
0 0 2	4,19	4,21	f
1 1 2	3,81	3,82	f
4 0 1	3,57	3,57	ff
2 3 1	3,32	3,33	f
2 2 2	3,15	3,15	FFF
1 0 9	2,75	2,76	M
1 5 1	2,68	2,69	M
2 0 3 } 0 6 0 }	2,63	2,64	M
5 0 2	2,52	2,52	ff

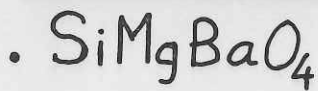
(\*) Il s'agit d'une indexation préliminaire. Des mesures plus précises seraient effectuées (sur des monocristaux, par exemple).

f = faible ; ff = très faible ; M = Moyen ; FFF = Très fort.





100.....  
002.....  
101.....  
102.....  
110.....  
111.....  
103.....  
112..... Al.....  
201.....  
004.....  
202..... Al.....  
104.....  
203.....  
210.....  
211.....  
114.....  
212.....  
300.....  
213.....  
205.....  
214.....  
220.....  
310.....



CLICHES DE POUFRE DEBYE .SCHERRER

Chambre à focalisation  
(avec monochromateur)

Radiation :  $\lambda Co_{\alpha_1\alpha_2}$

Temps de pose : 4 h.

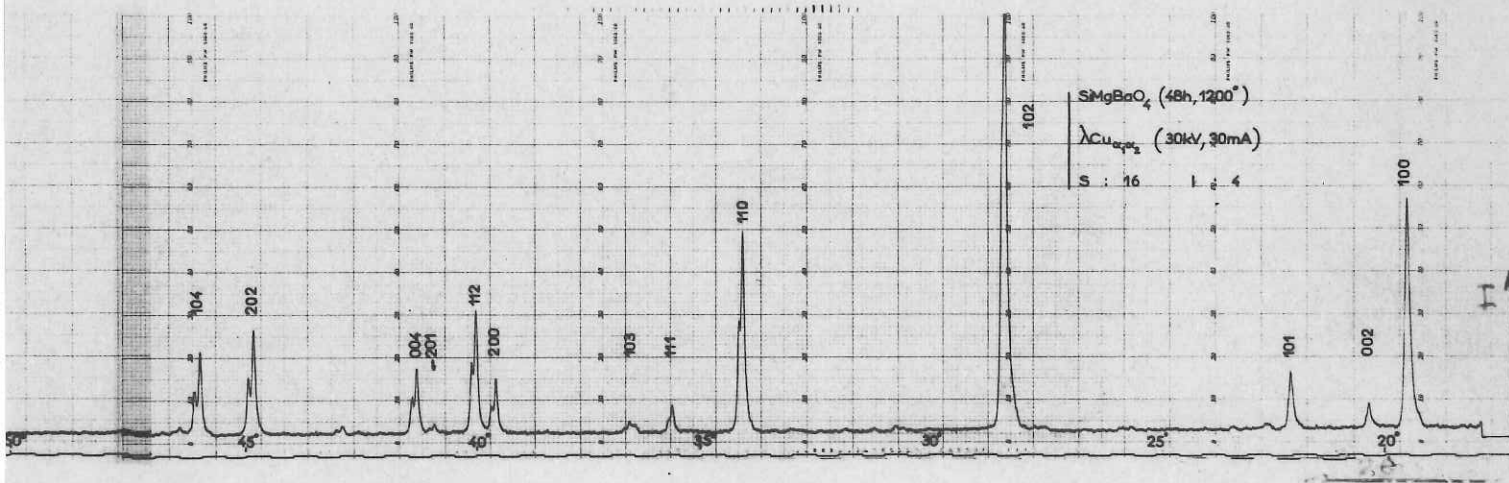
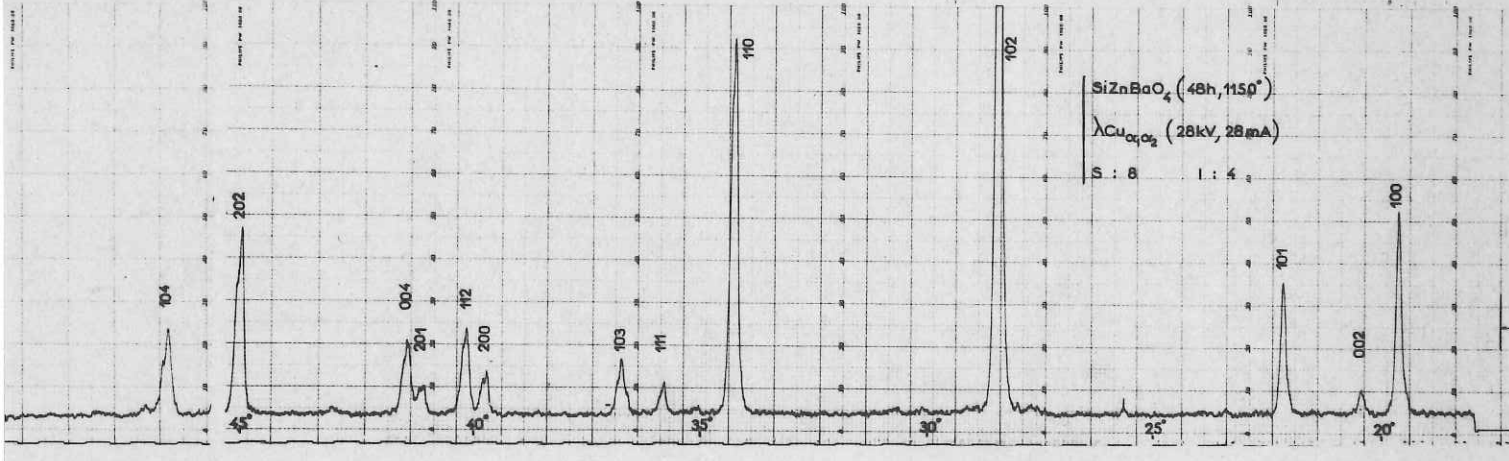
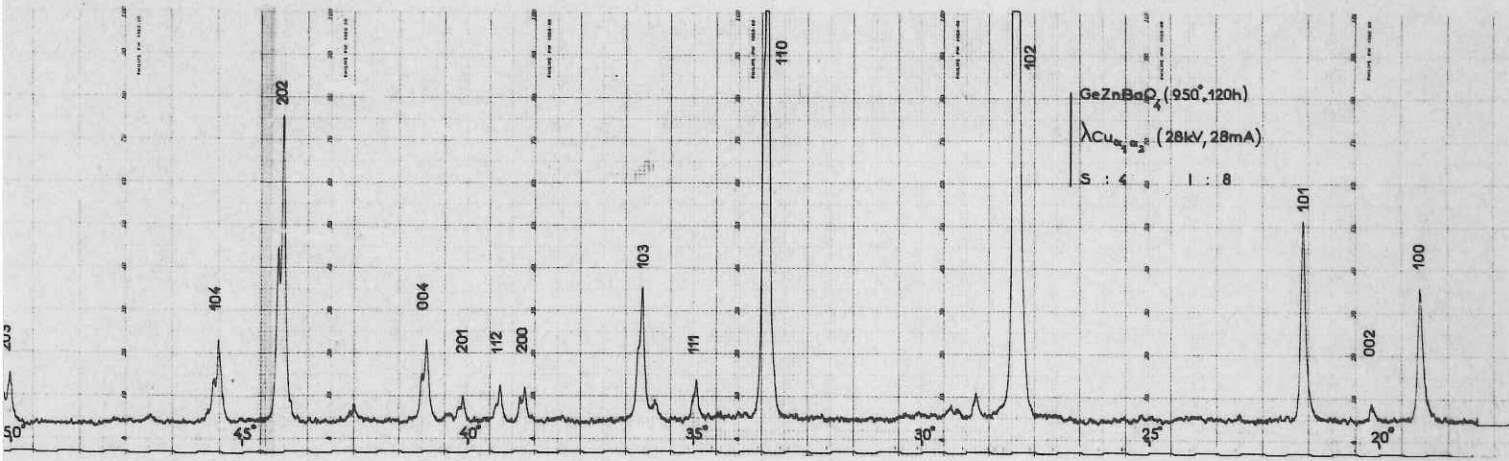
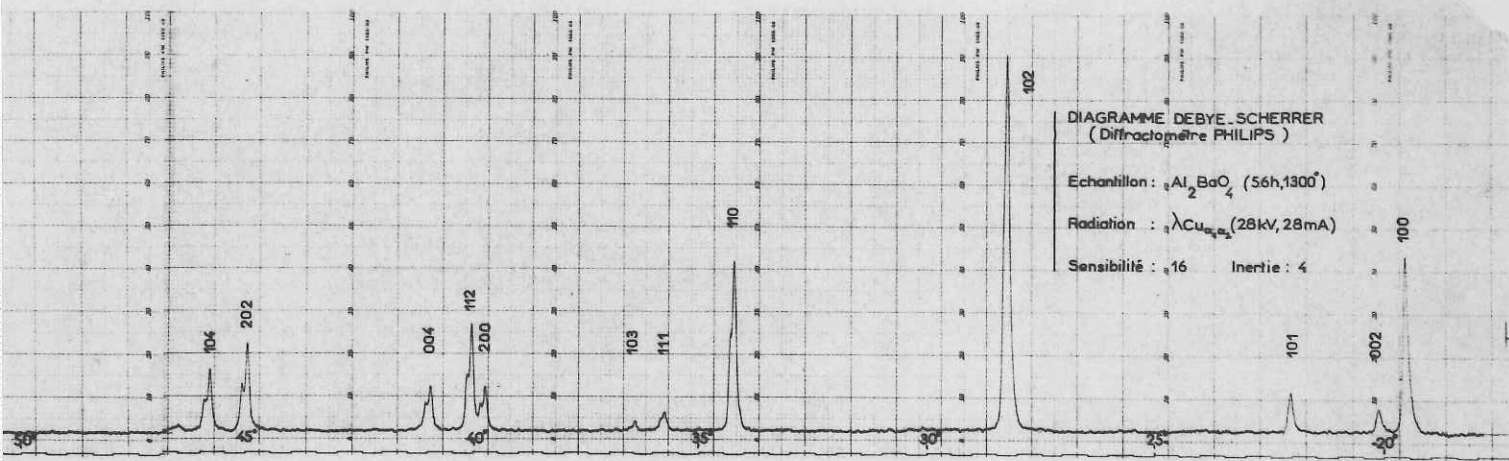


TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS  
SILICATES ET GERMANATES DU TYPE  $Al_2BaO_4$

Formules	Mailles hexagonales ( $D_6^h - P6_322$ ; $Z=2$ )		Mailles orthorhombiques ( $D_2^5 - C_{2221}$ ; $Z=4$ )		$P_M$	$V_{mol}$ ( $\text{\AA}^3$ )	$D_x$ ( $g/cm^3$ )	Traitements thermiques			
	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\frac{c}{a}$	$A:a$				$B=a\sqrt{3}$	$C:c$	Durée (heures)	Température
$GeZnBaO_4$	5,359	8,811	1,64	—	9,280	—	339,34	109,6	5,14	120	950°C
$SiZnBaO_4$	5,244	8,735	1,66	—	9,083	—	294,83	104,0	4,71	48	1150°C
$SiMgBaO_4$	5,256	8,737	1,66	—	9,104	—	253,77	104,5	4,03	48	1200°C
$Al_2 BaO_4$	5,227	8,802	1,68	—	9,054	—	255,32	104,2	4,07	56	1300°C
	$ \Delta d  =$ 0,003	$ \Delta d  =$ 0,004									

TAB.5 bis

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE I

FIGURE 1 : Maille hexagonale groupe d'espace  $P6_3/22 (D_6^6)$  de  $Ba Al_2 O_4$ .  
Configuration magnétique de  $Ba Fe_x Al_{1-x} O_4$  : Les atomes numérotés 1, 2, 3, 4, sont couplés suivant le mode dominant  $A_z$  (+ - - +). (Cf. Chapitre III, II)

FIGURE 2 : Projection, selon  $\vec{c}$ , de la maille orthohexagonale,  $(\vec{A}, \vec{B}, \vec{C})$  groupe d'espace  $C_{221} (D_2^5)$ , construite à partir de la maille hexagonale  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ .

FIGURE 3 : Enchaînement des groupements tétraédriques dans :

a)  $\square Si_2 O_4$

b)  $Ba Al_2 O_4$

Les chiffres indiquent les cotes des atomes.

FIGURE 4 : I, Intensités en unités arbitraires

Récepteur : Vanadium

Intervalle angulaire :  $\Delta \theta = 3'$

Longueur d'onde :  $\lambda = 1,198 \text{ \AA}$ , Correction  $\lambda / 2 = 53.10^{-4}$

Les raies  $\lambda$  sont repérées par une flèche  $\downarrow$ , les contaminations  $\lambda / 2$  par  $\uparrow$ .

FIGURE 5 : Clichés de poudre DEBYE - SCHERRER.

FIGURE 6 : Comparaison des diagrammes

## CHAPITRE II

### ETUDE DU MONOFERRITE DE BARYUM $Ba Fe_2 O_4$

#### HISTORIQUE

Les ferrites usuels de formules  $A^{2+} B_2^{3+} O_4^{2-}$  cristallisent dans la structure spinelle à l'exception de ceux qui contiennent de gros ions biva-  
lents tels que les métaux alcalino-terreux. Par exemple, le monoferrite de calcium n'adopte pas la structure spinelle (8), les ions Ca sont octa ou nona-  
coordinés alors que les atomes de fer sont octaédriquement entourés d'oxygènes.

Plusieurs auteurs (51) ont étudié la structure du monoferrite de strontium. Quoique la structure reste inconnue, il semble exclu qu'elle soit du type spinelle.

En ce qui concerne le monoferrite de baryum, au commencement de notre travail, nous ne disposions que de très peu de données cristallographiques et pratiquement aucun résultat sur les propriétés magnétiques. Une des plus anciennes hypothèses sur la structure de  $Ba Fe_2 O_4$  est, à notre connaissance, celle due à (17) FORESTIER : c'est un composé ferromagnétique appartenant au système hexagonal compact.

En 1958, BERTAUT (52) suggéra que la structure de  $Ba Fe_2 O_4$  était pseudo-hexagonale et apparentée à celle de  $K(LiS) O_4$  qui possède lui-même des analogies avec  $Ba Al_2 O_4$ , décrites au chapitre I.

Le diagramme d'équilibre du système binaire BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a été intensivement étudié par OKAZAKI, KUTOBA et MORI 1955 (53). Ils ont trouvé que Ba Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub> était un composé défini, ce qui a été confirmé par d'autres auteurs, INOUC et LIDZ; (54, 55, 56). En 1961, OKAZAKI et al. ont réussi à préparer les "monocristaux" et ont rapporté qu'il était antiferromagnétique, avec une maille élémentaire a = 5,51 Å et c = 8,44 Å, et de symétrie approximativement hexagonale.

Vers 1963, les connaissances sur la structure de Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> BaO commencèrent à se préciser : OKAZAKI, MORI et MITSUDA (18) indiquent que les cristaux de Ba Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub> sont constitués de blocs empilés autour d'un axe commun  $\vec{c}$  pour former une structure maclée. Ces données nous ont permis de commencer l'étude magnétique du composé par diffraction neutronique et par effet Mössbauer.

#### I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE Ba Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub> (18) - CORRELATIONS

##### STRUCTURALES AVEC Ba Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub> (figure 7)

Le monoferrite de baryum cristallise dans le groupe orthorhombique Bb 2<sub>1</sub>m avec :

$$\begin{aligned} a &= 19,05 \text{ Å} \\ b &= 5,39 \text{ Å} \\ c &= 8,448 \text{ Å} \end{aligned}$$

et z = 8 unités de formule par maille. Les paramètres cristallographiques a, b, c de Ba Fe<sub>2</sub> O<sub>4</sub> peuvent être liés à ceux de Ba Al<sub>2</sub> O<sub>4</sub> hexagonal par la relation :

$$\begin{vmatrix} a \\ b \\ c \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 240 \\ 100 \\ 001 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A \\ B \\ C \end{vmatrix}$$



Fig. 7

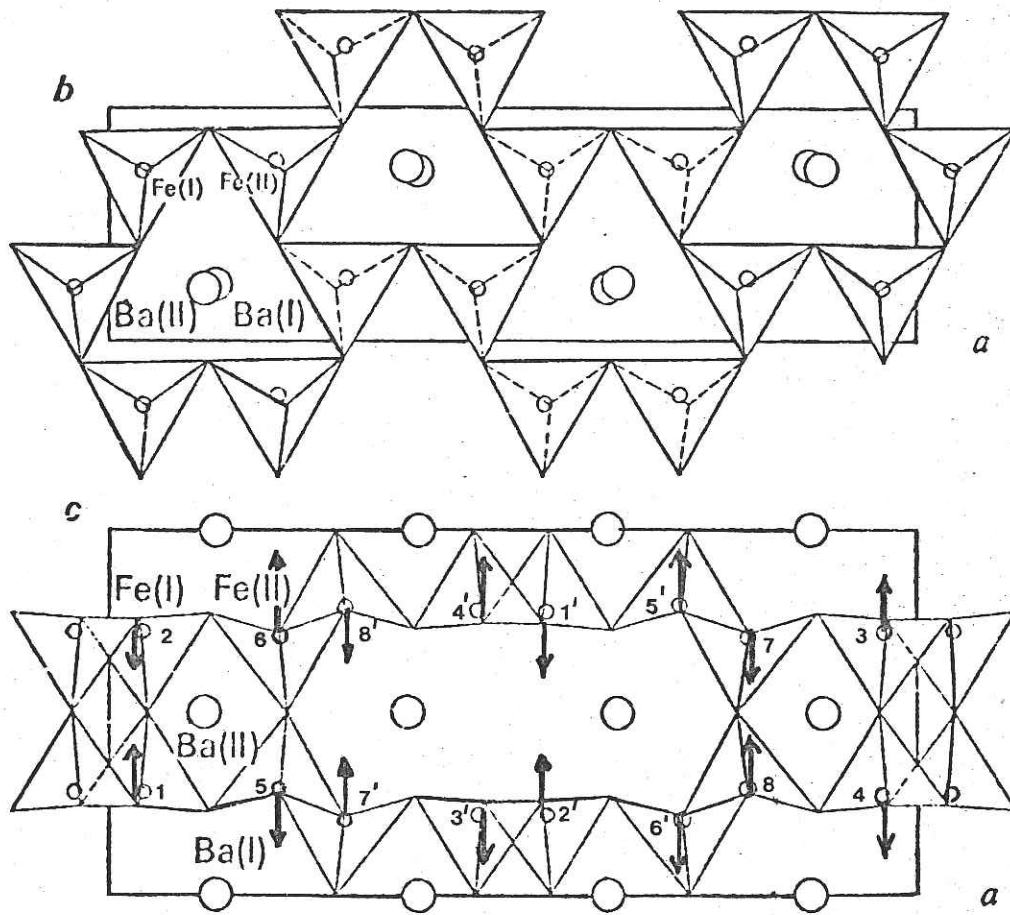


Fig. 8

mais la structure ne peut être considérée comme une surstructure de celle de  $Ba Al_2 O_4$  sauf pour les positions des atomes de Ba. Chaque atome de fer est au centre d'un tétraèdre déformé d'oxygènes avec les distances Fe-O de l'ordre de 1,80 à 1,93 Å. La charpente formée par les tétraèdres laisse apparaître des cavités où sont logés les Ba. Les tétraèdres s'enchaînent comme ceux de l'aluminate. Cependant, dans  $Ba Fe_2 O_4$ , la configuration de l'anneau de six tétraèdres est telle que cinq sont pointés vers le haut et un vers le bas. A cause des miroirs passant par les Ba et les O situés aux sommets, les tétraèdres  $Fe O_4$  d'une couche sont superposés à ceux de la couche suivante par l'intermédiaire de l'image donnée par le miroir des premiers alors que, dans l'aluminate, les tétraèdres  $Al O_4$  sont tournés les uns par rapport aux autres, de  $60^\circ$  autour de l'axe  $\vec{c}$ .

Il y a deux sortes d'atomes de baryum qui ne sont pas équivalents :

- Ba (I) entourés de 6 oxygènes, avec les distances Ba-O de l'ordre de 2,62 à 2,94 Å.

- Ba (II) entourés de 11 oxygènes, avec les distances de l'ordre de 2,74 à 3,24 Å.

TABLEAU 6 : - Positions et coordonnées atomiques de  $Ba Fe_2 O_4$

			x	y	z
4 Ba (I)	en	4 (a)	0.1307	0.250	0
4 Ba (II)	en	4 (a)	0.6173	0.227	0
8 Fe (I)	en	8 (b)	0.0424	0.732	0.2776
8 Fe (II)	en	8 (b)	0.2084	0.774	0.2913
8 O (I)	en	8 (b)	0.037	0.403	0.243
8 O (II)	en	8 (b)	0.123	0.917	0.225
8 O (III)	en	8 (b)	0.209	0.417	0.281
4 O (IV)	en	4 (a)	0.453	0.226	0
4 O (V)	en	4 (a)	0.280	0.226	0



TABLEAU 6 Bis

DEPOUILLEMENT D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION AUX RAYONS X DE  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ .  
Radiation  $\lambda_{\text{Co}\alpha_1, \alpha_2}$

hkl	HKL	$\sin^2 \theta_{\text{obs.}}$	$\sin^2 \theta_{\text{cal.}}$	$I_{\text{obs.}}$
101		0,013411	0,013422	8
400	100	0,035273	0,035233	6,8
210		0,036490	0,036571	10
111		0,041036	0,041185	3,3
002	002	0,044839	0,044875	f
311		0,058322	0,058813	f
402	102	0,080309	0,080111	100
212		0,081379	0,081449	
610	110	0,107432	0,107038	31,4
020		0,110739	0,111052	13,7
701		0,117230	0,119121	f
303		0,122073	0,120829	f
121		0,124080	0,124474	f
113		0,130772	0,130941	f
800	200	0,141545	0,140937	f
420		0,147219	0,146285	4,1
612	112	0,152044	0,151916	6,7
022		0,155823	0,155930	5,7
004	004	0,179610	0,179512	21,9
513		0,183085	0,183816	f
802	202	0,186698	0,185811	10,3
422		0,191139	0,191163	14,2
404	104	0,215002	0,214745	11
214		0,215719	0,216083	

- Les indices h k l et H K L sont liés entre eux par une matrice de transformation. On remarquera que d'autres raies de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  correspondent aux raies magnétiques de  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ .

- Les  $\sin \theta_{\text{obs}}$  sont obtenus à l'aide d'une chambre de Guinier (2R = 360 mm), avec la longueur d'onde  $K_{\alpha}$  du Cobalt.

f signifie "très faible"

## II - PREPARATION ET ETUDE AUX RAYONS X DES ECHANTILLONS

Nos échantillons de  $Ba Fe_2 O_4$  ont été préparés par décomposition à  $500^\circ C$  des nitrates, eux-mêmes obtenus par dissolution simultanée de  $Fe$  ou  $Fe_2 O_3$  et de  $CO_3 Ba$  dans l'acide nitrique,  $CO_3 Ba$  étant en excès pour empêcher la formation des impuretés en  $Fe_2 O_3$  ou  $Fe_3 O_4$  dans le produit définitif. Le composé solide formé a été ensuite chauffé progressivement à  $1350^\circ C$  température que l'on maintenait pendant deux ou trois jours. Le produit ainsi obtenu a été réduit en poudre très fine en vue des expériences aux rayons X, aux neutrons et d'effet Mössbauer.

### REMARQUE SUR LA TEMPERATURE DE FUSION

Une étude (\*) au microscope de chauffe a mis en évidence :

1°) Un point de fusion voisin de  $1390^\circ C$  (OKAZAKI et al (19) signalant  $1450^\circ C$  environ).

2°) Une allure générale du retrait en fonction de la température, caractéristique d'un matériau difficile à fritter. A  $1380^\circ C$ , la poudre n'est pas encore frittée ; à  $1390^\circ C$ , on obtient la fusion franche.

Nous avons mis à profit ces résultats dans l'élaboration de nos échantillons : la température de chauffage ne dépasse pas  $1360^\circ C$  dans le cas des poudres et  $1440^\circ C$  dans celui des monocristaux.

Nous avons indexé le cliché pris aux rayons X (radiation  $Co\alpha_1, \alpha_2$ ) avec une chambre à focalisation, dans le système orthorhombique.

Les paramètres cristallographiques sont :

$$\begin{aligned} a &= 19,074 \pm 0,031 \text{ \AA} \\ b &= 5,372 \pm 0,006 \text{ \AA} \\ c &= 8,450 \pm 0,08 \text{ \AA} \end{aligned}$$

(\*) due à l'obligeance du Département de Recherches Physico-Chimiques de la Compagnie Générale de Télégraphie Sans Fil.

Ils sont obtenus par un affinement de la maille exécuté selon un programme, sur une machine électronique.

Le tableau 6 bis donne un dépouillement du diagramme de rayons X.

La comparaison des intensités observées et calculées donne un facteur de véracité de 11,5 %.

Signalons que, sur le cliché de rayons X, on remarque de très fortes raies correspondant, par la relation matricielle de la figure 2, à des raies de  $Ba Al_2 O_4$  (les indices sont donnés dans le tableau 6 bis).

En outre, les solutions solides  $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2 O_4$  conservent encore la structure de  $Ba Al_2 O_4$  pour x allant jusqu'à 0,85 (soit 85 % de  $Ba Fe_2 O_4$ ).

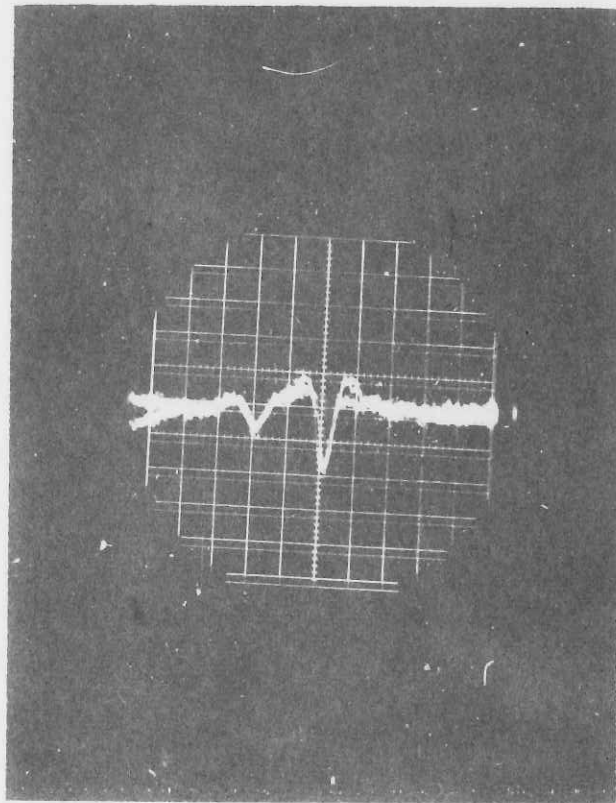
Enfin, la valeur très élevée (880°K de la température de NEEL, trouvée par effet Mössbauer (cf. IV) peut suggérer que les liaisons Fe-O-Fe sont presque à 180°, comme dans  $Ba Al_2 O_4$ .

Ces considérations renforcent davantage l'hypothèse selon laquelle  $Ba Fe_2 O_4$  a une structure proche de celle de l'aluminate.

#### REMARQUE SUR LA PIEZOELECTRICITE :

Pour décider de l'éventuelle absence d'un centre de symétrie, nous avons procédé à un examen piézoélectrique (57) en plaçant les grains de  $Ba Fe_2 O_4$  entre les armatures du condensateur d'un circuit oscillant. On exite alors la résonance piézoélectrique en faisant varier la radio-fréquence de l'oscillateur. La résonance effectivement observée se situe vers 7 MHz (figure 9).

Fig 9



### III - DIFFRACTION NEUTRONIQUE

#### A - DEPOUILLEMENT DU DIAGRAMME

Les diagrammes neutroniques (figure 10) ont été enregistrés à l'ambiante et à l'azote. L'expérience à l'azote a eu pour but de déceler l'existence éventuelle d'une phase magnétique différente à basses températures.

La similitude de ces deux diagrammes indique que la température d'ordre est bien supérieure à la température ambiante. C'est précisément ce qui a été prouvé par l'effet Mössbauer: la température de Néel est égale à 880°K.

Il ne nous a pas été techniquement possible d'effectuer une expérience au-dessus de  $T_N = 880^\circ\text{K}$  (cf. IV) \*. Nous nous sommes donc contentés d'exploiter le diagramme à l'ambiante où toutes les raies magnétiques peuvent s'indexer dans la maille cristallographique mais avec  $h + l = 2n + 1$ . L'indexation s'effectue par comparaison du diagramme à l'ambiante avec celui à 800°K (figure 11) ainsi qu'avec le cliché de rayons X. Nous en déduisons que :

a) La structure magnétique vectorielle et la structure cristallographique possèdent la même périodicité ;

b) La translation  $t \left( \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2} \right)$  du groupe B devient magnétiquement une anti-translation B' et que l'arrangement est antiferromagnétique.

---

(\*) Ainsi, l'absence du diagramme purement nucléaire ne nous a pas permis d'affiner la structure cristallographique du composé.

Fig. 10

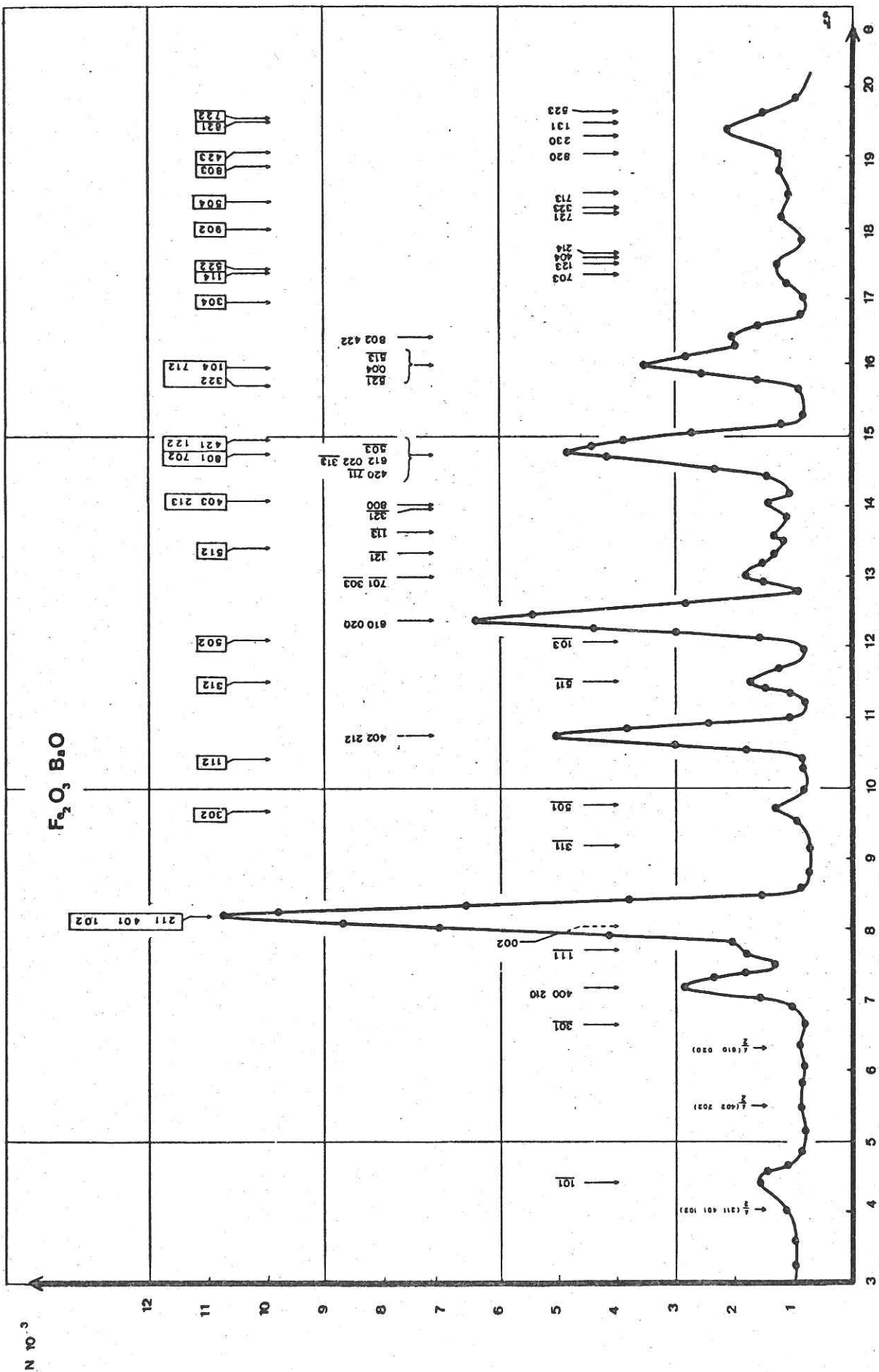
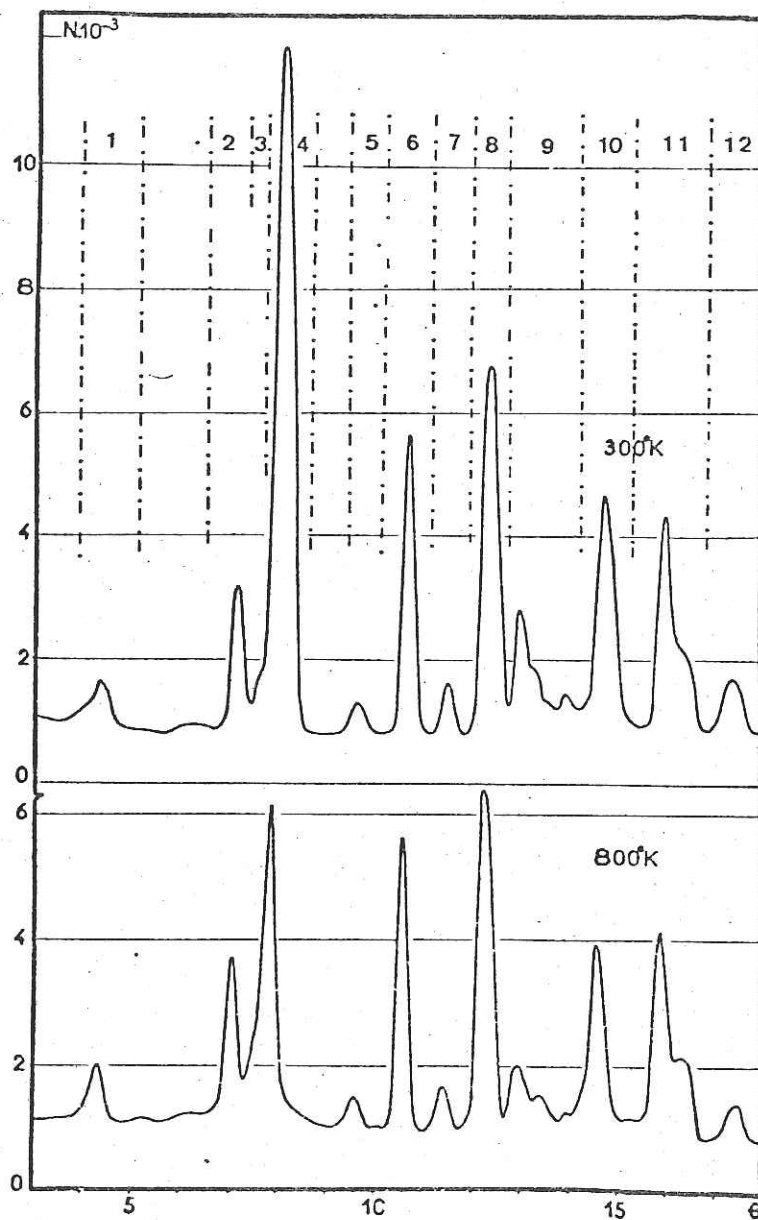


Fig. 11



## B - CONFIGURATION MAGNETIQUE

Elle est facile à imaginer du fait que les liaisons Fe-O-Fe sont presque à  $180^\circ$ . En vertu des règles de KANAMORI (58) et de GOODENOUGH (59,60), de telles liaisons sont fortement négatives (comme, par exemple, dans  $\text{Mn}^{2+} - \text{O} - \text{Mn}^{2+} - \text{Mn}^{2+}$ , étant isoélectronique). Un exemple concret de telles liaisons  $\text{Fe}^{3+} - \text{O} - \text{Fe}^{3+}$  a été trouvé dans  $\text{Fe Ga O}_3$  (61). Donc, partant d'un spin de  $\text{Fe}^{3+}$  arbitraire A, ses quatre voisins proches sont sur les sommets anti-parallèles sur un réseau B. On trouve ainsi de proche en proche la structure antiferromagnétique : chaque spin d'un sous réseau A $\uparrow$  est entouré de spins anti-parallèles du sous-réseau B $\downarrow$  et vice-versa.

Dès lors, abstraction faite des ions Ba et O, les atomes de Fe constituent une structure tridimensionnelle, tétraédrique approchée qu'on peut schématiser, comme en chimie organique, par un réseau carré dans un plan contenant l'axe  $\vec{c}$  par exemple (figure 12 a). La configuration plane de la figure 12 a est topologiquement équivalente à la structure réelle tridimensionnelle : en effet, chaque noeud est encore entouré de quatre voisins antiparallèles.

L'équivalence topologique nous servira plus tard pour la discussion de la concentration critique des solutions solides  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  (chapitre IV).

Nous avons, dans la structure réelle et dans le schéma de la figure 12 a, selon  $\vec{c}$  et la perpendiculaire à  $\vec{c}$ , des chaînes de spins alternativement positifs et négatifs.

## C - RECHERCHE DE LA CONFIGURATION PAR LA THEORIE DES GROUPES

Nous appliquons la théorie macroscopique proposée par BERTAUT, utilisant la théorie des groupes (62, 63, 64).



## 1°) METHODE MACROSCOPIQUE DE BERTAUT

Considérons deux atomes magnétiques situés aux points R et R' d'un cristal non métallique ; on admet que l'interaction  $V_{RR'}$  est de la forme.

$$V_{RR'} = - 2 A_{\alpha \beta} (RR') S_{\alpha} (R) \cdot S_{\beta} (R')$$

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

où  $S (R)$  est la composante suivant la direction  $\alpha$  du spin localisé en R.

$A (R, R')$  est une matrice 3 x 3 rendant compte des interactions isotropes et anisotropes.

En sommant sur  $RR'$ , on obtient l'énergie magnétique du cristal, moyenne de l'opérateur Hamiltonien H, de la forme :

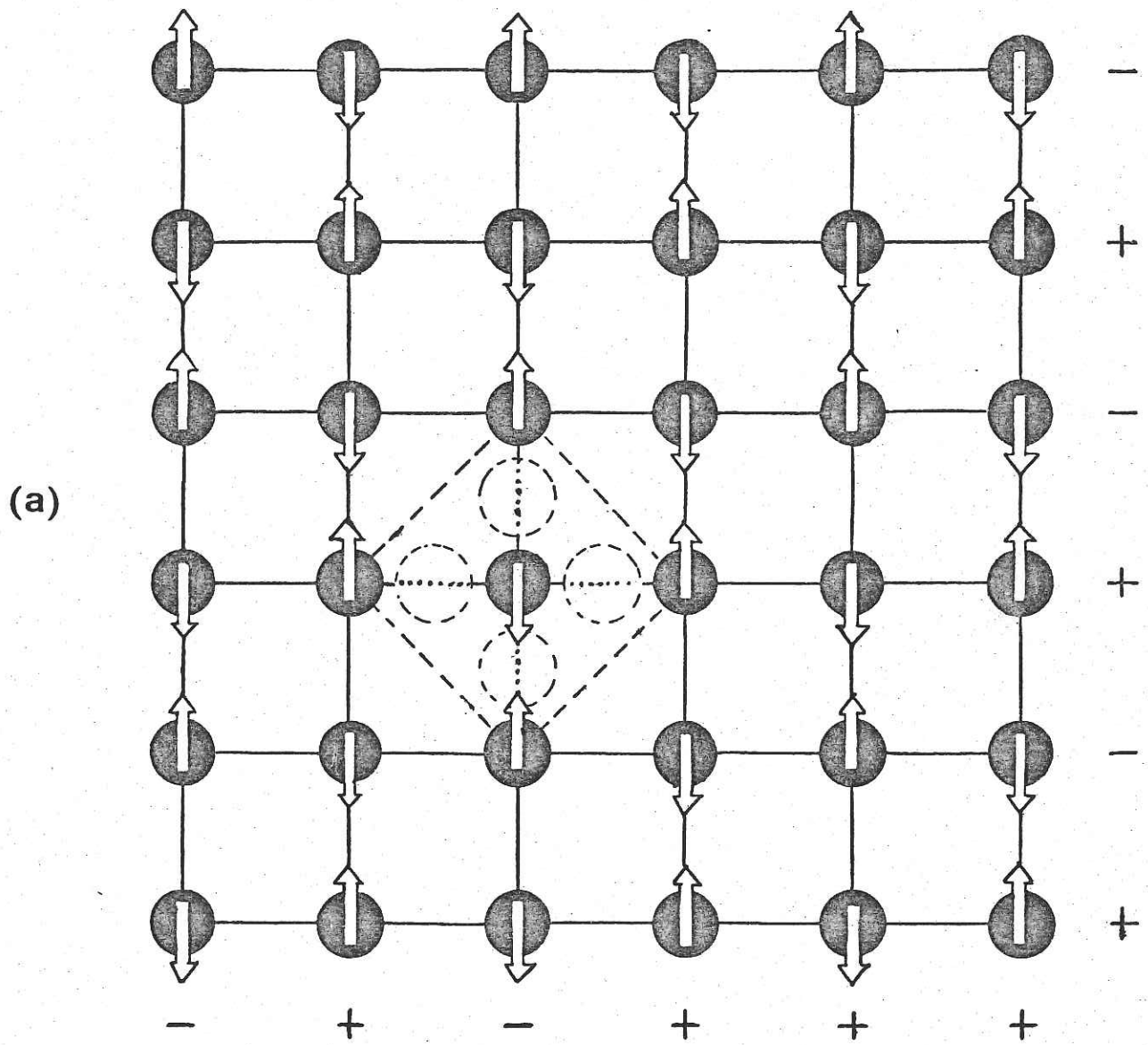
$$H = - 2 \sum_{\alpha \beta RR'} A_{\alpha \beta} (R, R') \cdot S_{\alpha} (R) \cdot S_{\beta} (R')$$

La méthode macroscopique proposée par TUROV et NAYS (62) et développée par BERTAUT (63, 64), s'applique, à l'origine, au cas où les mailles magnétiques et cristallographiques sont identiques (\*):

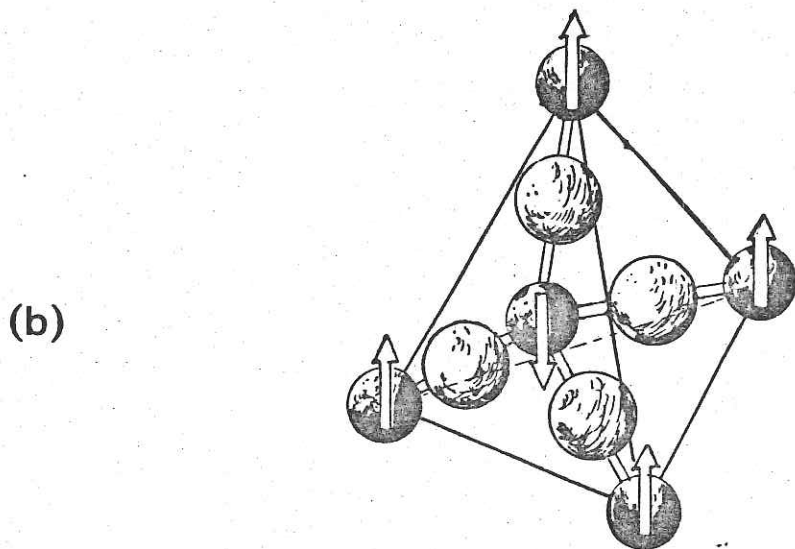
Les spins étant considérés comme des vecteurs axiaux, on détermine les combinaisons linéaires de spins se transformant selon une représentation irréductible du groupe cristallographique et susceptibles de représenter la configuration observée des spins. La méthode macroscopique utilise le fait que l'Hamiltonien H doit être invariant sous les opérateurs de symétrie du groupe G (translations du réseau, rotation pures, axes hélicoïdaux miroirs avec glissement); l'Hamiltonien est alors une fonction quadratique des vecteurs de base et les invariants d'ordre deux de H sont obtenus en formant les produits des vecteurs de base d'une même représentation.

---

(\*) Le vecteur de propagations  $k (u, v, w)$  est alors nul (physiquement,  $\vec{k}$  est un vecteur rendant compte de la périodicité de la structure magnétique dans la direction des trois axes cristallographiques  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ ).



$c$  ↑



REMARQUE :

Dans le cas où les mailles magnétique et cristallographique sont différentes, une généralisation récente de cette méthode (65) montre que le groupe à considérer n'est plus G mais le groupe  $G_{\vec{k}}$  associé au vecteur  $\vec{k}$ . Ce dernier est obtenu à partir du groupe ponctuel  $G_{k0}$  formé par les éléments de symétrie ponctuels du groupe cristallographique qui conservent  $\vec{k}$ .

2°) APPLICATION AU GROUPE B b 2<sub>1</sub>m

Numérotant les atomes de Fe<sub>I</sub> : 1, 2, 3, 4 dans cet ordre (figure 7),(\*) on peut trouver quatre modes de spins, F (++++), G (+--+), C (++--), et A (----). Le premier F étant ferromagnétique, les trois suivants (notés G, C et 4 selon (66)) étant antiferromagnétiques. Les composantes des vecteurs correspondants, combinaisons linéaires des spins S<sub>j</sub> (j = 1,..... 4) des positions 8 f<sub>1</sub> :

$$F_1 = + S_1 + S_2 + S_3 + S_4$$

$$G_1 = + S_1 - S_2 + S_3 - S_4$$

etc...

forment la "base de représentations irréductibles". Il en est de même des quatre vecteurs analogues F<sub>11</sub>, G<sub>11</sub>, C<sub>11</sub> et A<sub>11</sub> relatifs aux positions 8 f<sub>11</sub> (j = 5,6, 7, 8).

On remarquera que, par exemple, F<sub>1</sub> est maximal si S<sub>1</sub> = S<sub>2</sub> = S<sub>3</sub> = S<sub>4</sub>, tout autre vecteur étant nul. De même A est maximal pour S<sub>1</sub> = -S<sub>2</sub> = -S<sub>3</sub> = S<sub>4</sub>.

On détermine facilement les propriétés de transformations des composantes de ces vecteurs dans le groupe B b 2<sub>1</sub>m (tableau 7) et on range les composantes appartenant à une même représentation Γ<sub>j</sub> dans une ligne j d'un tableau (61, 63, 64) (tableau 7). Les signes entre parenthèses après les symboles Γ<sub>j</sub> indiquent les caractères de transformation dans les opérations respectives 2<sub>1y</sub> (0,y,0) et m<sub>xy</sub> (x,y,0).

(*)	x, y, z ;	x, y, $\bar{z}$ ;	$\bar{x}$ , $\frac{1}{2} + y$ , $\bar{z}$ ;	$\bar{x}$ , $\frac{1}{2} + y$ , z
Fe <sub>I</sub>	(1)	(2)	(3)	(4)
Fe <sub>11</sub>	(5)	(6)	(7)	(8)

La translation B donnent respectivement (1') (2') (3') (4') et (5') (6') (7')(8').

Lorsqu'on se contente d'un Hamiltonien d'ordre deux dans les spins, son invariance dans les opérations de symétrie de groupe d'espace  $Bb2_1m$  exige que, exprimé en fonction des vecteurs  $F, G, C, A$ , ils ne contiennent que des couples de vecteurs appartenant à la même représentation (par exemple,  $G_z F_x$  ou  $A_z F_y$ ).

En principe, le tableau 7 n'est valable que pour une position de 8 atomes  $Fe_I$  ou  $Fe_{II}$  mais, comme les spins d'atomes de positions différentes sont couplés et que toutes les positions sont générales, le même tableau est valable pour les termes de couplage entre  $Fe_I$  et  $Fe_{II}$ .

Ceci étant, le mode magnétique est décrit par  $G_z$  (ou plus exactement par  $G_{Iz}$  et  $G_{IIz}$ ). Selon le tableau 7 (vecteurs axiaux)  $G_z$  appartient dans  $Bb2_1m$  à la représentation  $\Gamma_4$  et peut être couplé avec d'autres modes. Cependant, le diagramme neutronique écarte certains modes :

L'absence des raies  $0kl$  exclut  $G_x, C_x$   
 de la raie  $100$  exclut  $F_y, F_z, C_y, C_z$   
 de la raie  $001$  exclut  $F_x, F_y, A_x, A_y$

de sorte que  $G_z$  est unique.

En définitive,  $G_{Iz}$  (pour 1,2,3,4) et par anti-translation  $-G_{Iz}$  (pour 1',2',3',4') (figure 7) sont seuls possibles dans le réseau  $Fe_I$ . De la même façon,  $G_{IIz}$  et  $-G_{IIz}$  seront attribués aux atomes  $Fe_{II}$ . Le groupe de SUBNIKOV est donc  $B'b2'_1m'$ .

Et nous retrouvons ainsi le modèle "imaginé" à priori dans le paragraphe B.

REMARQUE : Une étude à l'aide de la théorie des couplages magnétoélectriques de BERTAUT montre que le ferrite de baryum peut être magnétoélectrique (Cf. Annexes III et IV).

#### D - VALEUR DU SPIN

A l'aide de la machine CAE 510, nous avons calculé, d'une part, les Intensités nucléaires pour toutes les raies autorisées par la translation  $B$  ( $h + 1 = 2n$ ) et, d'autre part, les intensités magnétiques en prenant  $s = 2,4$ , pour toutes les raies autorisées par l'anti-translation  $B'$  ( $h + 1 = 2n + 1$ ).

TABLEAU 7

Représentations et modes de spins dans les positions 8b de  $Pb2_1m$

	Positions 8b		
	x	y	z
$\Gamma_1$ (++)	$A_x$	$G_y$	$C_z$
$\Gamma_2$ (+-)	$C_x$	$F_y$	$A_z$
$\Gamma_3$ (--)	$G_x$	$A_y$	$F_z$
$\Gamma_4$ (--)	$F_x$	$C_y$	$G_z$

Tableau 8

N° du paquet	h k l	<span style="border: 1px solid black;">h k l</span>	HKL	I <sub>N</sub> <sup>cal</sup>	I <sub>M</sub> <sup>cal</sup>	I <sub>N+M</sub> <sup>cal</sup> normalisé	I <sub>N+M</sub> <sup>obs</sup>
1	<u>101</u>			11,72		0,30	1,25
2	400-210		100	638,80		10	7,02
3	<u>111</u>			322,96		8,28	4,28
4	002	401-211 102	002 101	598,32	1691,42	48,32	46,35
5	<u>501</u>	302		159,68			
6	402-212	112	102	1889,72	8,20	37,40	35,61
7	<u>511</u>	312		22,64	66,70	4,5	7,16
8	<u>103-610-020</u>	502	110	2205,96	4,96	53,7	60,23
9	<u>701-303</u> <u>121</u> <u>113</u> <u>800-321</u>	512  403-213	200 103	213,56 22,36 213,68 290,76	128,96  118,74	23,20	25,15
10	<u>420-711-313</u> <u>612 022-503</u>	801-421 702-122	200 112 201	504,76	1090,26	53,74	59,07
11	<u>521-004-513</u> <u>802-422</u>	322-104-712	004 202	2092,28	171,18	67,40	62
12	<u>703-123</u> <u>404-214</u>	304-114-522	104	401,36	15,10	8,30	11,64
13	<u>721-323-713</u>	902-504		421,52	24,94	12,50	9,76
14	820 <u>230-131-523</u>	803-423  821 722	210 203  210 211	387,44  880,92	135,98  359,26	47,20	55,58

TABLEAU 8 : LEGENDES

Intensités nucléaires et magnétiques, observées ( $I_{N+M}^{obs.}$ ) et calculées ( $I_{N+M}^{cal}$ )

h k l : Indices des réflexions nucléaires.

h k l : Indices des réflexions magnétiques.

H K L : Raies de  $Ba Al_2 O_4$  correspondant aux raies nucléaires non soulignées ou magnétiques de  $Ba Fe_2 O_4$  se trouvant sur la même ligne qu'elles.

\*  $I_{N+M}^{obs}$  = nombre obtenu en additionnant tous les nombres de coups N relatifs à un paquet de raies et corrigés du facteur Lorentz.

\*  $I_{N+M}^{cal.} = I_N^{cal} + I_M^{cal}$   
 $= I_N^{cal} = p \cdot |F_N(\vec{H})|^2$  (p = facteur de multiplicité).

$$F_N(\vec{H}) = \sum_{j=1}^n b_j \exp 2 \pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j$$

$$b_{Ba} = 0,53 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b_{Fe} = 0,96 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b_O = 0,58 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

$$I_M^{cal.} = p q^2 |F_M(\vec{H})|^2$$

$q^2$  = valeurs moyennes de  $\sin^2 \alpha$

$\alpha$  = représentant l'angle entre les spins et le vecteur de diffusion  $\vec{H}$ .

$$\vec{F}_M(\vec{H}) = \eta f \sum_j^n \vec{S}_j \exp 2 \pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_j$$

$$\eta = \frac{e^2}{m e^2} = 0,29 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \mu B^{-1}$$

f = facteur de forme magnétique pour  $Fe^{3+}$  donné dans (80).

$$s = 2,4$$

$$\text{Facteur de normalisation } \Pi = \frac{\sum I_{N+M}^{obs}}{\sum I_{N+M}^{cal}} = 2,93 \cdot 10^{-2}$$

Sur le diagramme sont représentées toutes les raies dont l'intensité calculée n'est pas nulle. Elles sont au nombre de 66 (40 "nucléaires" + 26 "magnétiques"), mais le nombre d'informations est beaucoup plus réduit (14 "paquets" seulement). En ce qui concerne les raies 301, 311, par exemple, leurs intensités sont trop faibles pour qu'elles soient observables sur le diagramme.

L'accord entre les intensités observées et calculées (tableau 8) est assez bon, vu le chevauchement et le "paquetage" des raies, d'une part, les difficultés de la délimitation du fond continu et d'une estimation précise des faibles intensités, d'autre part.

La valeur du moment magnétique calculée à partir de l'intensité des réflexions (211, 401, 402), normalisée par rapport aux intensités des réflexions nucléaires (402, 212) (610, 020) est  $s = 2,35 \pm 0,10$  (au lieu de 2,41 théoriquement, valeur extrapolée<sup>(\*)</sup> pour la température ambiante T (300°K)  $= \frac{1}{3} T_N$ . Ce résultat est très satisfaisant si on admet une réduction de spin par effet de covalence et d'empiètement, laquelle se chiffre à 5 % dans notre cas ; des valeurs comparables sont trouvées dans La Fe O<sub>3</sub> (67) (10 %), Fe<sub>x</sub> Ga<sub>2-x</sub> O<sub>3</sub> (68) (4 %, mesure du moment à saturation par neutrons polarisés), U Fe O<sub>4</sub> (69) (14 %) Cr<sub>2</sub> Fe O<sub>4</sub> (70) (14 %) et enfin Fe<sub>2</sub> O<sub>3</sub> CaO (71) (11 %).

#### IV - EFFET MOSSBAUER

Malgré les plus grands soins apportés dans l'élaboration chimique de nos échantillons, nous décelions toujours des traces d'impuretés de l'hexa-ferrite ferrimagnétique dont la présence nous a empêchés d'effectuer des mesures magnétiques habituelles. Nous avons alors préféré recourir à l'effet Mössbauer qui est moins sensible aux impuretés. L'expérience a été entreprise sur des poudres synthétisées à partir de Co<sub>3</sub>Ba et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enrichi de Fe<sup>57</sup>.

---

(\*) d'après la figure 14.



## A - STRUCTURE HYPERFINE

Notre étude montre qu'au-dessous de  $T_N = 880^\circ\text{K}$ , apparaît un spectre hyperfin (figure 13) dont la faible largeur de raie (0,35 mm/sec) indique que les ions de fer sont situés sur des sites équivalents en accord avec la coordination identique des deux sites cristallographiques de Fe dans la structure proposée par OKAZAKI et al. Le champ interne extrapolé à  $0^\circ\text{K}$  est  $492 \pm 5$  Koe. Il est du même ordre de grandeur que celui mesuré dans le cas du Fe sur les sites tétraédriques (485 Koe dans les grenats de gadolinium  $\text{Fe}_5\text{Gd}_3\text{O}_{12}$  et 495 Koe dans  $\text{MgFeO}_4$ ). (Il est plus élevé sur les sites octaédriques 550 Koe et 520 Koe respectivement dans les mêmes composés (72)).

## B - VARIATION THERMIQUE DU CHAMP INTERNE

Pour un composé ferrique, le champ magnétique interne vu par le noyau est approximativement proportionnel à l'aimantation puisque sa cause majeure est la polarisation des électrons  $s$  par la couche extérieure 3d (73). Nous pouvons assimiler la variation thermique du champ interne à celle de l'aimantation. Cette caractéristique est précieuse dans le cas d'un composé antiferromagnétique, par exemple, pour lequel les mesures magnétiques dans les champs usuels ne donnent pas d'information. Nous avons étudié la variation thermique du champ interne de  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  représentée sur la figure 14, et comparée à la courbe de BRILLOUIN pour un spin électronique 5/2. On observe un écart important à la loi de BRILLOUIN dans une zone de température proche de  $T_N$ . Afin d'expliquer cet écart, on doit avoir recours à des théories autres que le champ moléculaire de WEISS, qui n'est plus valable au voisinage de  $T_N$ . Nous rappelons que l'hypothèse de WEISS revient à un "amas (cluster) à un seul moment" subissant l'action d'un champ moléculaire.

Des théories récentes (développements en moments et cumulants de la fonction de partition et théorie des graphes) aboutissent à une loi de la forme :

$$\frac{M(T)}{M(0)} = \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)^\beta = \frac{H(T)}{H(0)}$$

Fig.13

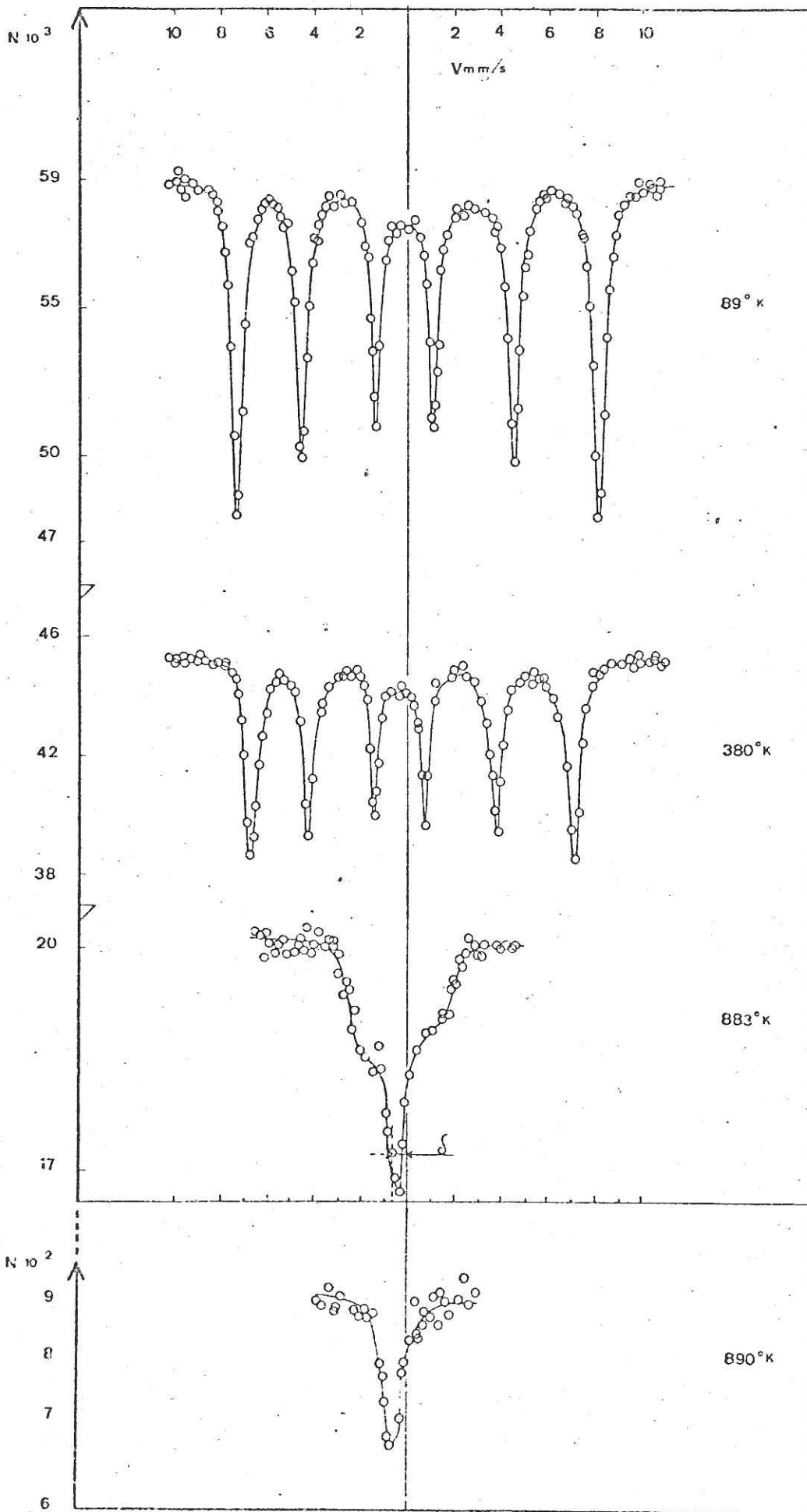
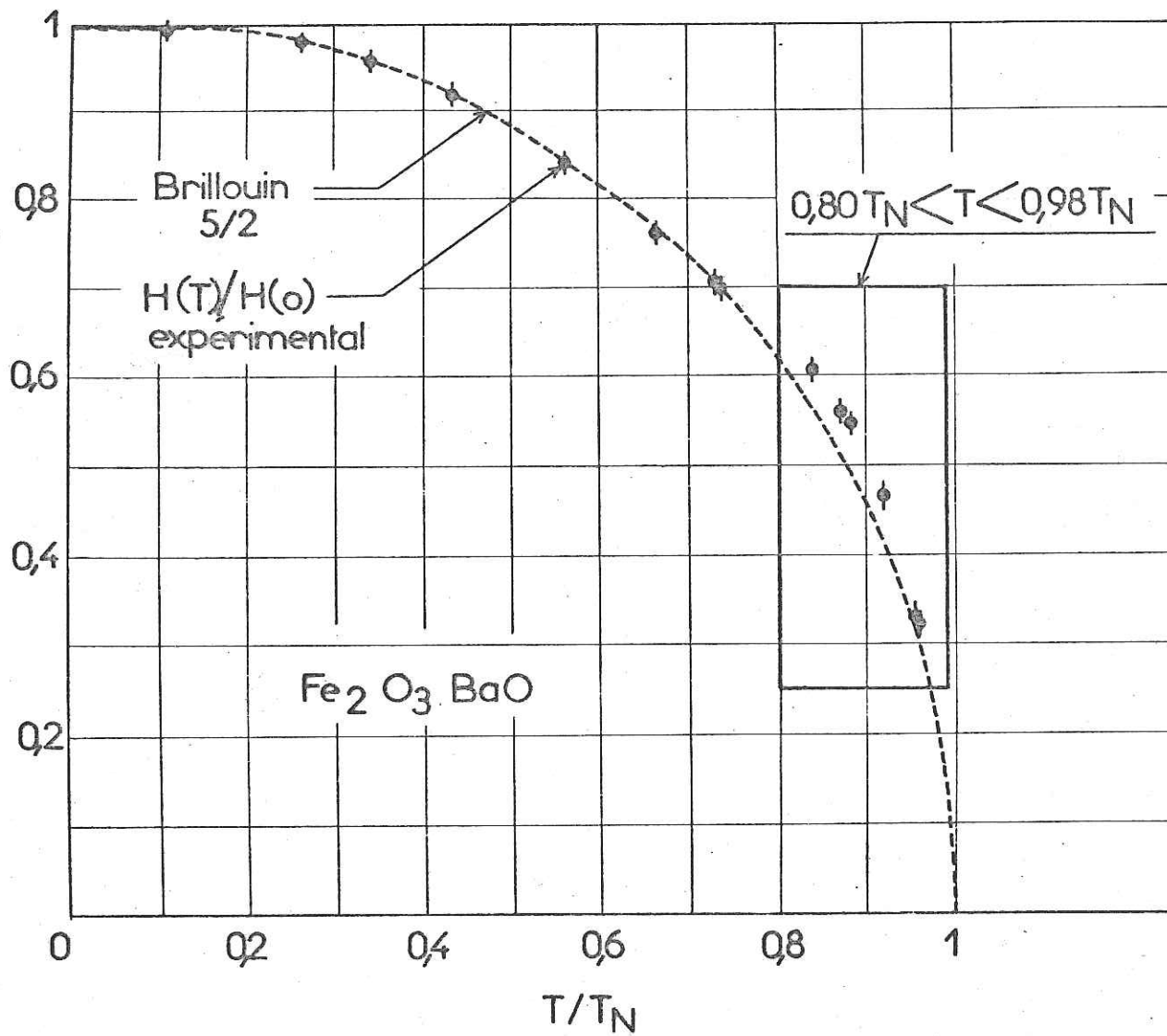


Fig.14



où  $\beta$  est assez proche de la valeur 0,33 (74 à 78) alors que dans la théorie du champ moléculaire on a  $\beta = \frac{1}{2}$ .

Nous avons porté sur une double échelle logarithmique  $\frac{H(T)}{H(0)}$  en fonction de  $1 - \frac{T}{T_N}$  et observé que les points qui s'écartaient de la courbe de BRILLOUIN se placent sur une droite de pente  $\beta = 0,38$  avec  $D = 1,22$  (figure 15). Cette valeur de  $\beta$  est effectivement assez proche de la valeur 0,33, en meilleur accord avec le modèle de "cluster" qu'avec la théorie du champ moléculaire au voisinage de  $T_N$ .

### C - COUPLAGE QUADRUPOLAIRE

On peut admettre que la structure de  $Ba Fe_2 O_4$  conserve une symétrie pseudo-hexagonale ; le gradient de champ électrique est alors sensiblement à symétrie axiale, l'axe du gradient étant  $\vec{c}$  (\*). Dès lors, dans l'état antiferromagnétique, chaque sous-niveau nucléaire est déplacé au premier ordre de (79)(\*\*\*).

$$\epsilon = \frac{e^2 qQ}{4} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right)$$

où  $Q$  représente le moment quadrupolaire du noyau de  $Fe^{57}$ ,  $q$  la composante principale du gradient de champ et  $\theta$  l'angle entre l'axe du gradient et la direction des spins. Nous mesurons  $\epsilon = 0,25$  mm/sec. Au-dessus de  $T_N$ , un doublet d'interaction quadrupolaire (\*\*) indique  $2 \tilde{\epsilon} = \frac{e^2 qQ}{2} = 0,28$  mm/sec.

Expérimentalement, nous avons observé que  $\Sigma$  était indépendant de la température (figure 16). Il apparaît que dans le cas d'un site tétraédrique  $2 \epsilon$  est nul. Les valeurs de  $2 \epsilon$  correspondant à  $Ba Fe_2 O_4$ , même très faibles, impliquent pour ce composé une légère distorsion du tétraèdre.

---

(\*) Toujours dans l'hypothèse d'une structure approchée, et en tenant compte de la contribution de tous les ions environnants compris à l'intérieur d'une sphère de 30 Å centrée sur l'ion de Fe, nous avons calculé des composantes du gradient de champ, lesquelles vérifient effectivement, à quelques % près, la relation :

$$q_a = q_b = - \frac{q_c}{2} \text{ caractéristique d'un gradient axial selon } c.$$

(\*\*) (Voir page suivante)

(\*\*\*) Cf. également partie TECHNIQUES EXPERIMENTALES, paragraphe III.

D'autre part, si l'on compare les interactions quadrupolaires de part et d'autre de  $T_N$ , on trouve que les valeurs expérimentales sont compatibles avec  $\theta = 0$  en supposant que  $q$  ne subit pas de changement au passage de  $T_N$ .

Ainsi, les mesures par l'effet Mössbauer nous permettent de proposer comme structure magnétique de  $Fe_2O_3 \cdot BaO$  un arrangement antiferromagnétique colinéaire, dirigé selon  $\vec{c}$  ou s'écartant peu. C'est effectivement ce que nous avons trouvé par diffraction neutronique. (82).

---

(\*\*) Ce doublet n'apparaît pas sur la figure 13. Il a été mis en évidence avec un appareil à vitesse constante qui permet une meilleure résolution.

Fig.15

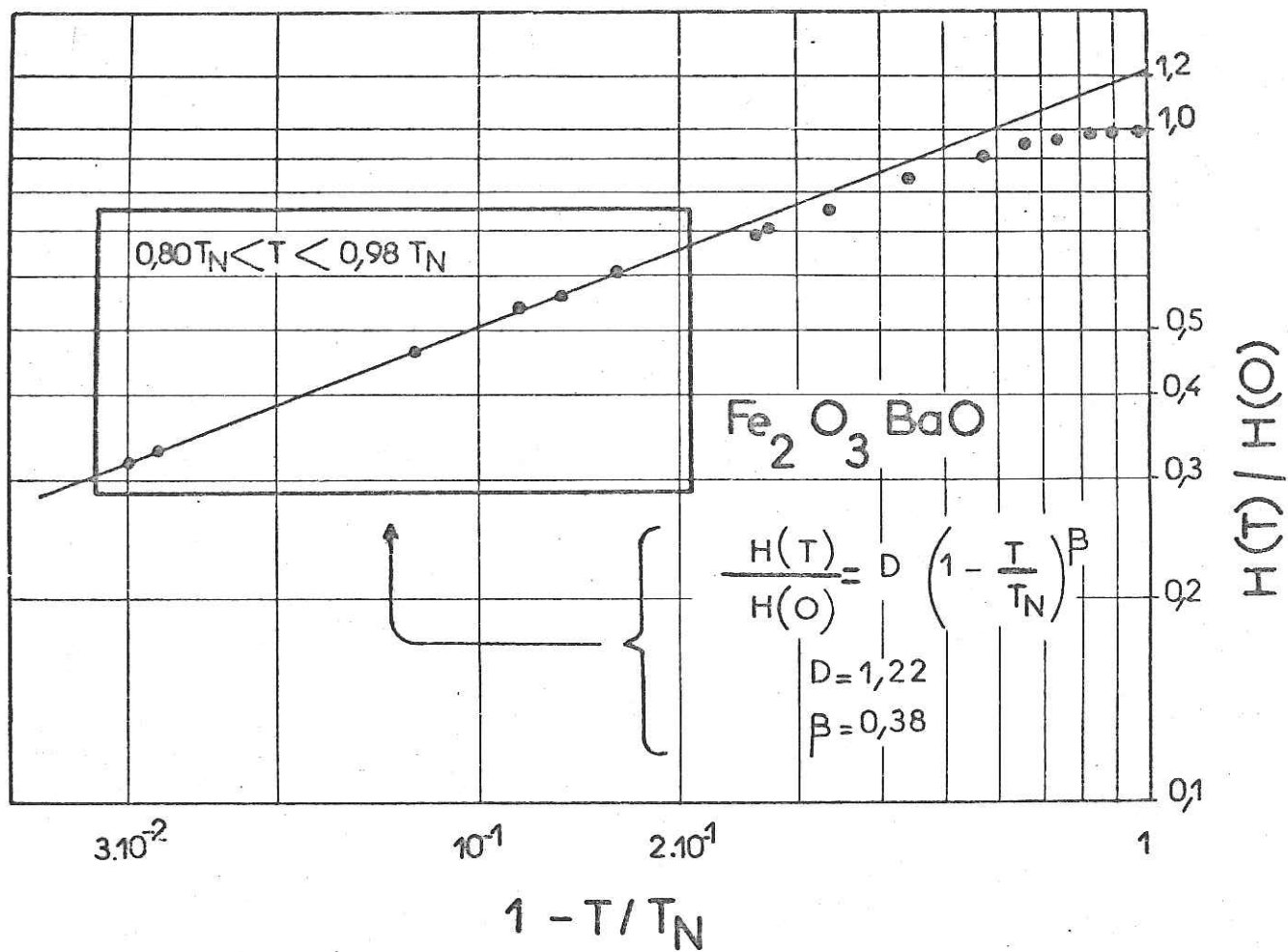
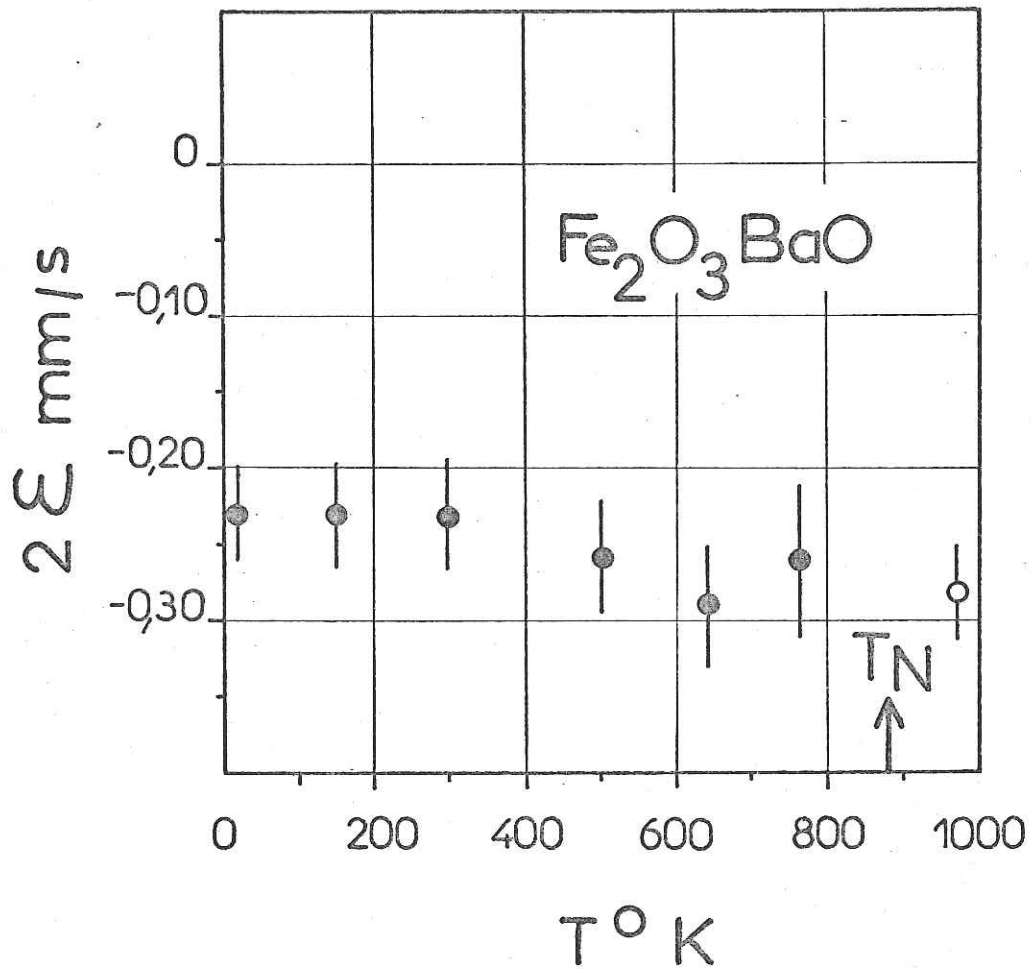


Fig. 16



- état antiferromagnétique
- état paramagnétique

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE II

FIGURE 7 et 8 : Projection de la structure de  $Ba Fe_2O_4$  sur (001) et (010) montrant l'arrangement des tétraèdres d'oxygènes entourant les atomes de fer, d'après OKAZAKI et al (18). Les flèches indiquent la direction des spins.

FIGURE 9 : Résonance piézoélectrique de  $Ba Fe_2O_4$  (située vers 7MHz).

FIGURE 10 : Diagramme de diffraction neutronique de  $Ba Fe_2O_4$  à la température ambiante (300°K) en ordonnées : intensités en unités arbitraires,  
 $N$  = nombre de coups  
 en abscisses : angle de Bragg : intervalle angulaire  $\Delta = 2'$   
 cryostat : en vanadium  
 $= 1,155 \overset{\circ}{\text{Å}}$

Toutes les raies autorisées par le groupe B sont inscrites sur le diagramme sauf celles dont  $I_{cal} = 0$ .

$h k l$  = indices des réflexions nucléaires avec  $h + k = 2n$

( $h k l$  : raie de surstructure, Cf. Tab. 1)

$h k l$  = Indices des réflexions magnétiques avec  $h + k = 2n + 1$

Les flèches  $\overline{III}$  repèrent respectivement les contaminations  $\lambda/2$  de (211, 401, 10 $\bar{2}$ ) (402, 212) (610, 0 $\bar{2}$ 0)

FIGURE 11 : Diagrammes de diffraction neutronique à 300°K et 800°K permettant d'indexer les raies magnétiques mais pas d'obtenir leur intensité intégrale du fait qu'à 800°K, une faible contribution magnétique subsiste encore. Les traits verticaux séparent les paquets de raies dont les indices sont inscrits sur la figure 10.



- DEUXIEME PARTIE -

LES SOLUTIONS SOLIDES

ENTRE  $Ba Fe_2 O_4$   $Ba Al_2 O_4$   $Ba Ga_2 O_4$  :

ETUDE DES AMAS ACCIDENTELS

ET DES EFFETS DES GRAINS FINS

---

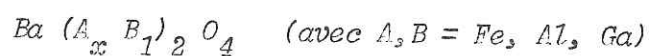
C H A P I T R E III

---

---

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES

---



---

INTRODUCTION AUX SOLUTIONS SOLIDES

---

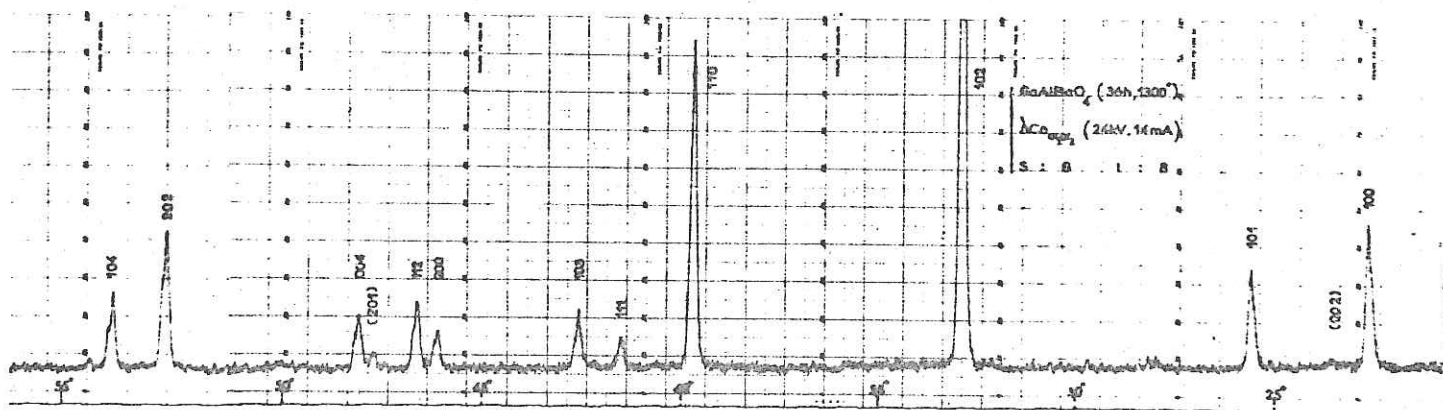
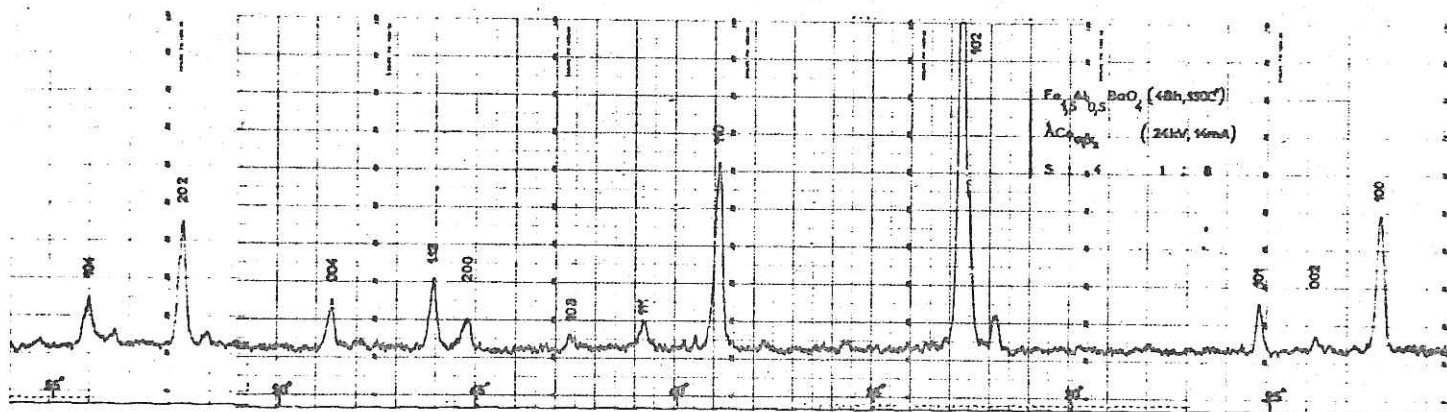
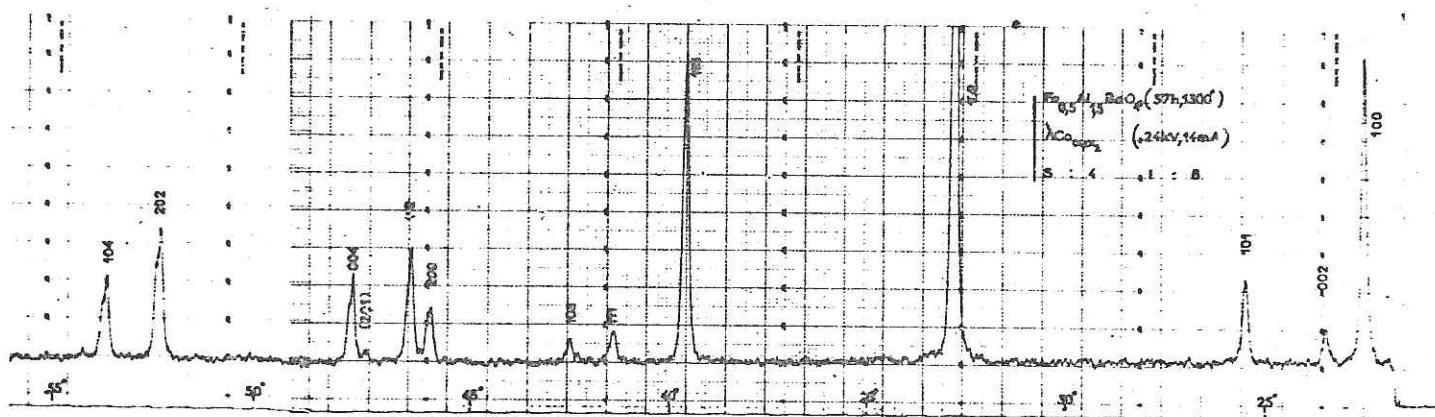
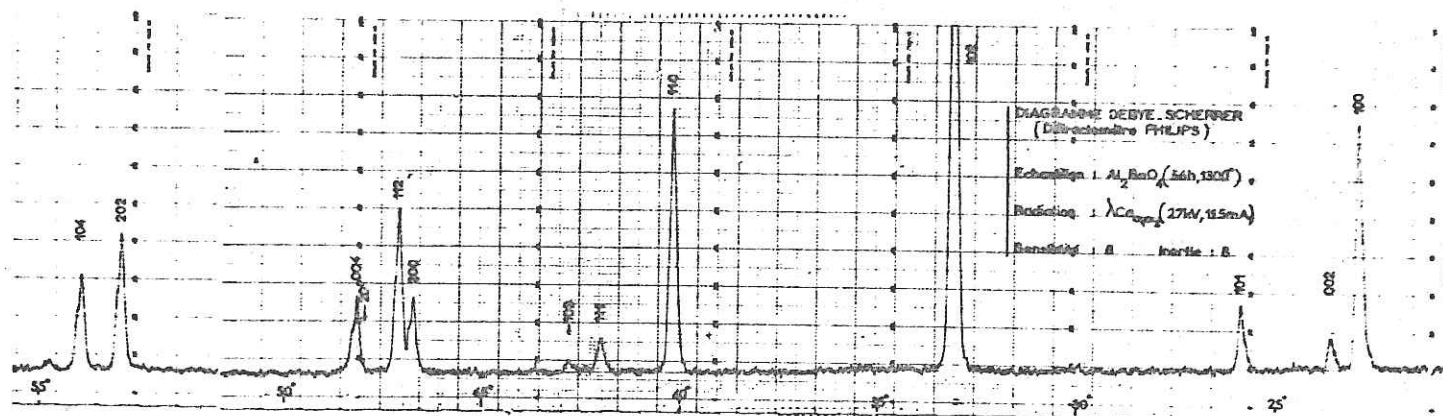
En général, des composés isomorphes syncristallisent, c'est-à-dire qu'à partir d'un mélange des solutions de deux composés purs, on peut obtenir des cristaux de composition mixte, isomorphes des composés de départ. Ces cristaux ont été appelés par Van t'HOFF "solutions solides".

Il faut toutefois remarquer qu'il peut y avoir isomorphie sans qu'il y ait production de solution solide ; dans ce cas, on parle d'isotype. Les solutions forment ou bien une série continue (syncristallisation en toutes proportions) ou bien une série discontinue (solution solide limitée ou intermédiaire).

Il y a des solutions solides :

- de substitution,
- d'interposition (ou d'addition),
- de soustraction (ou de déficit).

Pour qu'une solution solide de substitution se forme, il faut que l'atome dissout vérifie plusieurs conditions :



a) Conditions d'encombrement :

Le rayon atomique de l'atome dissout ne doit pas être très différent de celui de l'atome normal.

b) Conditions d'électro-positivité :

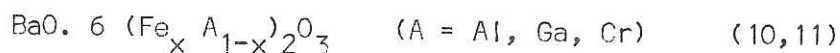
L'élément dissout doit avoir à peu près la même charge que l'élément qu'il remplace.

- LOI DE VEGARD :

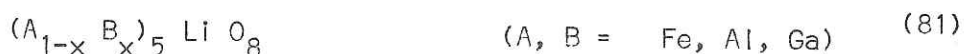
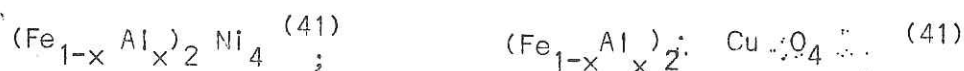
Les composés extrêmes qui peuvent syncristalliser présentent rarement la même maille et les solutions solides de composition intermédiaire ont des mailles intermédiaires. La loi de VELGARD précise que cette variation est linéaire. Si la solution solide suit la loi de VELGARD, on dira que la solution est parfaite.

I - ETUDE AUX RAYONS X : SUBSTITUTIONS PROGRESSIVES

Dans l'étude des solutions solides, on remarque en particulier une analogie accentuée entre les atomes Fe, Al, Ga. A titre d'exemple, rappelons la substitution dans les silicates grenats donnant les grenats  $A_5T_3O_{12}$ . (A = Fe, Al, Ga) (chapitre 1). Citons la substitution dans l'hexaferrite de baryum.



et enfin, les solutions solides :



Dans la première partie de ce chapitre, nous étudions les solutions solides entre les composés purs  $Ba Fe_2O_4$ ,  $Ba Al_2O_4$  et  $Ba Ga_2O_4$  en suivant les variations des mailles en fonctions du degré de substitution  $x$  et en délimitant le domaine de stabilité de ces différents types de structure. (83)

La préparation chimique a été effectuée de la même manière que pour  $Ba Al_2O_4$  (Chapitre I).

#### A - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

##### 1 - Composé $Ba (Ga_x Al_{1-x})_2O_4$

Il y a isomorphisme dans tout l'intervalle de composition, entre  $Ba Al_2O_4$  et  $Ba Ga_2O_4$ . Nous avons procédé à un nouveau examen de ce dernier composé. Les paramètres de  $Ba Ga_2O_4$  trempé sont  $a = 5,336 \text{ \AA}$  ;  $c = 9,024 \text{ \AA}$ . Par refroidissement lent de  $Ba Ga_2O_4$ , nous obtenons une structure dont l'existence a déjà été signalée par HOPPE et al (35) qui ont proposé le doublement de l'axe  $a$ .

##### 2 - Composé $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2O_4$

Dans l'intervalle de concentration  $0 < x < 0,9$ , les échantillons chauffés à  $1300^\circ \text{C}$  pendant 48 heures et trempés dans l'air adoptent la structure hexagonale de  $Ba Al_2O_4$ . Pour des échantillons refroidis lentement, la limite de stabilité de la phase hexagonale recule à  $x = 0,85$ . Dans l'intervalle  $0,9 < x < 1$ , les échantillons chauffés à  $1300^\circ \text{C}$  (48 H) recuits à  $1400^\circ \text{C}$  (1 H) et trempés sont isomorphes de  $Ba Fe_2O_4$ .

##### 3 - Composé $Ba (Fe_x Ga_{1-x})_2O_4$

Pour  $0 < x < 0,8$ , les échantillons trempés sont isomorphes de  $Ba Ga_2O_4$ . Si on les refroidit lentement, la limite de cette phase hexagonale est  $x = 0,75$  et enfin dans l'intervalle  $0,8 < x < 1$ , on obtient la structure orthorhombique de  $Ba Fe_2O_4$ .

Fig. 18

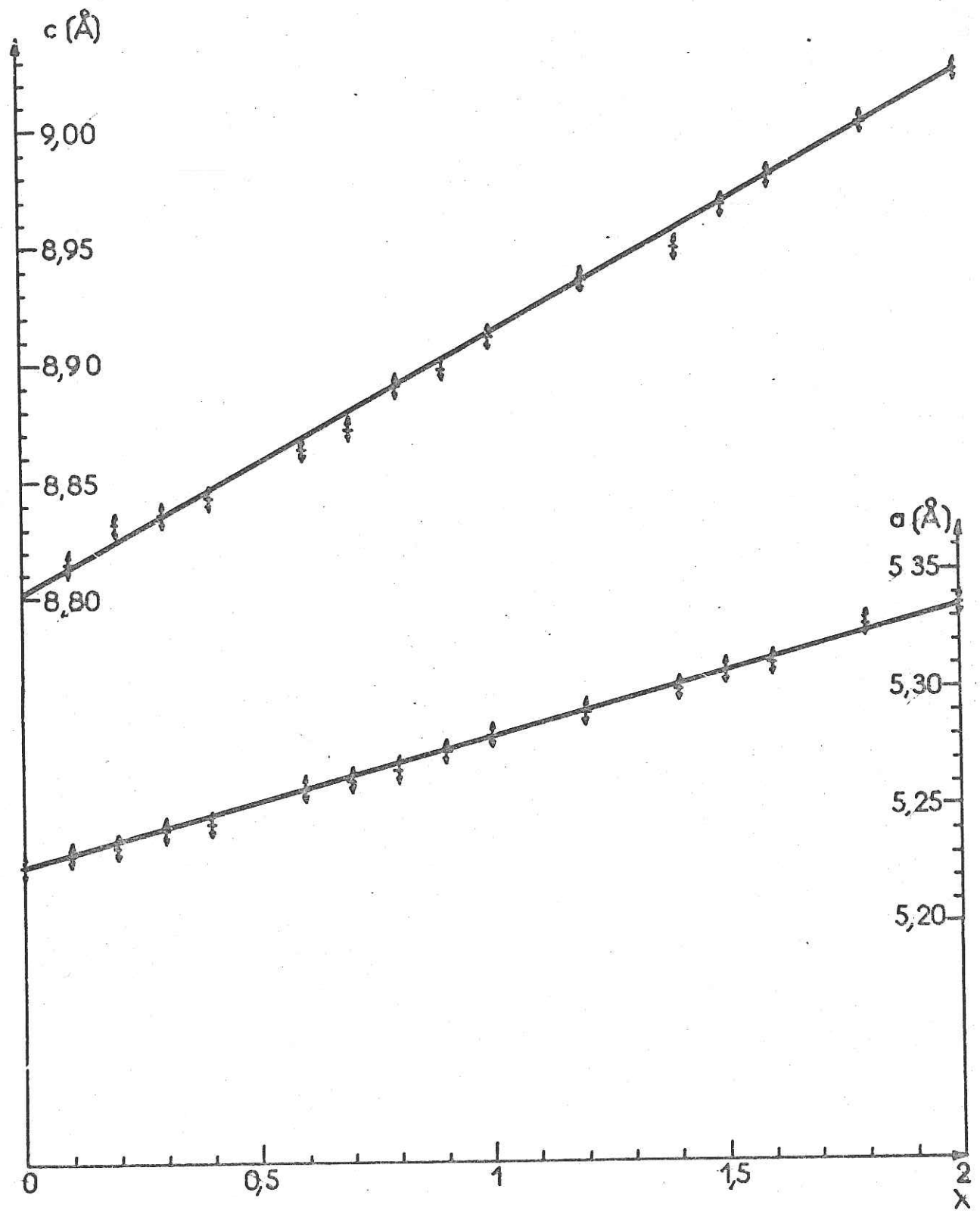


Fig.19 a

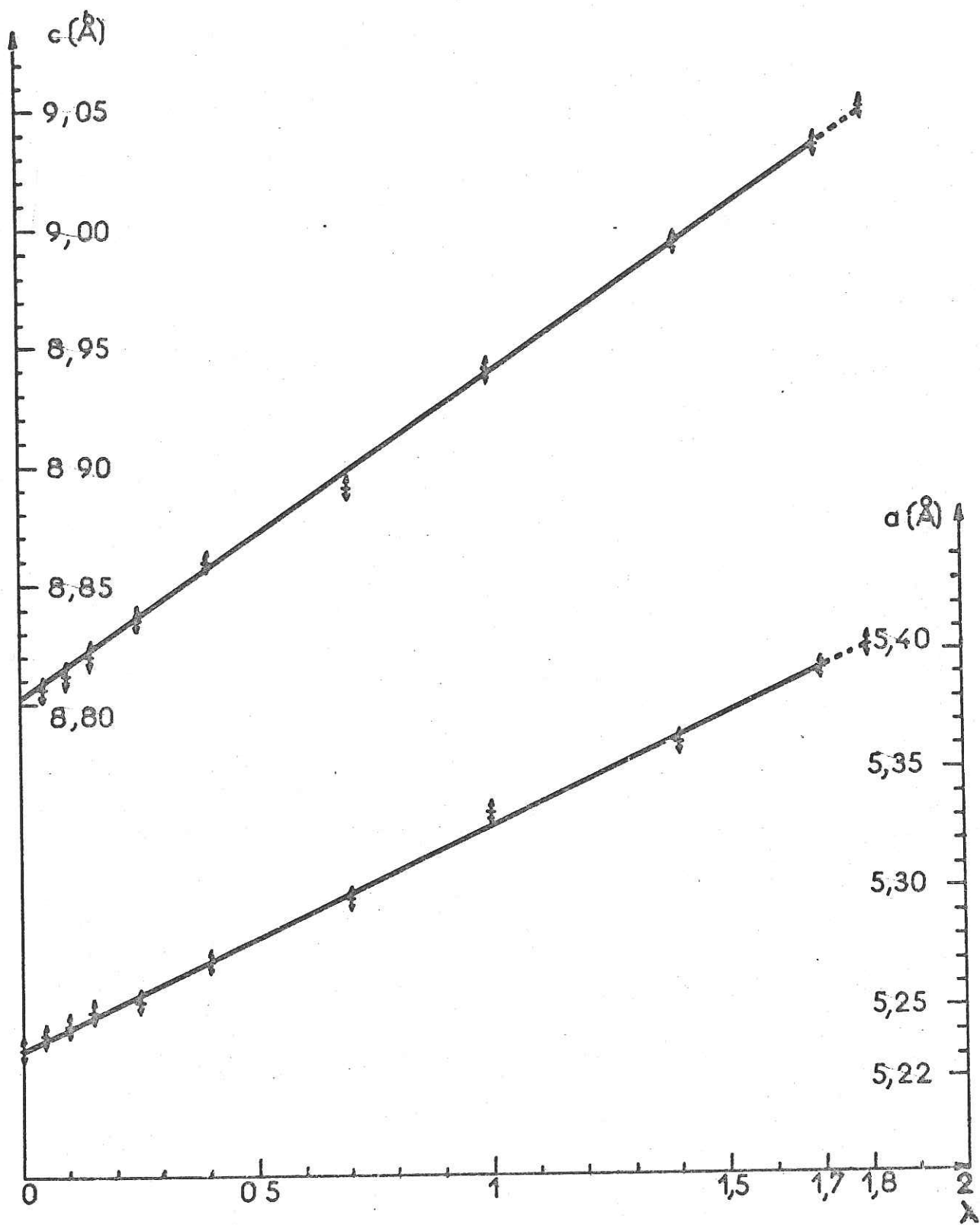
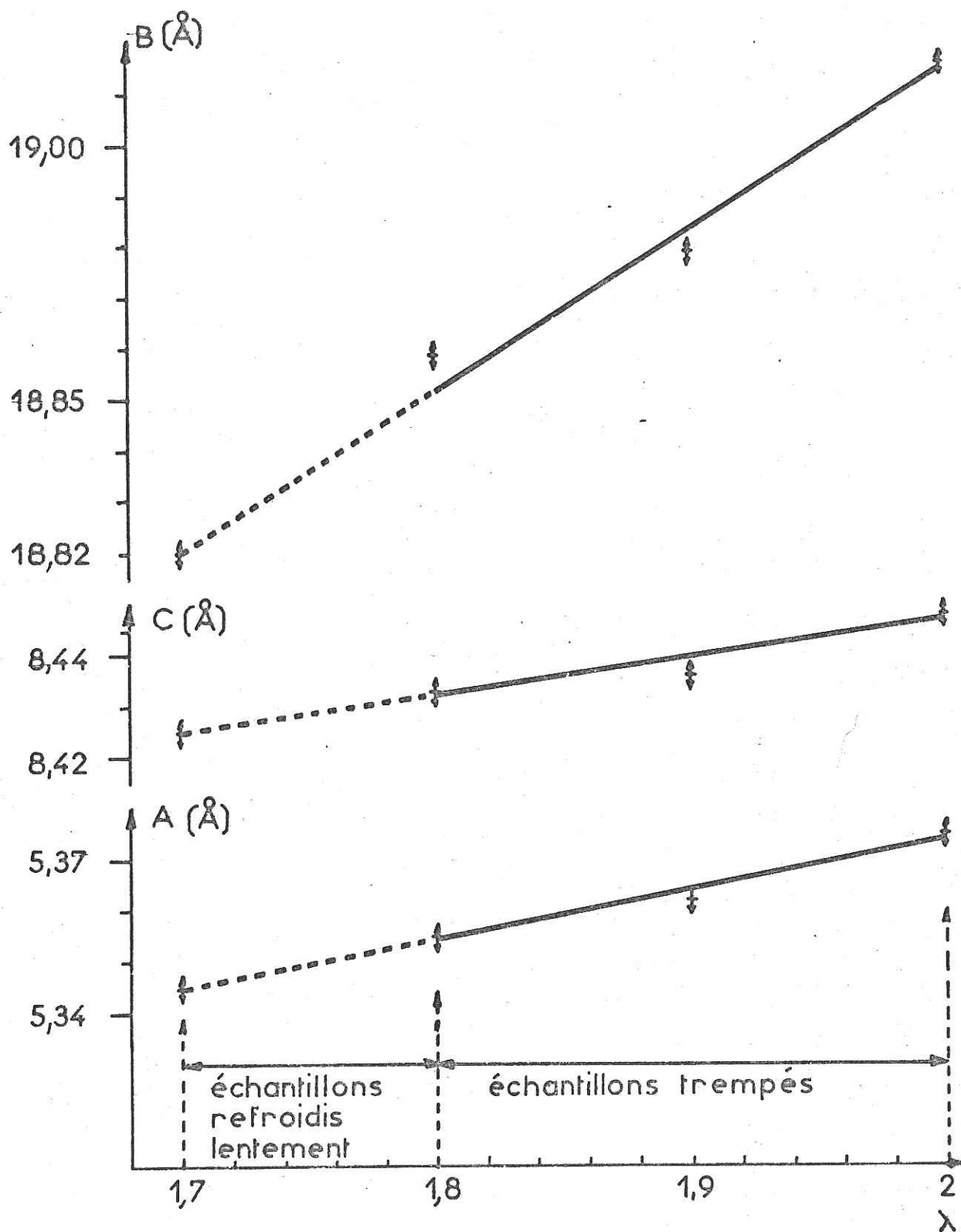


Fig.19b





Les diagrammes montrant l'isomorphie de différents composés sont donnés dans la figure 17. Les tableaux 9, a, b, c, résument les valeurs des paramètres des solutions solides étudiées.

Les figures 18, 19 a, 19 b, illustrent la variation des paramètres de  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  qui suivent essentiellement une loi de Végard. (Pour ces figures, nous utilisons le paramètre  $\lambda = 2x$ ). Les figures 19 a bis, 19 b bis sont relatives à  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$ .

## B - DISCUSSION

1) Comme dans le cas des substitutions totales (chapitre I), aucune tendance à l'ordre des cations trivalents Fe, Al, Ga, sur les sites tétraédriques n'a été décelée. Nous admettons donc une répartition de ces atomes, dans les structures considérées.

2) Les paramètres croissent légèrement à mesure que la teneur en substituant augmente. Le plus grand ion provoque naturellement la plus forte augmentation des paramètres et restreint davantage la limite de solubilité.

C'est ainsi que  $\text{BaGa}_2\text{O}_4$  est plus soluble que  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  dans  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ . Ces résultats étaient à prévoir vu les rayons ioniques de  $\text{Fe}^{3+}$  (0,67),  $\text{Ga}^{3+}$  (0,62) et  $\text{Al}^{3+}$  (0,57).

3) La croissance de c est un peu plus grande, en valeur absolue, que celle de a, fait normal dans une structure où  $c > a$ . On remarquera que les variations relatives  $\frac{\Delta a}{a}$  et  $\frac{\Delta c}{c}$  sont sensiblement égales pour  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  hexagonal ( $0 < x < 0,9$ )

Fig. 19 a.bis

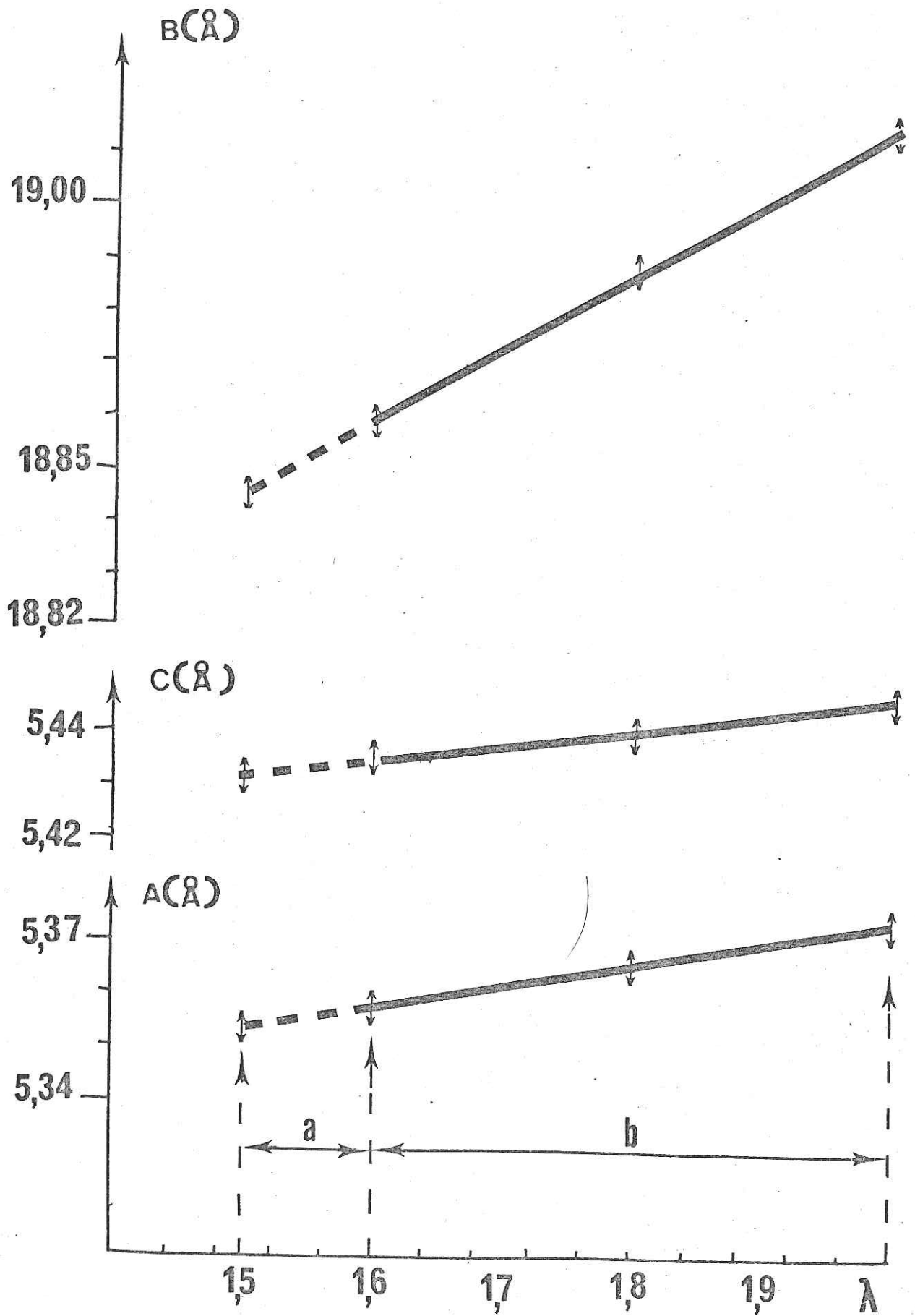
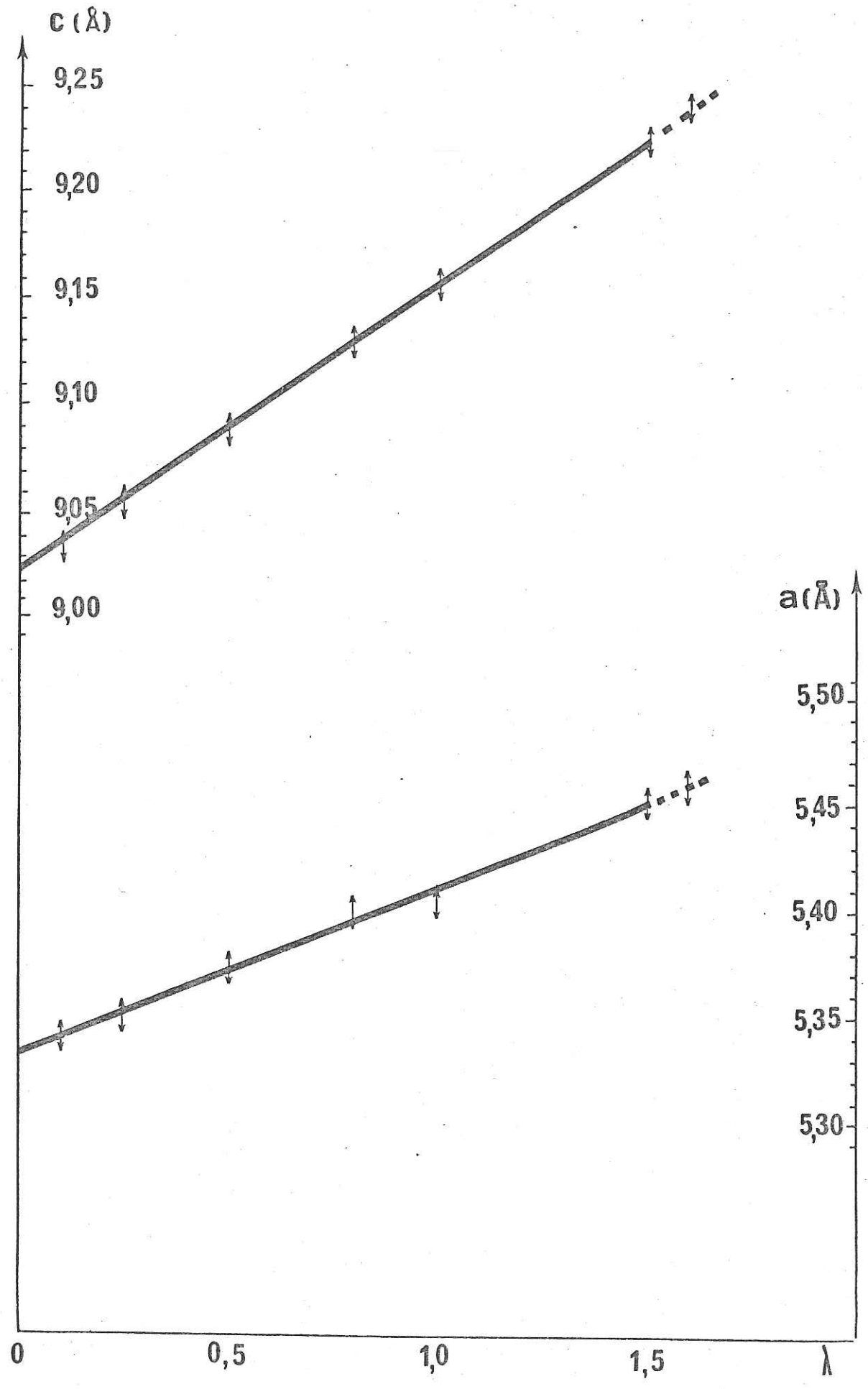


Fig. 19 b, bis



## TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS

$\text{Fe}_x \text{Al}_{2-x} \text{BaO}_4$ $0 \leq x \leq 1,8$ , hexagonal $[1300^\circ\text{C}, 48\text{h}]$				$\text{Ga}_x \text{Al}_{2-x} \text{BaO}_4$ $0 \leq x \leq 2$ , hexagonal $[1300^\circ\text{C}, 48\text{h}]$			
x	a(Å)	c(Å)		x	a(Å)	c(Å)	
0,1	5,244	8,812	$\frac{\Delta a}{a} = 3,32 \cdot 10^{-2}$ $\frac{\Delta c}{c} = 3,10 \cdot 10^{-2}$	0	5,227	8,802	
0,4	5,271	8,859		0,1	5,231	8,815	
0,7	5,297	8,890		0,2	5,234	8,832	
1	5,333	8,940		0,3	5,241	8,836	
1,4	5,362	8,993		0,4	5,243	8,842	
1,7	5,393	9,034		0,6	5,259	8,863	
1,8	5,402	9,050		0,7	5,262	8,872	
$\text{Fe}_x \text{Al}_{2-x} \text{BaO}_4$ $1,7 \leq x \leq 2$ , orthorhombique $[1300^\circ\text{C} - 48\text{h puis } 1400^\circ - 1\text{h. TREMPE}^{(*)}]$				0,8	5,266	8,890	
x	A(Å)	B(Å)	C(Å)	$\left[ \frac{B}{\sqrt{3} \cdot 2} \right]$	0,9	5,274	8,897
1,7 <sup>(*)</sup>	5,347	18,920	8,425	5,462	1	5,281	8,911
1,8	5,356	18,959	8,433	5,413	1,2	5,291	8,935
1,9	5,362	18,979	8,436	5,479	1,4	5,300	8,948
2	5,375	19,016	8,448	5,489	1,5	5,308	8,966
2 <sup>(1)</sup>	5,390	19,05	8,448	5,499	1,6	5,311	8,978
					1,8	5,327	9,001
					2	5,336	9,024
					2 <sup>(2)</sup>	5,37	8,68

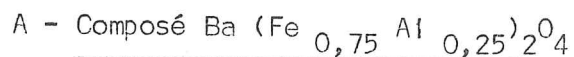
(\*) Pour  $x \geq 1,7$ ;  $1300^\circ\text{C} - 48\text{h}$  et refroidissement lent

(1) Valeurs données par OKAZAKI

(2) Valeurs données par HOPPE

## II - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE (83)

Nous présentons les résultats concernant la structure magnétique, obtenus par diffraction neutronique, avec les concentrations  $x = 0,75$  et  $0,5$  dans le cas de l'aluminium et  $x = 0,5$  dans celui du gallium.



L'indexation d'un cliché de chambre à focalisation pris aux rayons X, nous a fourni les paramètres suivants de la maille :

$$\begin{aligned} a &= 5,374 \pm 0,003 \text{ \AA} \\ c &= 9,008 \pm 0,004 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La température de Néel déterminée par effet Mössbauer est :

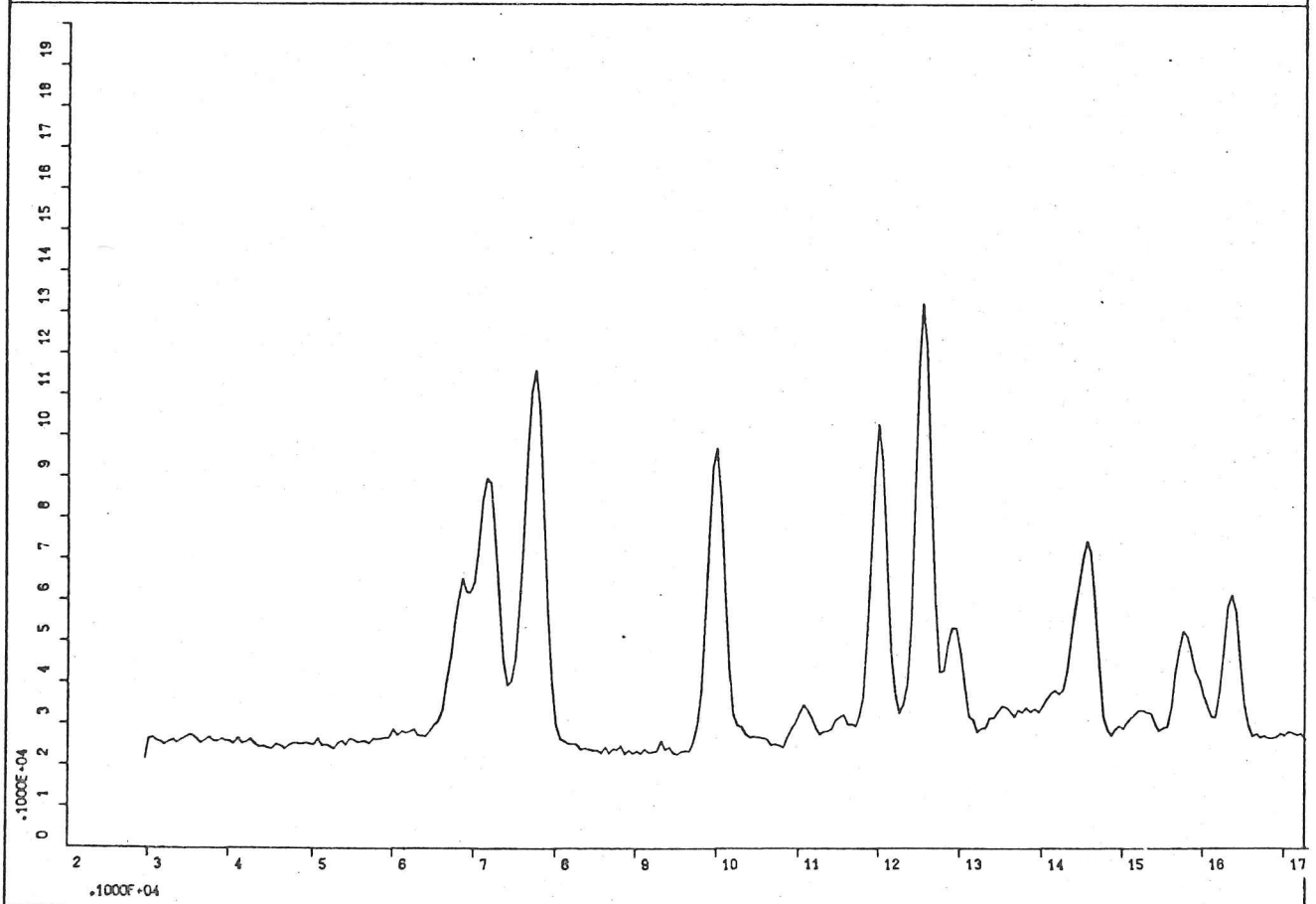
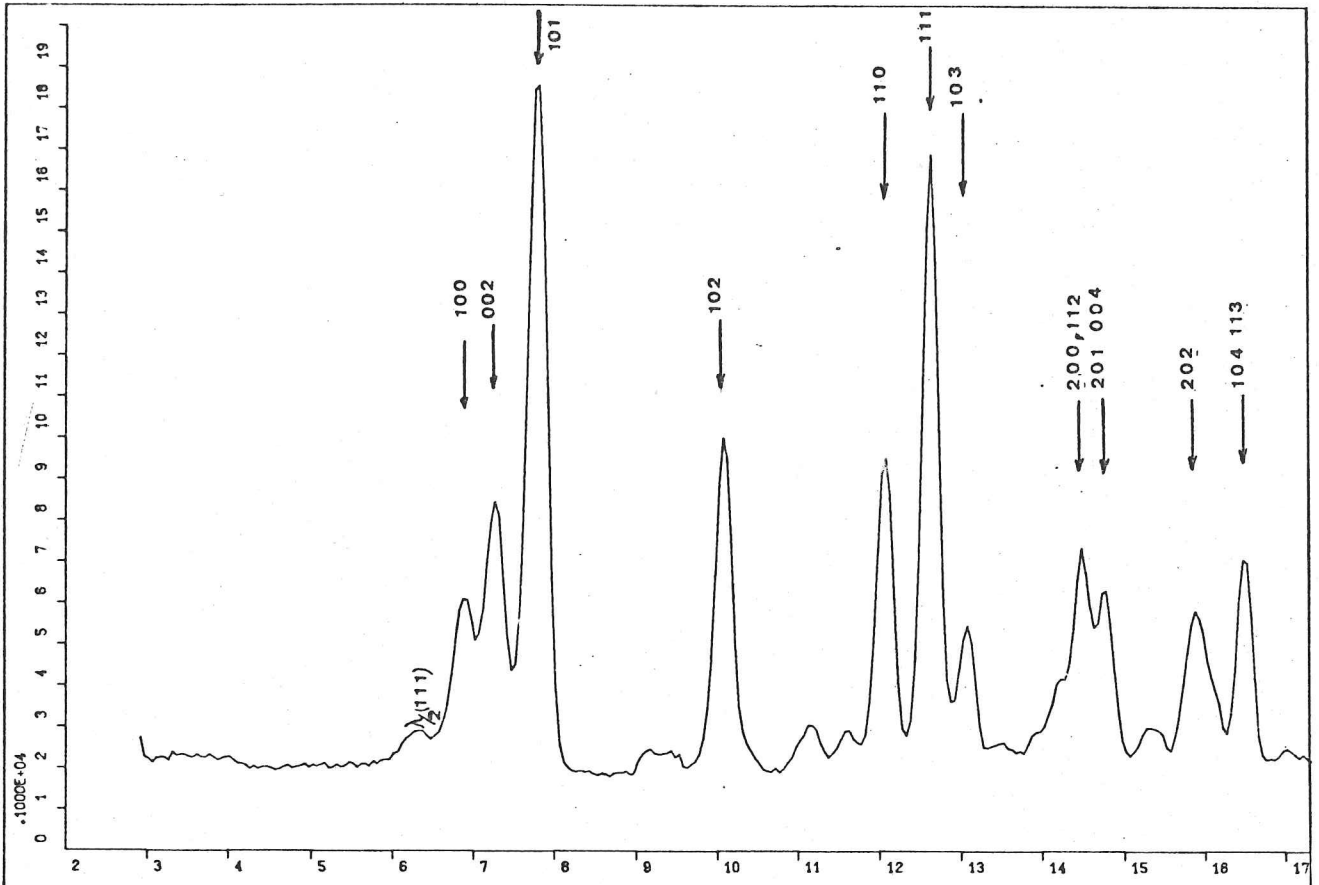
$$T_N = 630^\circ \text{ K} \pm 10^\circ$$

Nous avons enregistré deux diagrammes neutroniques à l'ambiante et à  $693^\circ \text{ K}$  (figure 20). En prenant les valeurs des paramètres de position  $z = 0,051$  et  $x = 0,343$  obtenues pour Ba Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (ch. 1), après un affinement sur les intensités nucléaires du diagramme neutronique selon la méthode des moindres carrés, nous avons calculé le facteur de véracité sur les facteurs de structure. Il est égal à  $R = 0,08$ , ce qui est très satisfaisant pour un composé substitué, vu les difficultés de délimitation du fond continu et le chevauchement des raies.

### Détermination de la configuration magnétique à l'aide de la théorie des groupes:

Les diagrammes neutroniques montrent que toutes les raies magnétiques sont superposées à des raies nucléaires (sur le diagramme magnétique à l'ambiante). Nous en déduisons que la maille magnétique et la maille chimique sont identiques. Nous utiliserons donc la méthode microscopique de BERTAUT, déjà exposée.

Fig. 20



Les atomes de fer et d'aluminium occupant, sans former de sur-structure, les sites 4f, sont ainsi numérotés (figure 1)<sup>o</sup>

$$\begin{array}{ccc} (1) & & (3) \\ \frac{1}{2}, & \frac{3}{4}, & u \quad \frac{2}{3}, & \frac{1}{3}, & \frac{1}{2} + u \\ (2) & & (4) \\ \frac{1}{3}, & \frac{2}{3}, & \frac{1}{2} - u & \frac{2}{3}, & \frac{1}{3}, & -u \end{array}$$

Les composantes des modes magnétiques F (++++), G (+ - + -) C (++ - -), A (+ - + -) pouvant s'établir sur le site 4f sont les bases des représentations irréductibles du groupe  $P6_3 22$  associés au vecteur  $\vec{k} = 0$ .

Dans le tableau 10 sont rangées les composantes appartenant à une même représentation  $\Gamma_j$  ( $j = 1 \dots 4$ ), les opérateurs étant  $6_{3z}$  (0,0,3) et  $\bar{1}$  (0,0,0).

L'absence des raies magnétiques 001, 100, 002, 110 et la forte intensité magnétique de la raie 111, excluent tous les modes sauf le mode ferromagnétique  $A_z$ . L'arrangement des spins est représenté sur la figure 1. Notons cependant que, selon le tableau 10,  $A_z$  peut être couplé avec  $G_x$  ou  $G_y$ ;

#### Valeur du spin :

La comparaison des intensités de deux plus fortes raies magnétiques (101) et (110) à celles des raies nucléaires (100, 002, 110) nous fournit la valeur observée du spin à l'ambiante :  $S_{obs} (Fe) = 2,15 \pm 0,10$ .

Ce résultat est très satisfaisant si on admet une réduction de spin par effet de covalence et d'empiètement. Du fait que le composé est faiblement magnétique et que les raies chevauchent, les valeurs des intensités magnétiques sont certainement entachées d'une grande incertitude.

Le tableau 11 rassemble les intensités magnétiques calculées et observées.

TABLEAU 10

Représentations et modes de spins dans les  
positions 4f de  $P6_222$

	Positions 8f		
	x	y	z
$\Gamma_1$ (++)	$C_x$	$C_y$	$F_z$
$\Gamma_2$ (+-)	$A_x$	$A_y$	$G_z$
$\Gamma_3$ (-+)	$F_x$	$F_y$	$C_z$
$\Gamma_4$ (--)	$G_x$	$G_y$	$A_z$



T A B L E A U 11

Intensités magnétiques calculées et observées de  
 $\text{Ba (Fe Al}_{1-x}\text{)}_2\text{O}_4$

hkl	$I_m$ Cal	$I_m$ obs
101	27	30,5
102	14,7	14,3
111	86	77,5
103	2,40	f
201	18,4	20,3
202	16,1	16,3
104	23	27,5
113		

- . Le facteur de forme magnétique de  $\text{Fe}^{3+}$  a été pris dans (80).
- . Pour les notations, cf légendes du tableau 8.

B - Composé Ba Fe Al O<sub>4</sub>

Des études tout à fait analogues à celles relatives à  $x = 0,75$  ont été entreprises.

Elles nous ont conduit aux résultats suivants :

Rappelons que les paramètres de la maille sont : (tableau 9)

$$\begin{aligned} a &= 5,333 \text{ \AA} \\ c &= 8,940 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La température de Néel est égale à  $228^\circ \text{ K} \pm 10^\circ$

Deux diagrammes neutroniques ont été enregistrés à l'ambiante et à  $4,2^\circ \text{ K}$ . Ils présentent le même aspect que ceux de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$  et possède donc la même structure magnétique. Le diagramme nucléaire donne un facteur de confiance sur les facteurs de structure, égal à 9,5 %. La valeur du spin  $S_{\text{obs}}(\text{Fe})$  est 2,27. La précision est moindre que dans le cas précédent, puisque le composé est très faiblement magnétique (pour la concentration  $x = 0,35$ , les diagrammes magnétiques et nucléaires sont en effet pratiquement semblables (figure 26).

Ainsi, la substitution des atomes  $\text{Fe}^{3+}$  dans  $\text{Ba Fe}_2 \text{O}_4$  entraîne une modification de la configuration magnétique de  $\text{Ba Fe}_2 \text{O}_4$  : ce dernier composé adopte, en effet, le mode G z alors que l'arrangement est Az dans les solutions solides. Ceci pourrait être dû au fait que les liaisons  $\text{Fe}_{(2)} - \text{O}_{11} - \text{Fe}_{(3)}$ , au lieu d'être sensiblement en ligne droite comme dans le ferrite pur, forment un angle voisin de  $130^\circ$  dans le composé substitué. Une étude théorique serait à envisager pour expliquer ce changement de configuration.

### C - Composé Ba Fe Ga O<sub>4</sub>

Deux diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés à l'hélium et à l'ambiante (la température de transition étant de 200° K, diagramme de DN de ce composé (figure 20 bis). Un affinement sur les intensités neutroniques du diagramme nucléaire, selon la méthode des moindres carrés, avec les valeurs  $z = 0,051$  et  $x = 0,343$  trouvés pour Ba Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, nous a fourni la valeur 0,08 pour le facteur de véracité sur les facteurs de structure.

La comparaison des intensités des deux plus fortes raies magnétiques 101 et 111 à celle des raies nucléaires (100, 002, 110) donne la valeur observée du spin à l'hélium  $S_{\text{obs}}(\text{Fe}) = 2,10 \pm 0,10$ .

Ce résultat est satisfaisant si on admet que les intensités observées sont entachées d'erreurs.

#### Conclusion :

Ainsi, la substitution de l'Aluminium par le Gallium dans Ba Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ne modifie pas le comportement magnétique de Fe<sup>3+</sup>. Nous avons trouvé la même concentration critique, le phénomène des grains fins antiferromagnétiques et le mode des spins, comme dans Ba (Fe<sub>x</sub> Al<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (page 65) (cf chap. IV, VI).

#### D - Confirmation de l'arrangement des spins selon C :

##### Etude du couplage quadrupolaire.

L'étude par effet Mössbauer de ces solutions solides sera exposée dans le chapitre IV.

Nous donnerons ici les résultats concernant l'interaction quadrupo-

laire  $2 \epsilon$  seulement, et nous appliquerons le même raisonnement que pour  $\text{Ba Fe}_2\text{O}_4$  (chapitre II).

D'après leur structure cristallographique, on peut admettre que le gradient de champ est de symétrie hexagonale, l'axe principal est selon  $c$  pour les sites de fer.

Pour  $\text{Ba (Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ , dans l'état antiferromagnétique, l'expérience fournit la valeur moyenne :

$$4 \epsilon = 0,98 \pm 0,17 \text{ mm/s}$$

et dans l'état paramagnétique :

$$2 \epsilon = 0,47 \pm 0,02 \text{ mm/s}$$

Pour  $\text{Ba (Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$ , ces valeurs sont respectivement :

$$0,763 \text{ mm/s et } 0,41 \text{ mm/s}$$

Nous observons que, dans chaque cas, cette valeur de  $\epsilon$  est indépendante de la concentration et de la température, ce qui prouve que les tétraèdres sont peu déformés par la présence de  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ga}^{3+}$ .

Par le même raisonnement que dans le cas de  $\text{Ba Fe}_2\text{O}_4$ , les valeurs de  $\epsilon$  sont compatibles avec  $\theta = 0$ .

Ainsi, l'effet Mössbauer confirme que l'arrangement colinéaire des spins est selon  $\vec{c}$  ;

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE III

FIGURE 17 : Comparaison des diagrammes.

FIGURE 18 : Variation des paramètres de  $Ba Ga_{\lambda} Al_{2-\lambda} O_4$  ( $0 < \lambda < 2$ ), hexagonal  
( $\lambda = 2x$ )

FIGURE 19 a : Variation des paramètres de  $Ba Fe_{\lambda} Al_{2-\lambda} O_4$ , hexagonal.

FIGURE 19 b : Variation des paramètres de  $Ba Fe_{\lambda} Al_{2-\lambda} O_4$  ( $\lambda = 2x$ ) orthorhombique.

FIGURE 19 a bis : Variation des paramètres de  $Ba Fe_{\lambda} Ga_{2-\lambda} O_4$  ( $\lambda = 2x$ ),  
hexagonal.

FIGURE 19 b bis : Variation des paramètres de  $Ba Fe_{\lambda} Ga_{2-\lambda} O_4$  ( $\lambda = 2x$ ),  
orthorhombique.

FIGURE 20 : Diagramme de diffraction neutronique de  $Ba (Fe_{0,75} Al_{0,25})_2 O_4$   
en haut : à 4,2°K  
en bas : à 293°K  $\lambda = 1,11 \text{ \AA}$

LEGENDES DES FIGURES, CHAPITRE III (SUITE)

FIGURE 12 : a) Représentation topologiquement plane de la structure tridimensionnelle, tétraédrique approchée, formée par les atomes de fer uniquement avec leur spin orienté.  
b) Orientation des spins appartenant à un tétraèdre ("cellule magnétique" de base, "symbolisée" en trait discontinu sur 12 a)) ; les oxygènes de liaison y sont également reproduits.

FIGURE 13 : Spectre d'absorption Mössbauer mettant en évidence la transition magnétique ; N = nombre de coups.

FIGURE 14 : Variation thermique du champ interne.

FIGURE 15 : Droite expérimentale représentant, sur une double échelle logarithmique, la loi de variation du champ interne en fonction de la température, selon le modèle de "cluster".

FIGURE 16 : Interaction quadripolaire  $2 \epsilon$  en fonction de T.

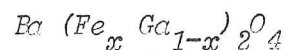
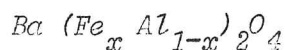
---

C H A P I T R E IV

---

AMAS MAGNETIQUES ACCIDENTELS ET EFFETS, DES GRAINS FINS

DANS LES SOLUTIONS SOLIDES :



Nous avons étudié systématiquement, pour différentes valeurs de la concentration en fer  $x$ , l'évolution des spectres Mössbauer en fonction de la température. Cette étude montre certaines anomalies que nous décrivons avant d'en donner une interprétation théorique. La description des phénomènes nécessite quelques définitions que nous allons introduire en rappelant les deux théories suivantes :

I - THEORIE DES AMAS ACCIDENTEL DANS LES SOLUTIONS SOLIDES.

La théorie est due à de GENNES et al (22).

Considérons une solution solide  $A_x B_{1-x}$  désordonnée. On définit l'amas de rang  $n$  d'atomes A, de concentration  $x$  comme étant formé de  $n$  atomes voisins proches, connectés par une même interaction A et par la plus petite distance compatible avec le réseau et entourés d'atomes B, de concentration  $y = 1-x$ . L'amas infini correspond au cas où  $n$  est très grand.

Soit  $O$ , un site origine quelconque, on peut calculer géométriquement la probabilité  $P_n(x)$  pour que  $O$  soit occupé par un atome A, appartenant à un amas fini de rang  $n$ , d'adhérence  $m_i$  atomes voisins B. On a :

$$P_n(x) = \sum A_{ni} x^n y^{m_i}$$

$A_{ni}$  étant le nombre d'amas de forme  $i$

Lorsque  $n \rightarrow \infty$ , on a la probabilité d'amas infinis

$$S_n(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} (1 - P_n(x))$$

L'étude de cette série montre que (figure 29) :

- a) - Pour  $x$  assez grand ( $x > 0,5$ ),  $S_n(x)$  tend vers  $x$
- b) -  $S_n(x)$  converge uniformément vers 0 sur un segment  $0x_c$  fini, c'est-à-dire que pour  $x > x_c$ , outre les édifices moléculaires, il peut exister des édifices macromoléculaires donnant lieu à des phénomènes coopératifs à longue distance.

Une méthode de calcul de  $x_c$ , appliquée par de GENNES et al (22) aux réseaux cubiques simples, centrés et à faces centrées, peut se généraliser à d'autres types de réseau. Elle a déjà permis d'expliquer le comportement de solutions solides qui, bien que nucléairement désordonnées, s'ordonnent magnétiquement (85, 86).

## II - THEORIE DU MAGNETISME DES GRAINS FINS

La théorie des propriétés magnétiques des grains fins doit beaucoup aux travaux de NEEL qui, le premier, a attiré l'attention sur le fait que les constituants ferromagnétiques sont formés de grains suffisamment petits, pour se comporter lorsque leur taille est inférieure à une taille critique comme les domaines élémentaires uniques, au sens de Weiss :

Le comportement caractéristique des grains fins a été d'abord étudié par NEEL (23) sur des terres cuites (briques, poteries) et des laves, dans des champs faibles : on considère que le système est constitué de supermoments formés par l'ensemble des moments individuels contenus dans un grain au lieu d'envisager un système d'atomes isolés porteurs de moments.

Nous nous limitons, ici, à rappeler l'étude du superparamagnétisme (23, 97, 98, 99).



A - QUELQUES TRAITES CARACTERISTIQUES :

1 - On observe une susceptibilité beaucoup plus grande qu'à l'état massif et ce d'autant plus que les grains sont plus fins.

2 - La susceptibilité est maximale à une certaine température  $T_C$  (qui diminue avec le diamètre du grain).

3 - Lorsqu'on refroidit l'échantillon dans un champ magnétique  $H_0$  depuis la température de NEEL, il acquiert, à une température  $T_0$  assez voisine de  $T_C$ , une aimantation thermosémanente (selon la terminaison de Thellier), remarquable par sa grande stabilité.

B - CONSTITUTION DES GRAINS - MOMENT MAGNETIQUE PERMANENT

Moment magnétique permanent qu'un grain antiferromagnétique formé de N atomes, est constitué, comme à l'état massif, de deux sous-réseaux. Chacun de ces sous-réseaux ne contient pas nécessairement N/2 atomes. Pour les petits grains, la différence de populations est sensible et peut donner naissance à un ferrimagnétisme. On distingue deux cas

1 - Les grains ultra-fins (quelques dizaines d'angströms de diamètre), la différence est de l'ordre  $\sqrt{N}$  et le moment magnétique permanent est :

$$M_g = \mu \sqrt{N}$$

en désignant par  $\mu$  l'aimantation spontanée d'un atome unique.

2 - Les grains très fins (quelques centaines d'Å de diamètre): si les sous-réseaux sont formés de n plans réticulaires actifs contenant chacun  $N_p$  atomes magnétiques, nous avons :

$$\begin{aligned} M_g &= N_p \quad (\text{pour } n \text{ pair}) \\ &= 0 \quad (\text{pour } n \text{ impair}) \end{aligned}$$

### C - PROPRIETES MAGNETIQUES

Placé dans un champ H, un grain prend un moment magnétique moyen donné par la formule de Langevin :

$$\begin{aligned} \bar{M}_g &= M_g \left( \coth a - \frac{1}{a} \right) \\ a &= \frac{M_g H}{k T} \\ \text{si } a \ll 1 \quad \bar{M}_g &= \frac{C_A H}{T} \\ C_A &= \frac{M_g^2}{3 k} = \frac{N \mu^2}{3 k} \end{aligned}$$

C'est une sorte de paramagnétique : un superparamagnétisme analogue à celui des grains ultra-fins.

### D - TEMPERATURE DE BLOCAGE

Dans le cas d'un grain monodomaine, on note l'existence d'une anisotropie assez prononcée :

- soit à cause de la forme,
- soit à cause des tensions qu'il subit, créant une anisotropie

magnéto-électrique.

L'aimantation spontanée du grain se présente donc suivant des directions privilégiées d'énergie minimale. Ces directions sont fixes dans l'espace et pour que Mg passe de l'une à l'autre, il faut franchir une barrière de potentiel de hauteur Wg.

Ce franchissement se produit sous l'effet des fluctuations thermiques. La durée moyenne du séjour, suivant une orientation, appelée temps de relaxation, est de l'ordre de :

$$\Gamma = \frac{1}{v} e^{-\frac{W_g}{kT}} = \frac{1}{v} e^{-\frac{KV}{kT}}$$

où  $\nu$  est une fréquence de l'ordre  $\frac{W_g}{h}$  (soit de  $10^{12}$ ), Wg est proportionnelle au volume V du grain, K étant l'énergie d'anisotropie par unité de volume.

Ainsi, on voit qu'une assemblée de grains, tous orientés dans la même direction par l'application d'un champ magnétique, se désaimante suivant une loi :

$$M = M_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

1 - Pour les grains de grosseur donnée (V = constant),  $\tau$  est une fonction décroissante de T. Il existe une température  $T_B$  appelée température de blocage, (plus exactement une zone de température centrée autour de  $T_B$ ) telle que :

- pour  $T < T_B$ ,  $\tau$  est si élevé que l'orientation du grain ne change plus pendant la durée d'une observation : le moment "paraît" en quelque sorte gelé.

- pour  $T > T_B$ ,  $\tau$  est petite par rapport à la durée de l'observation ; les réorientations sont nombreuses pour rétablir l'équilibre thermique : tout se passe comme si on avait à faire à un paramagnétique.

Lorsqu'une assemblée de grains est refroidie sous champ nul jusqu'à une température inférieure  $T < T_B$ , il n'est plus possible de l'aimanter ; la susceptibilité est nulle.

2 - A température constante,  $\tau$  est une fonction croissante de V et on peut définir un volume  $V_B$ , appelé volume de blocage, tel que pour  $V > V_B$ , les grains sont bloqués à la température T.

### III - ETUDE DE $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ PAR EFFET MOSSBAUER

#### RESULTATS EXPERIMENTAUX.

#### A - VARIATIONS DE LA TEMPERATURE DE NEEL EN FONCTION DE $x$ .

Nous observons que la transition magnétique qui se traduit généralement par un passage rapide d'un spectre de six raies à un spectre paramagnétique classique, est très floue. Elle est d'autant plus floue que l'on s'approche de la "concentration critique". Dans ces conditions, nous n'avons pu définir avec précision, pour chaque concentration, une température de transition magnétique, mais plutôt une zone de transition, en retenant pour  $T_N$  une valeur moyenne entachée d'une incertitude de  $\pm 10^\circ$ .

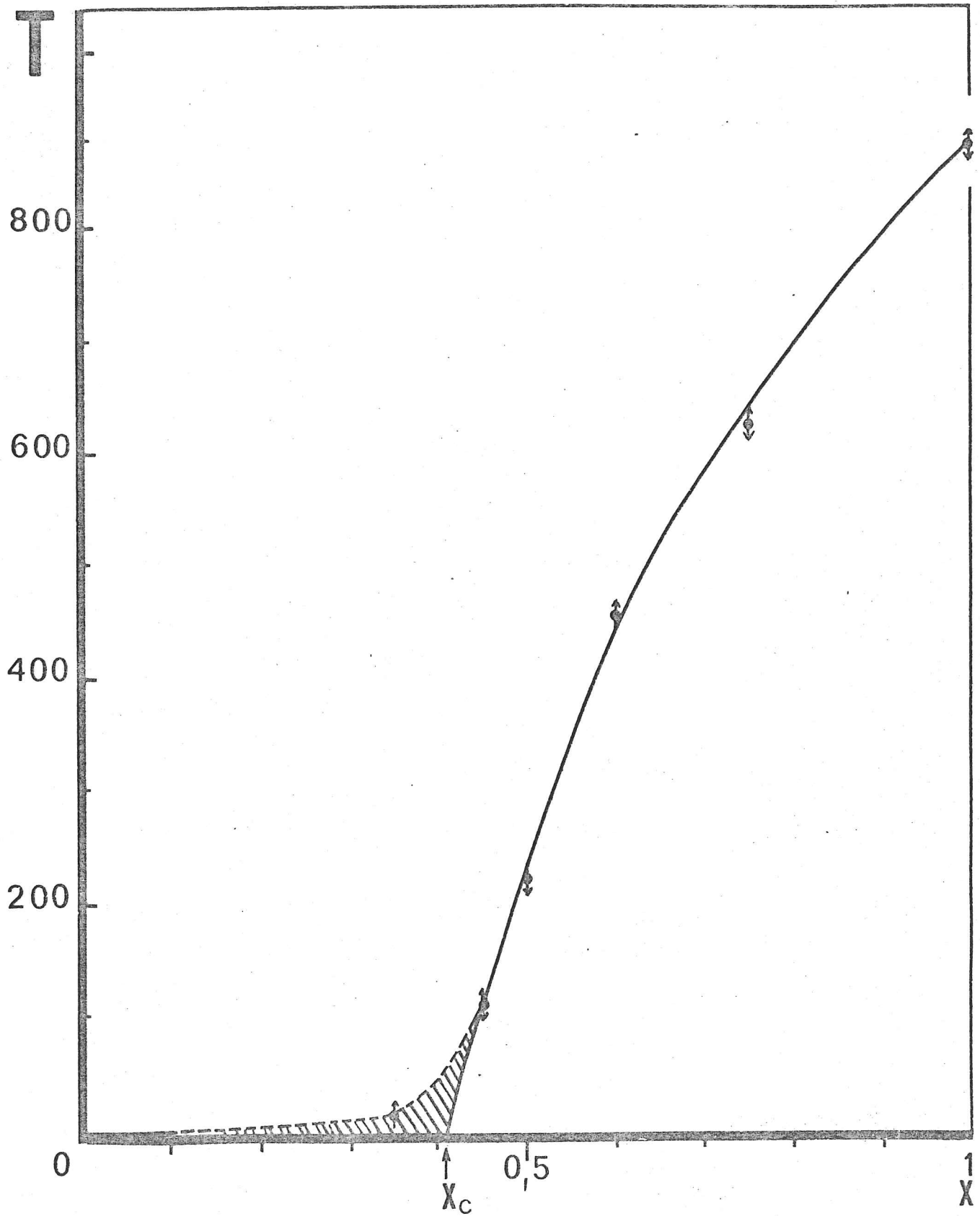
La variation de la température de transition avec la concentration  $x$  en fer (figure 21) suggère l'existence d'une "concentration critique"  $x_c = 0,40 \pm 0,05$  au-dessus de laquelle il existe des phénomènes coopératifs.

#### B - EVOLUTION DES SPECTRES EN FONCTION DE $x$ :

##### COMPORTEMENT DE GRAINS FINS

A des températures  $T > T_N$ , les spectres présentent un doublet quadrupolaire dont les composantes n'ont pas toujours la même intensité (figures 22,23) ; ce qui traduit l'existence d'un phénomène de relaxation (90). Pour  $T < T_N$ , les raies du sextuplet sont très élargies et souvent dédoublées (figure 24), malgré l'unicité du site cristallographique. Mais, pour une concentration donnée, les spectres sont d'autant mieux définis que la température est plus basse (figure 25). Enfin, il faut remarquer qu'à cet ensemble de raies d'absorption vient s'ajouter un doublet quadrupolaire dont l'intensité relative diminue avec la température

Fig. 21



L'élargissement des raies peut s'expliquer :

- par l'occupation statistique des sites voisins du fer

qui est régie par la loi binomiale (cf. figure 25 bis). Le champ interne auquel est soumis le noyau Mössbauer varie avec son voisinage. Mais, dans notre cas, les différences entre ces champs sont trop faibles pour qu'on puisse séparer leurs contributions respectives comme l'ont fait Bokov et Al. pour un ferrite-grenat substitué (91).

- par le fait que les échantillons étudiés ne sont pas très homogènes.

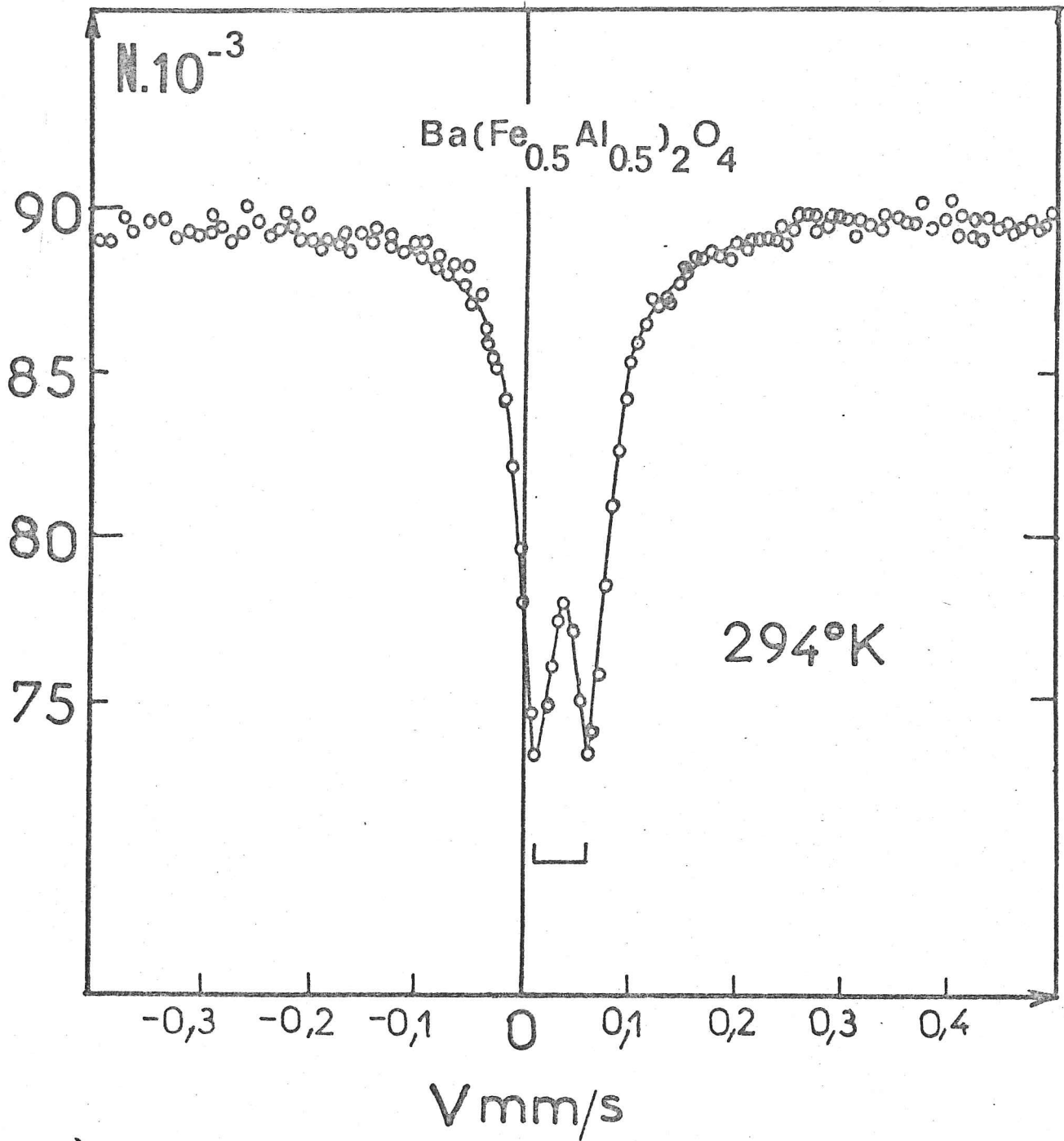
Pour les concentrations  $x < x_c$ , on pourrait penser à un phénomène de relaxation lente : les diagrammes de diffraction neutronique correspondant à  $x = 0,35$ , enregistrés à l'ambiante et à  $4,2^\circ\text{K}$  sont, en effet, pratiquement identiques (figure 26). Ils indiquent l'absence totale d'ordre à grande distances. Dans ce domaine de concentrations, à très basses températures, une structure hyperfine se superpose à un doublet quadrupolaire paramagnétique. Ce phénomène a déjà été observé dans les études des grains fins et des substances paramagnétiques dont le temps de relaxation de spin est suffisamment grand devant le temps de précession de Larmor nucléaire (90, 92).

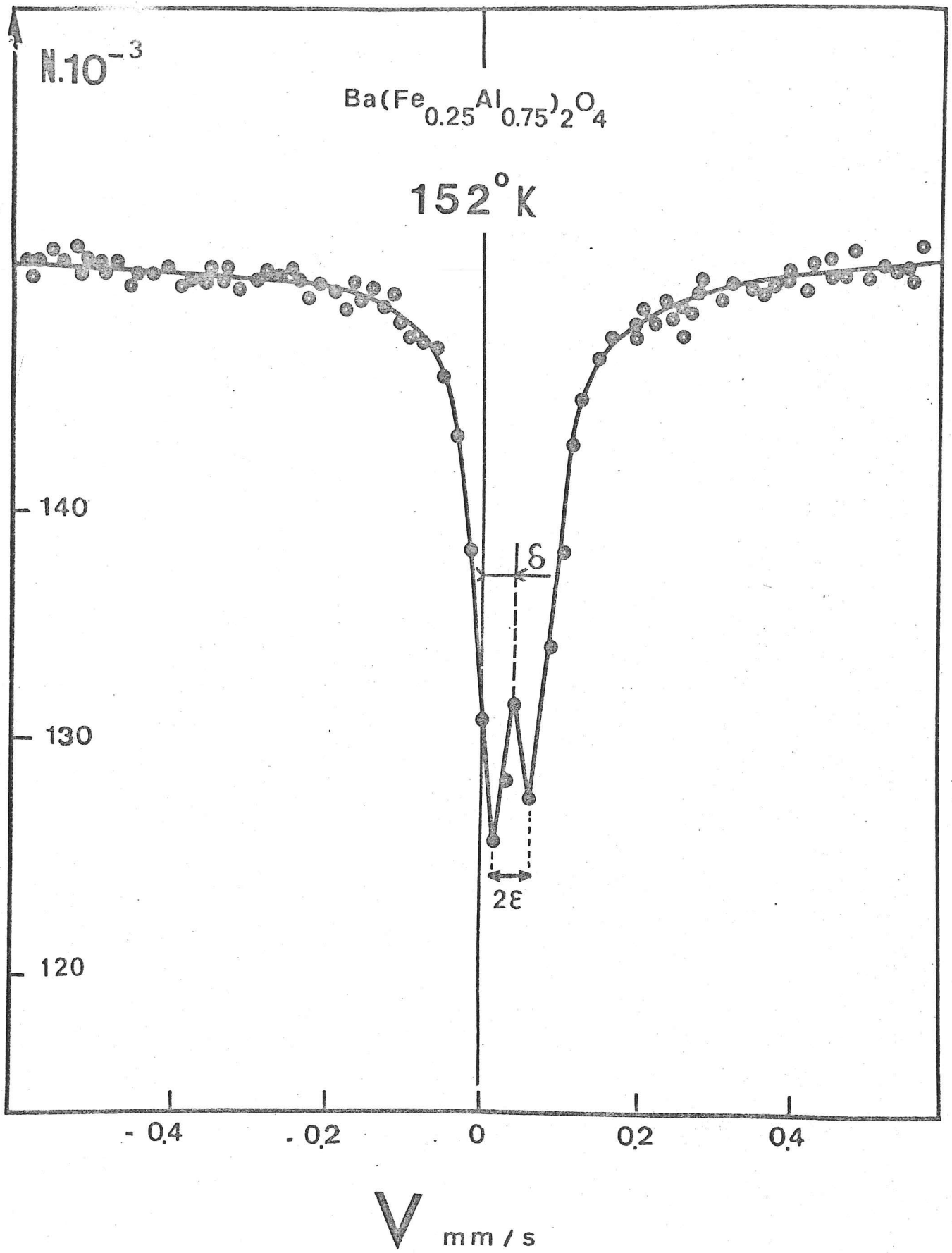
Dans le cas de  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$ , les atomes de fer forment des "amas finis" d'ordre  $n$  variable. Il est alors logique de penser qu'à une température donnée, des amas auront un temps de relaxation d'autant plus long que  $n$  est grand : ils se comportent comme des grains fins. Ceci expliquerait l'inégalité des intensités des deux raies du doublet quadrupolaire (figure 22).

Au-dessus de la concentration critique ( $x > x_c$ ), des "amas infinis" où des phénomènes coopératifs tels que l'ordre magnétique peuvent s'établir coexistent avec des amas finis ayant des propriétés décrites plus haut, d'où la complexité des spectres observés. Ils correspondent à la superposition :

- d'un sextuplet dû aux atomes de fer appartenant aux amas infinis,  
- d'un ensemble sextuplet-doublet, superposé au précédent, dû aux atomes de fer des amas finis d'ordre variable dont le comportement est identique à celui des grains fins (figure 32 a 2).

Fig.22







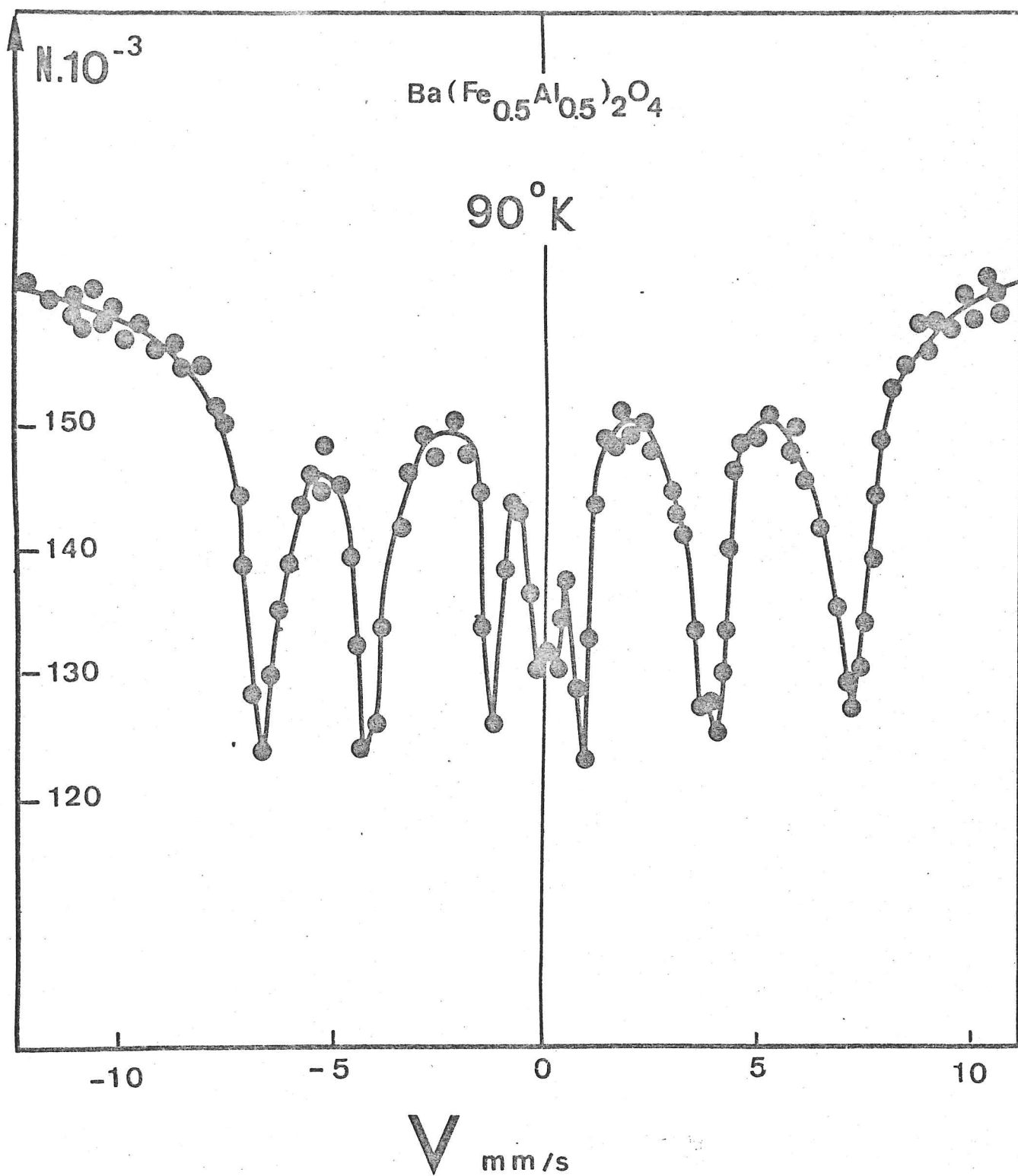
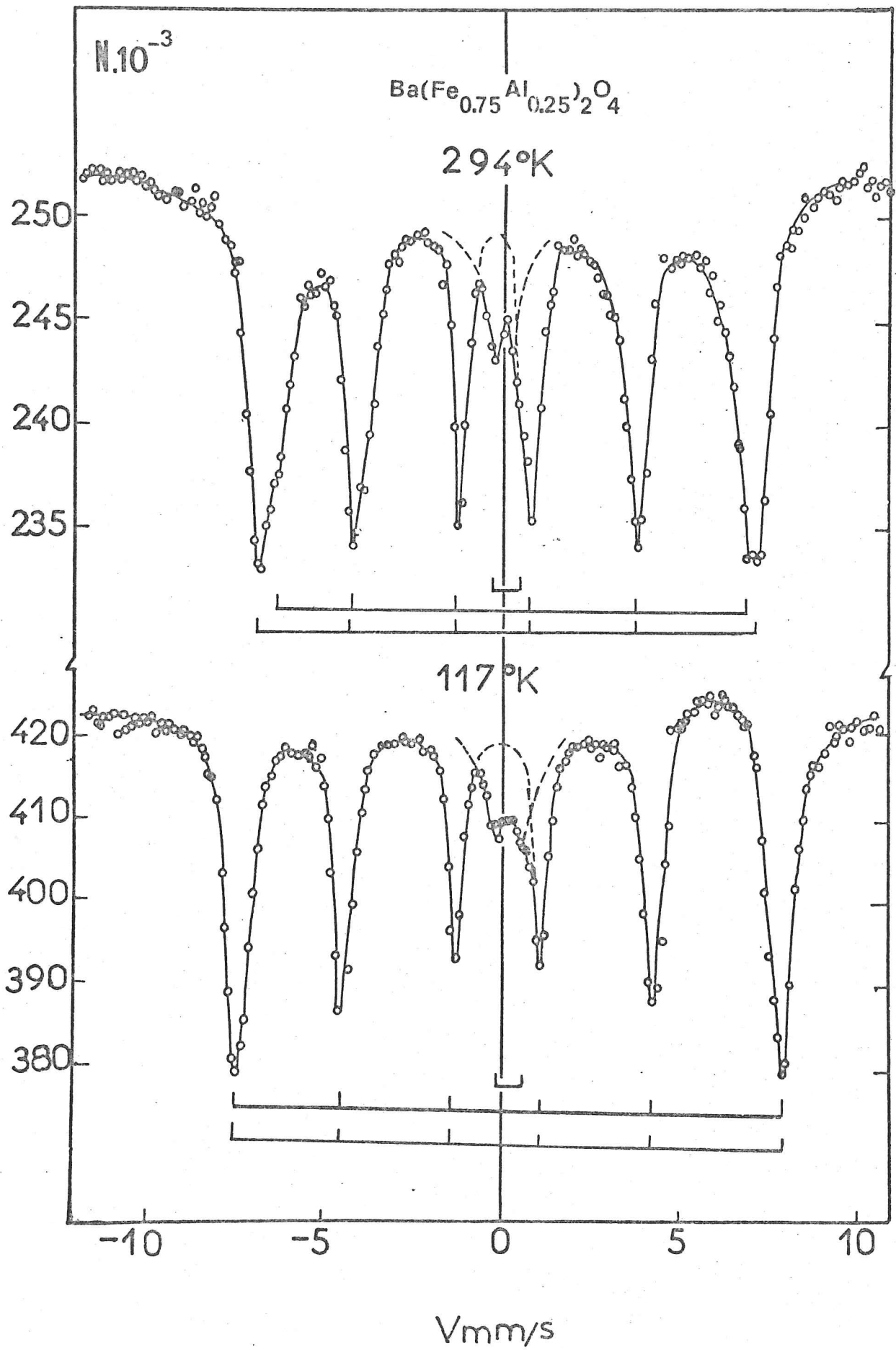


Fig. 25



La courbe II de la figure 29 montre que pour  $x = 0,5$  (au voisinage de  $x_c$ ), il coexiste 37 % environ d'amas infinis avec 14 % d'amas finis, qui, selon leur taille, relaxent plus ou moins vite et apportent ainsi une contribution non négligeable à l'intensité des raies du sextuplet.

#### IV - INTERPRETATION THEORIQUE DE LA CONCENTRATION CRITIQUE $X_c$ .

Dans  $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2 O_4$ , comme dans  $Ba Al_2 O_4$ , les cations trivalents Fe et Al sont connectés dans un réseau dont chaque noeud a 4 voisins proches formant un enchaînement tridimensionnel analogue au quartz, forme tridymite. La figure (2) représente une maille orthohexagonale qui illustre cet enchaînement.

En d'autres termes, abstraction faite des atomes Ba et O, le réseau formé par les atomes Fe et Al peut être schématisé par leur projection selon l'axe c : c'est un "réseau tétraédrique" composé de deux familles de tétraèdres imbriquées l'une dans l'autre (fig. 27). On remarquera que chaque noeud est entouré de 4 voisins dont l'un se projette, avec le noeud considéré, au centre du triangle équilatéral formé par les trois autres. Cette topologie permet d'expliquer l'existence de la "concentration critique".

#### A - PROBABILITE D'AMAS INFINIS DANS LE RESEAU TETRAEDRIQUE

Rappelons que la probabilité d'amas infinis s'exprime par

$$S(x) = \lim_{c \rightarrow 0} (1 - \sum_{n=0}^{\infty} P_n(x))$$

où le polynôme  $P_n(x)$  représente la probabilité d'avoir un amas de rang n, et, par conséquent, la probabilité d'amas finis est :

$$F(x) = 1 - S(x).$$

Dans le cas d'un réseau tétraédrique, nous obtenons, par un décompte géométrique (figure 28) :

$$P_0(x) = 1 - x ; \quad P_1(x) = (1 - x)^4 ; \quad P_2(x) = 4 x^2 (1 - x)^6 ;$$

$$P_3(x) = 18 x^3 (1 - x)^8 ; \quad P_4(x) = 40 x^4 (1 - x)^{10}$$

Nous retrouverons ces polynômes, ainsi que ceux relatifs aux amas d'ordre plus élevé, par un développement limité de  $F(x)$  (Annexe I). La figure 26 bis représente les variations de ces polynômes en fonction de  $x$ .

Les courbes relatives à la série  $S_n(x)$ , arrêtées au rang 0,1,2,3,4, sont représentées dans la figure 29 ; leur allure générale confirme qu'aux fortes concentrations  $S(x)$  est voisin de  $x$ .

#### B - DEVELOPPEMENT APPROCHE DE $F(x)$ PAR ITERATION. (Figure 29)

Pour faire apparaître directement le point critique  $x_c$ , nous allons essayer de substituer à l'expression de  $F(x)$  un développement qui lui est identique pour les premiers termes, soit  $O$  une origine quelconque du réseau tétraédrique (fig.30a) et la fonction d'engendrement  $F(x) = \sum_0^{\infty} P_n(x)$  correspondante. Définissons une fonction  $G(x)$  permettant d'engendrer des amas de rang  $n$  à partir d'un voisin  $O_1$  de  $O$ , sachant que  $O$  est occupé par un atome Fe. Nous pouvons écrire.

$$F(x) = y + x G^4 \quad (1)$$

(Le terme  $y$  rend compte du cas où  $O$  serait occupé par Al).

##### - 1ère approximation.

Elle consiste à supposer qu'à partir de  $O_1$ , la même fonction  $G$  engendre des amas, nous avons alors :

$$G = y + x G^3 \quad (2)$$

L'exposant est 3, au lieu de 4, du fait qu'un atome Fe se trouve déjà en  $O$ . La résolution (Annexe II) du système (1) formé par les équations (1) et (2) donne :

$$x_c = 0,33$$

- 2ème approximation.

Dans la 1ère approximation, nous avons supposé que la même fonction G permettait d'engendrer les amas à partir de  $O_1$  ou de  $O_2$ . En fait, le voisinage des autres atomes dépend de l'état d'occupation de  $O_1$  et  $O_2$  et nous devons modifier l'équation (2).

Définissons alors une fonction H (x) qui engendrerait les amas à partir des atomes ayant deux voisins déjà comptés, tandis que G engendrerait les amas à partir d'un atome ayant un de ses voisins déjà compté.

$$G = y + x GH^2 \quad (2')$$

$$H = y + x GH \quad (3')$$

La résolution (Annexe II) du système II formé par (1), (2'), (3') nous fournit la solution :

$$x_C = 0,414$$

RESOLUTION GRAPHIQUE :

Les systèmes (1) et (II) permettent également de construire les courbes I et II (figure 29) qui coupent approximativement l'axe des x aux points :

$$x_C (I) = 0,33$$

$$x_C (II) = 0,41$$

Cas général :

Ce raisonnement peut se généraliser au cas où le nombre de voisins est égal à m, ce qui nous conduit aux équations en  $x_C$  suivantes (annexe II).

$$(m-1) x_C - 1 = 0 \quad (1ère approximation)$$

$$2 x_C = 2 - m + \left[ ((m-2)^2 + 4) \right]^{1/2} \quad (2ème approximation)$$

Fig. 25 bis

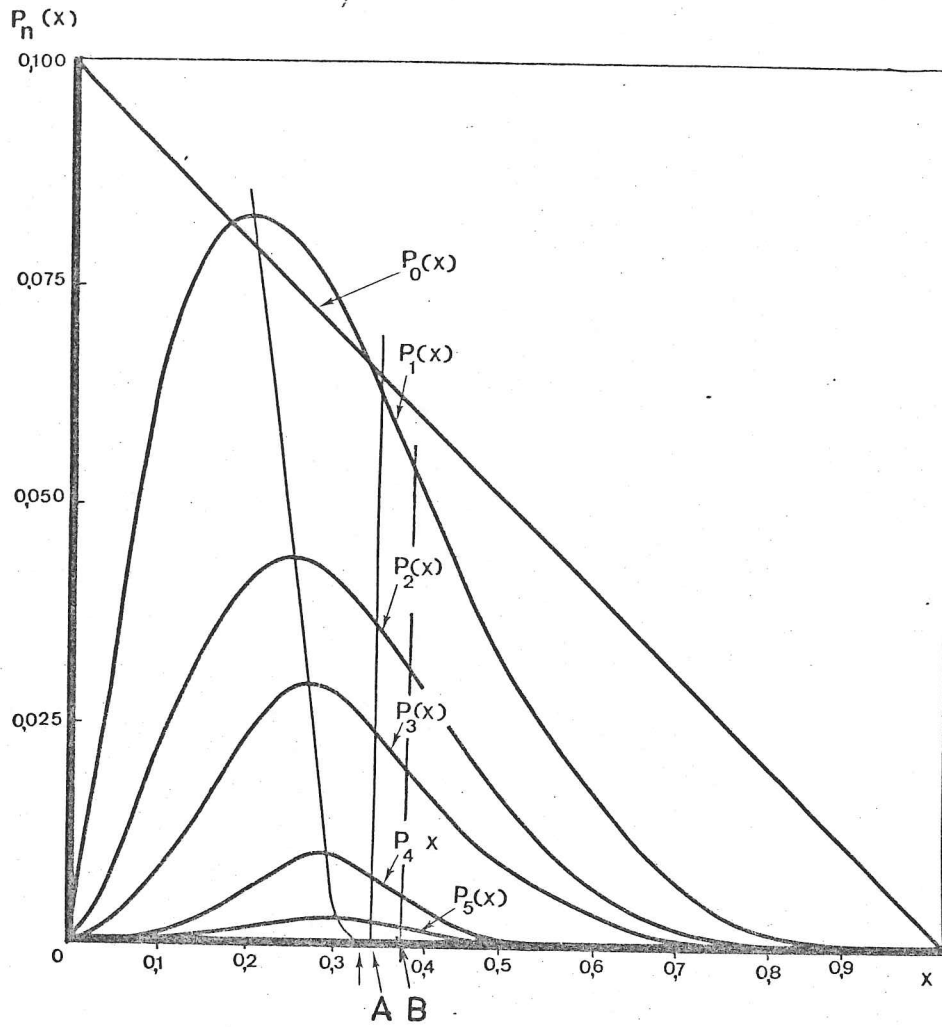


Fig. 26 bis

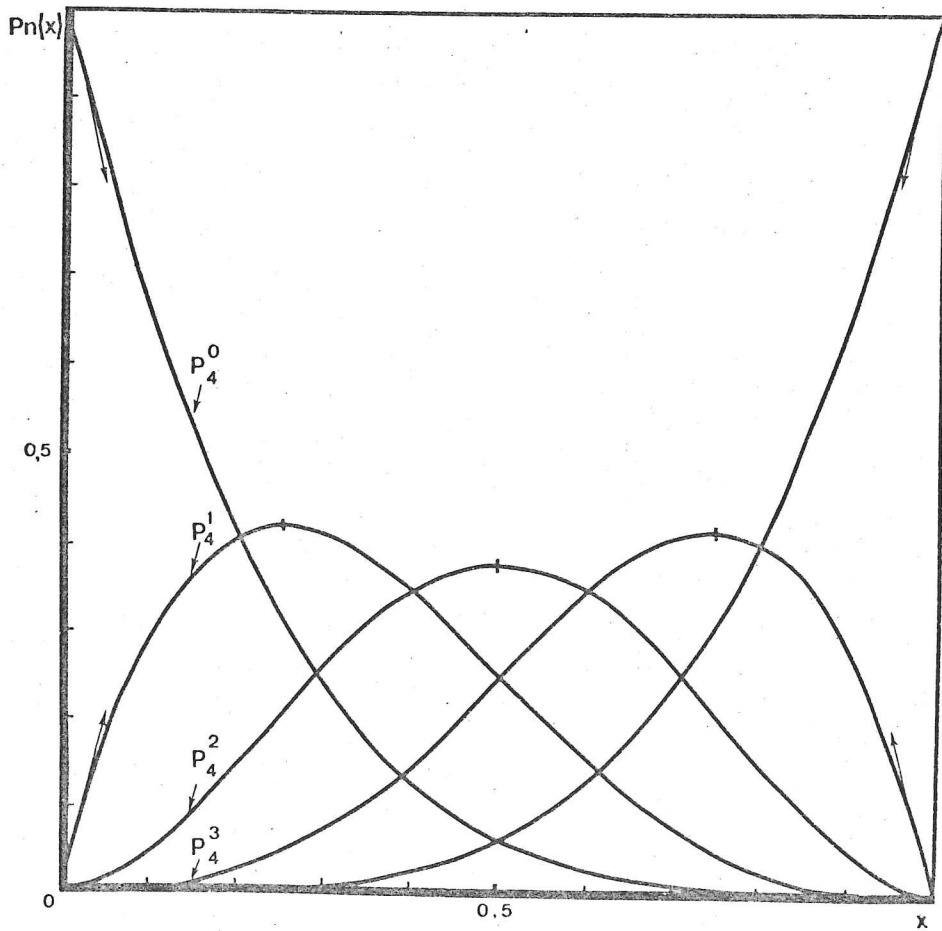
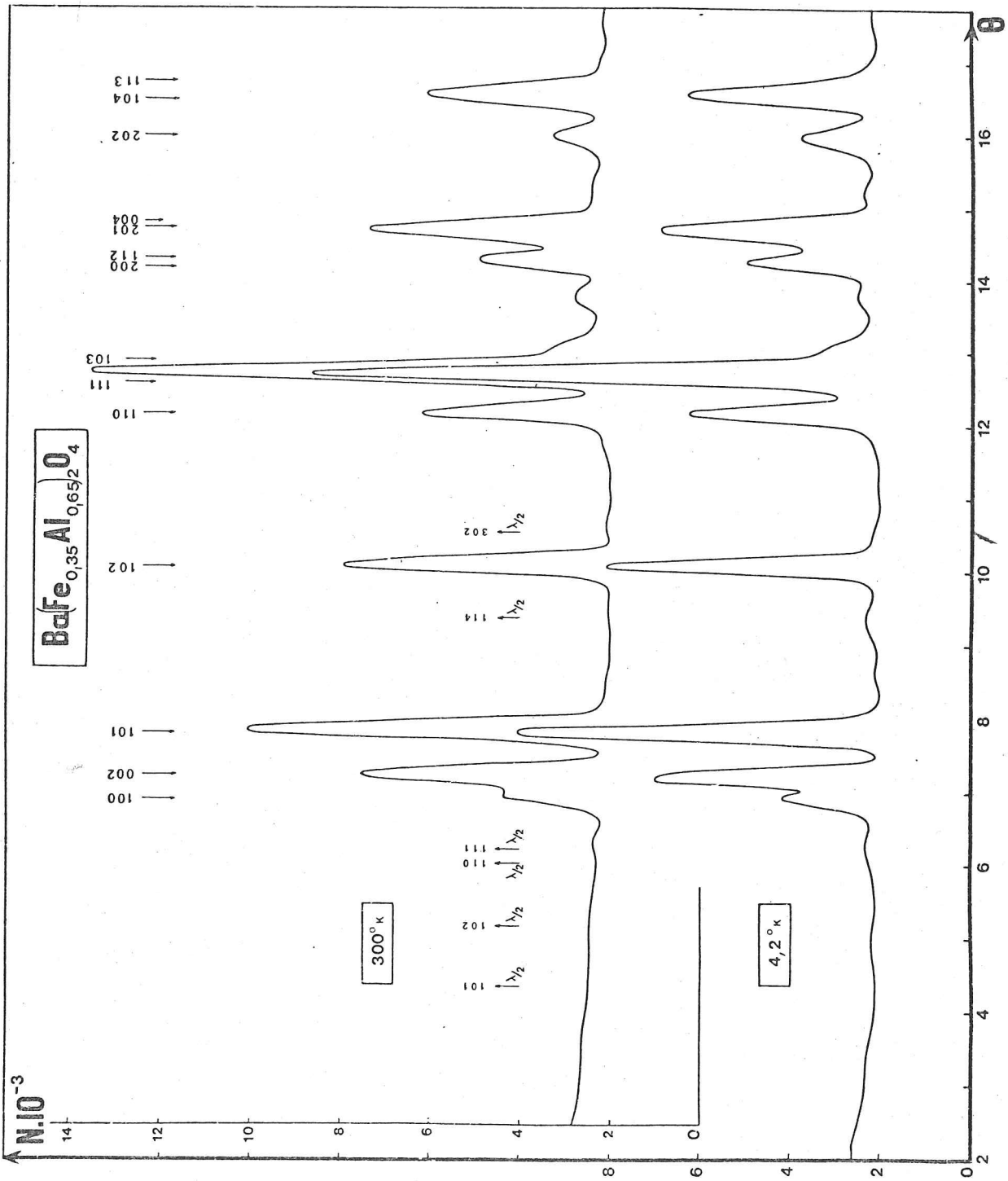


Fig. 26



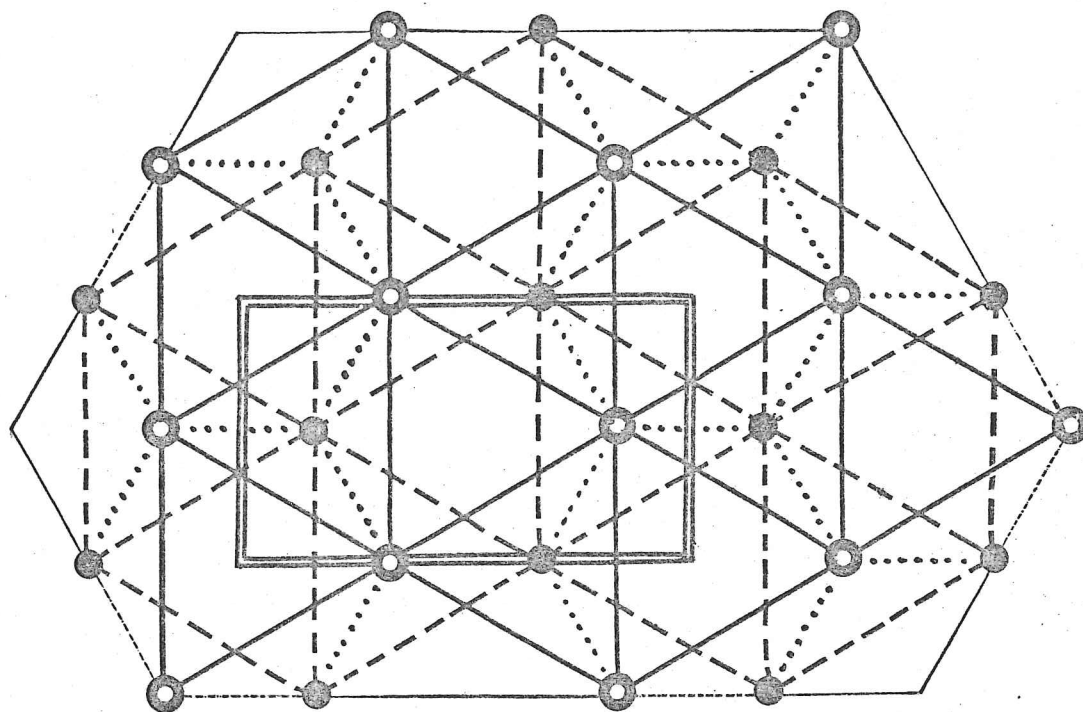




Fig. 28

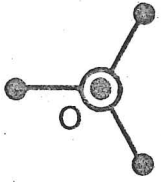
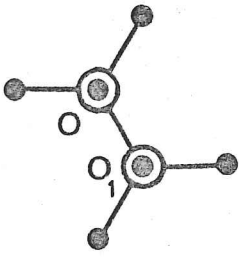
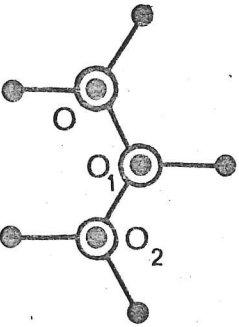
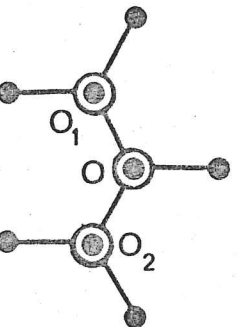
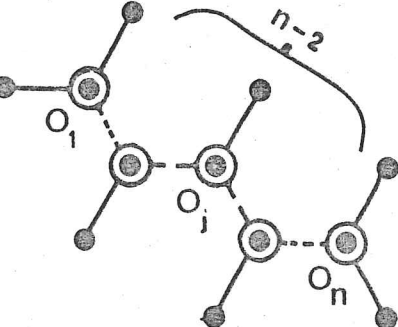
n	i	$A_{ni}$	$m_i$	$P_n(x) = \sum_i A_{ni} x^n (1-x)^{m_i}$
1	1	1		$x(1-x)^4$
2	1	4		$4x^2(1-x)^6$
3	1	12		$(12 + 6)x^3(1-x)^8$
	2	6		
n	i	$A_{ni}$		$A_{ni} x^n (1-x)^{6+2(n-2)}$

Fig.29

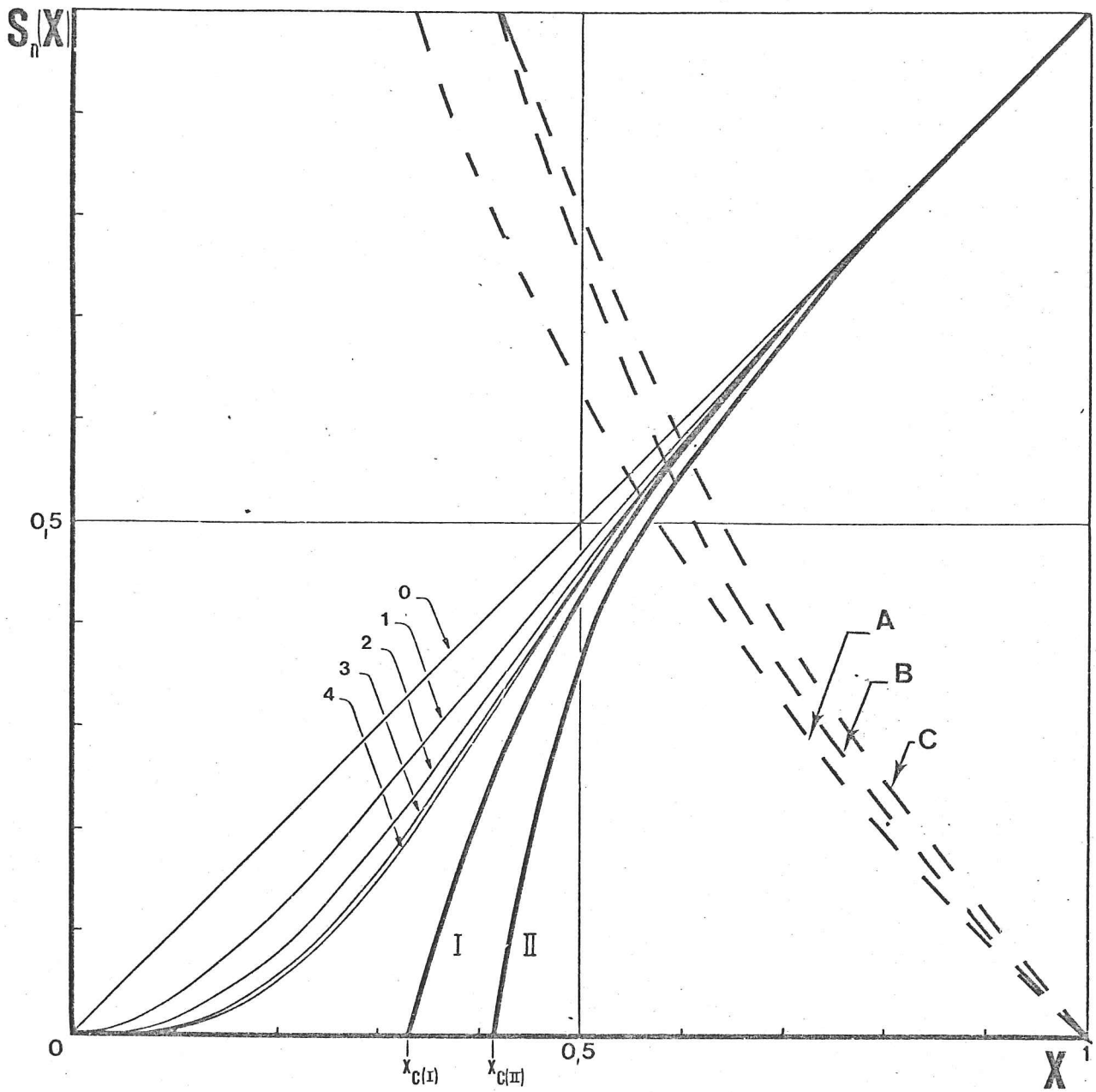


Fig. 30

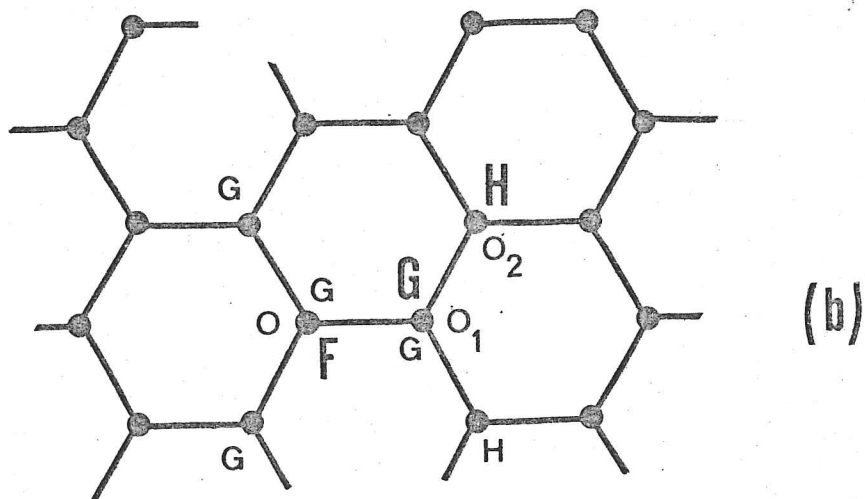
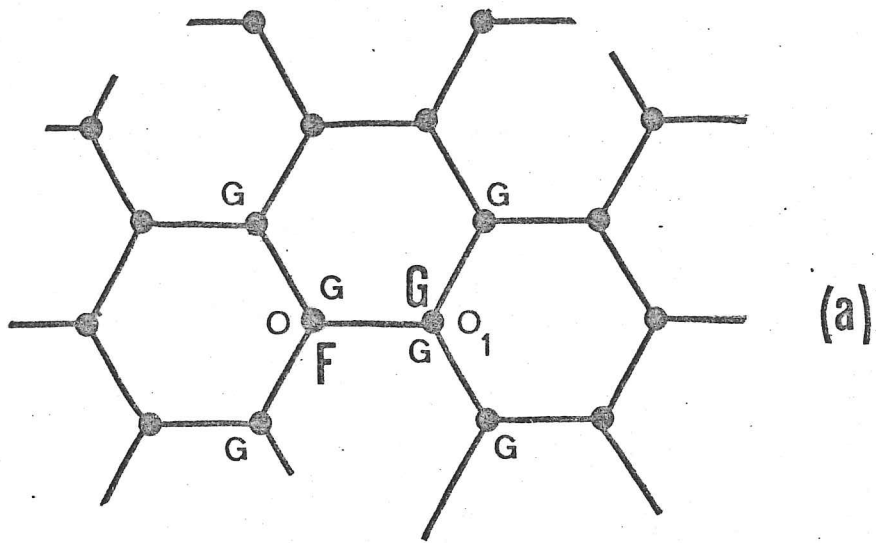


Fig.31

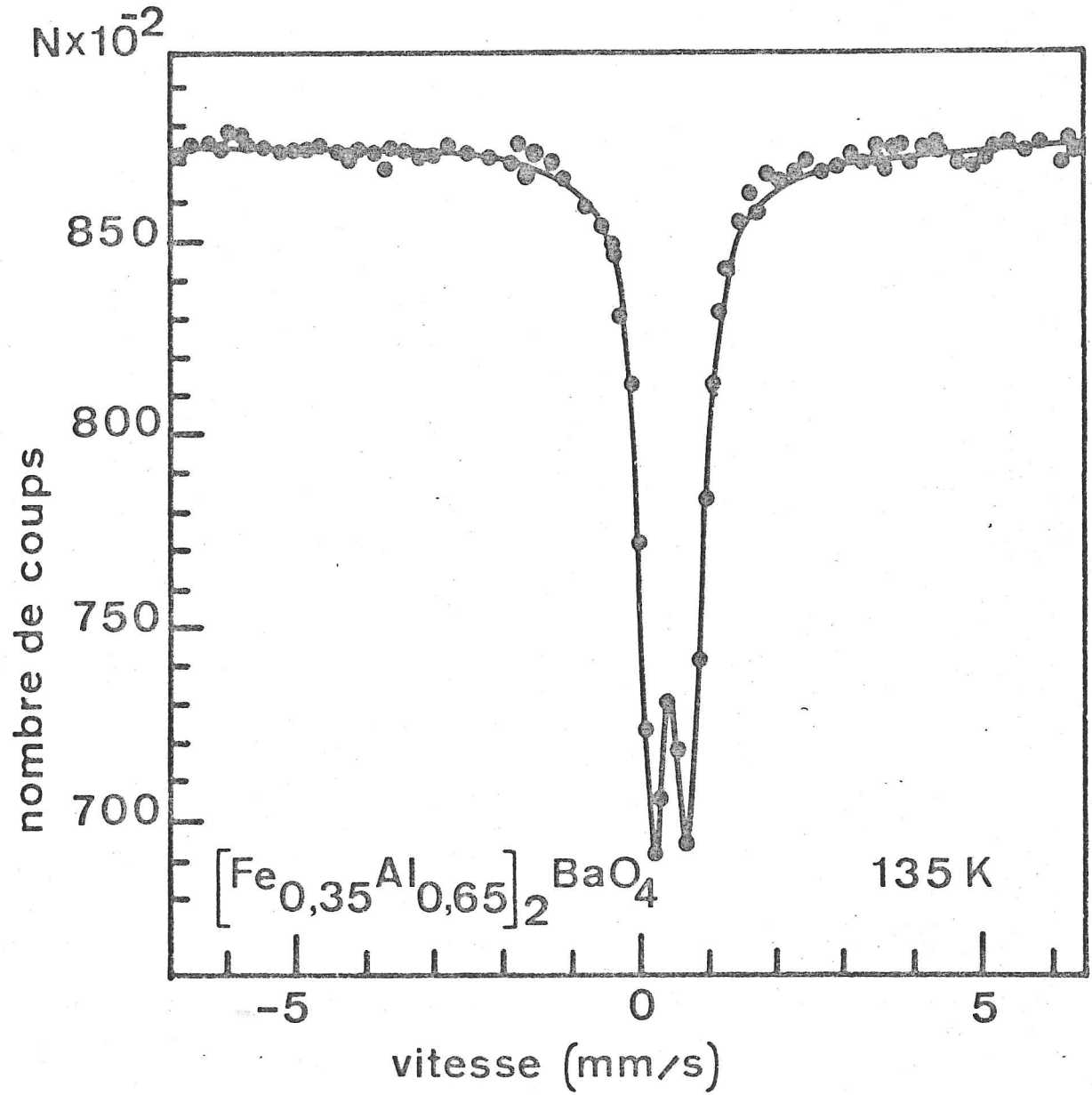
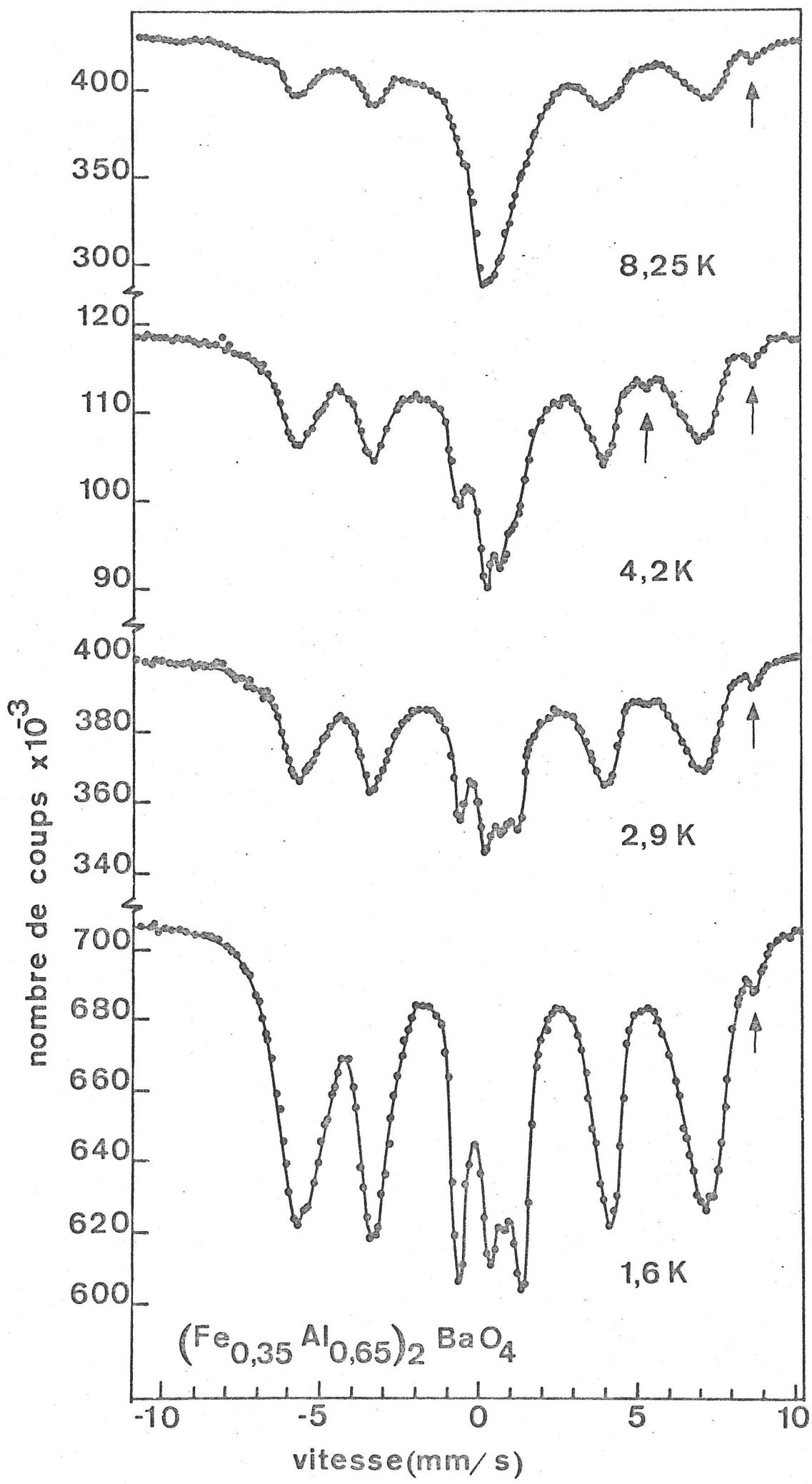


Fig. 32



## C - COMPARAISON AVEC LES AUTRES THEORIES :

### 1) THEORIE THERMODYNAMIQUE.

Sato et al. (93) ont montré, à l'aide de considérations thermodynamiques, qu'au-dessus d'une certaine dilution  $x_c$  des atomes actifs A dans la matrice inerte B, il ne peut apparaître de phénomène d'ordre magnétique à longue distance. La théorie, appliquée au système  $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2O_4$  nous a fourni  $x_c = \frac{1}{3}$

### 2) DISCUSSION

La théorie des amas infinis est purement géométrique. Elle est générale en ce sens qu'elle ne suppose rien sur la nature physique des atomes A et B, comme le montre l'application de la théorie de de Gennes et al (22).

A et B peuvent être tous deux magnétiquement actifs et faire intervenir alors trois types d'intégrales d'échange :  $J(A-B)$  et  $J(B-B)$ . En revanche, la théorie thermodynamique de Sato et al, limitée au cas d'atomes A actifs répartis au hasard dans une matrice B inerte, ne tient compte que d'une seule intégrale d'échange.

Le tableau 12 récapitule les résultats obtenus d'après les différentes théories. Il est significatif que le même résultat ait été trouvé séparément par Domb et al. (94) et Frisch et al. (95), sur la même topologie en ce qui concerne les premiers voisins. Domb et ses collaborateurs ont évalué la concentration critique relative au réseau diamant qui est précisément comparable à notre réseau tétraédrique. Aussi longtemps que les interactions entre premiers voisins sont dominantes, le type de réseau importe peu pourvu que la topologie soit la même.

Dans le cas du système  $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2O_4$ , la distribution statistique des atomes Fe et Al est respectée. Les amas infinis de fer forment un domaine au sein duquel tous les atomes Fe sont couplés à d'autres Fe, chaque atome étant relié à ses proches voisins par un couplage moyen  $J = xJ_{Fe-Fe}$ . Tout se

TABLERAU 12

RECAPITULATION DES VALEURS DE LA CONCENTRATION CRITIQUE  $X_c$   
 TROUVEES PAR LES EXPERIENCES ET D'APRES LES DIFFERENTES THEORIES.

Notre étude					Comparaison avec les	
xpérience	Théories				autres théories	
	össbauer et iffraction eutronique	(thermodynamique) Sato et al (93)		(géométrique) de Gennes et al (22)		(Percolation) Frisch et al (95)
1° app.		2° app.	1° app.	2° app.		
0,40	0,50	0,333	0,333	0,414	0,434	0,425 <sup>(x)</sup>

(x) Résultat relatif au réseau diamant.

passé comme si la fraction  $S(x)$  de la substance était susceptible de s'ordonner, chaque atome étant porteur d'un moment moyen  $xS_{Fe}$ .

## V - TEMPERATURE DE BLOCAGE DES AMAS MAGNETIQUES FINIS (96 a,b)

### A - RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Nous illustrons notre étude par le cas du composé de concentration  $x = 0,35$  :  $Ba(Fe_{0,35}Al_{0,65})_2O_4$ .

Le spectre Mössbauer est caractéristique d'un comportement paramagnétique pour des températures supérieures à  $20^\circ K$  environ (Fig 31). Puis, lorsque la température continue à décroître, il apparaît un embryon de sextuplet dont l'intensité croît aux dépens du doublet. De plus, les positions des six raies restent fixes quelle que soit la température (Fig. 32): le composé a le comportement d'une substance superparamagnétique, c'est-à-dire un comportement de grains fins (23, 24, 97, 98, 99, 100, 101). Les volumes de ces grains seraient définis par l'ordre de l'amas.

La variation du rapport d'intensités  $I_s$  ( $I_s$  = intensité du sextuplet ;  $I_d$  = intensité du doublet), en fonction de la température, est représentée sur la figure 33. Ce rapport est obtenu en planimétrant les surfaces des raies d'absorption ; le fond continu étant supposé horizontal. Ce qui est une approximation (il est en effet légèrement parabolique du fait de la géométrie du mouvement de la source). L'allure de la courbe montre que  $\frac{I_s}{I_d}$  semble varier d'une manière continue quand la température décroît jusqu'à  $3^\circ K$  et, ensuite, par sauts successifs au-dessous de cette température.

### B - INTERPRETATION

Pour interpréter ce phénomène, nous devons supposer que les amas finis de rang  $n$  se "bloquent", au sens de Néel (23) successivement selon leur dimension (figure 32 bis). Aussi, dans l'hypothèse où l'intensité des spectres est proportionnelle au nombre d'atomes correspondants, peut-on évaluer le rapport théorique  $\frac{I_s}{I_d}$ .



En effet, si  $\Theta_i$  est la température de "blocage" des amas d'ordre  $i$ , à une température  $T$  légèrement supérieure à  $\Theta_i$ , tous les amas d'ordre inférieur ou égal à  $i$  apparaîtront magnétiquement débloqués et le rapport d'intensités sera :

$$r = \frac{N (1 - P_0 - \sum_{n=1}^i P_n(x))}{N \sum_{n=1}^i P_n(x)}$$

où  $N$ , le nombre total d'atomes de fer, s'élimine. Rappelons que

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n(x) = 1$$

Les polynômes déterminés dans le paragraphe IV donnent les valeurs théoriques suivantes du rapport  $\frac{I_s}{I_d}$  (tableau 13) (pour  $x = 0,35$ , cf figure 26 bis, point A)

Nous essaierons de déterminer les températures de blocage des amas, en comparant les valeurs théoriques et expérimentales du rapport  $\frac{I_s}{I_d}$ .

Entre  $1,35^\circ \text{K}$  et  $2,5^\circ \text{K}$ , la valeur expérimentale du rapport reste sensiblement voisine de cinq qui, compte tenu des incertitudes de mesure, est très compatible avec la valeur théorique 4,6 du tableau 13. Nous en déduisons que, dans cette gamme de température, tous les amas d'ordre supérieure à l'unité sont "bloqués". La température de blocage des amas d'ordre deux semble être de  $2,5^\circ \text{K}$ .

Entre  $2,5^\circ \text{K}$  et  $3^\circ \text{K}$ , on retrouve un autre palier du rapport  $\frac{I_s}{I_d}$  égal à 3,3 : la température de blocage des amas d'ordre trois semblerait être de  $3^\circ \text{K}$ .

Au-delà de  $3^\circ \text{K}$ , les valeurs théoriques du rapport se resserrent, ce qui expliquerait l'allure continue de la courbe expérimentale.

ORDRE DES AMAS NON BLOQUES	1	1 à 2	1 à 3	1 à 4	1 à 5
$r_{cal} = \left(\frac{I_s}{I_d}\right)_{cal}$	4,6	2,51	1,82	1,65	1,61
$r_{exp} = \left(\frac{I_s}{I_d}\right)_{exp}$	5	3,3			
$\alpha_{(Al)} = \frac{r_{exp}}{r_{cal}}$	1,1	1,3			
$T_{B(Al)} (0^\circ K)$	2,5	3			

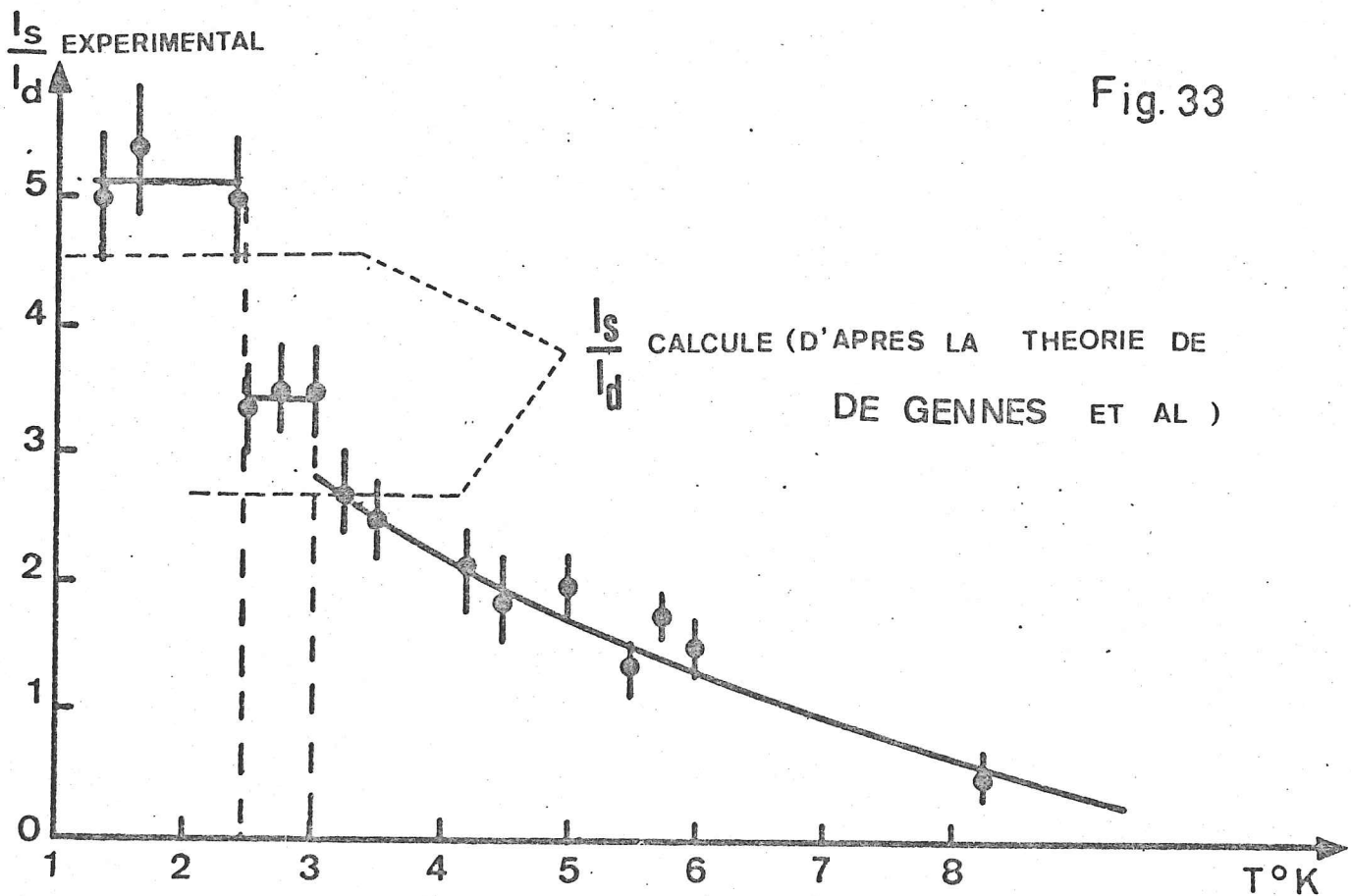
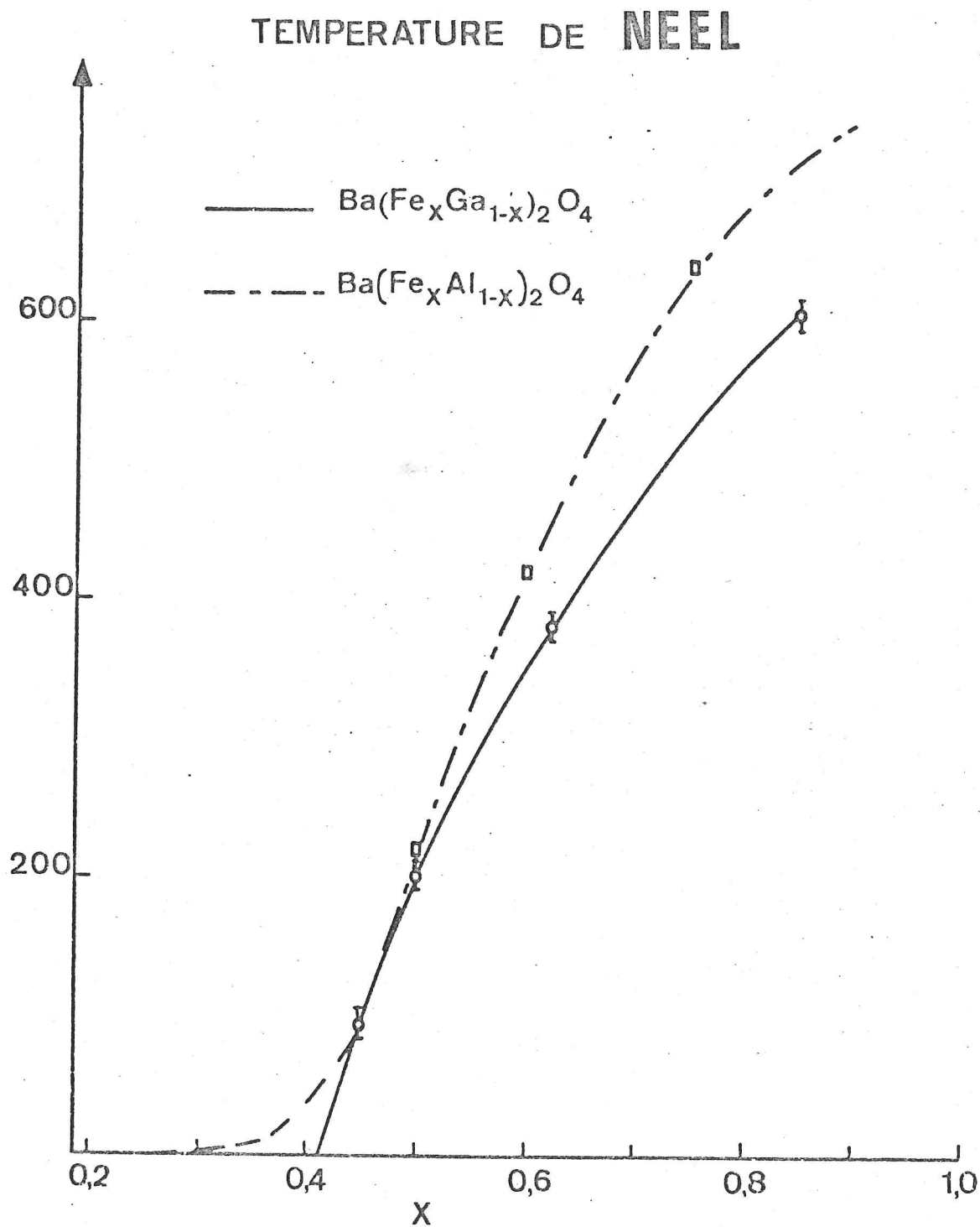


Fig. 34



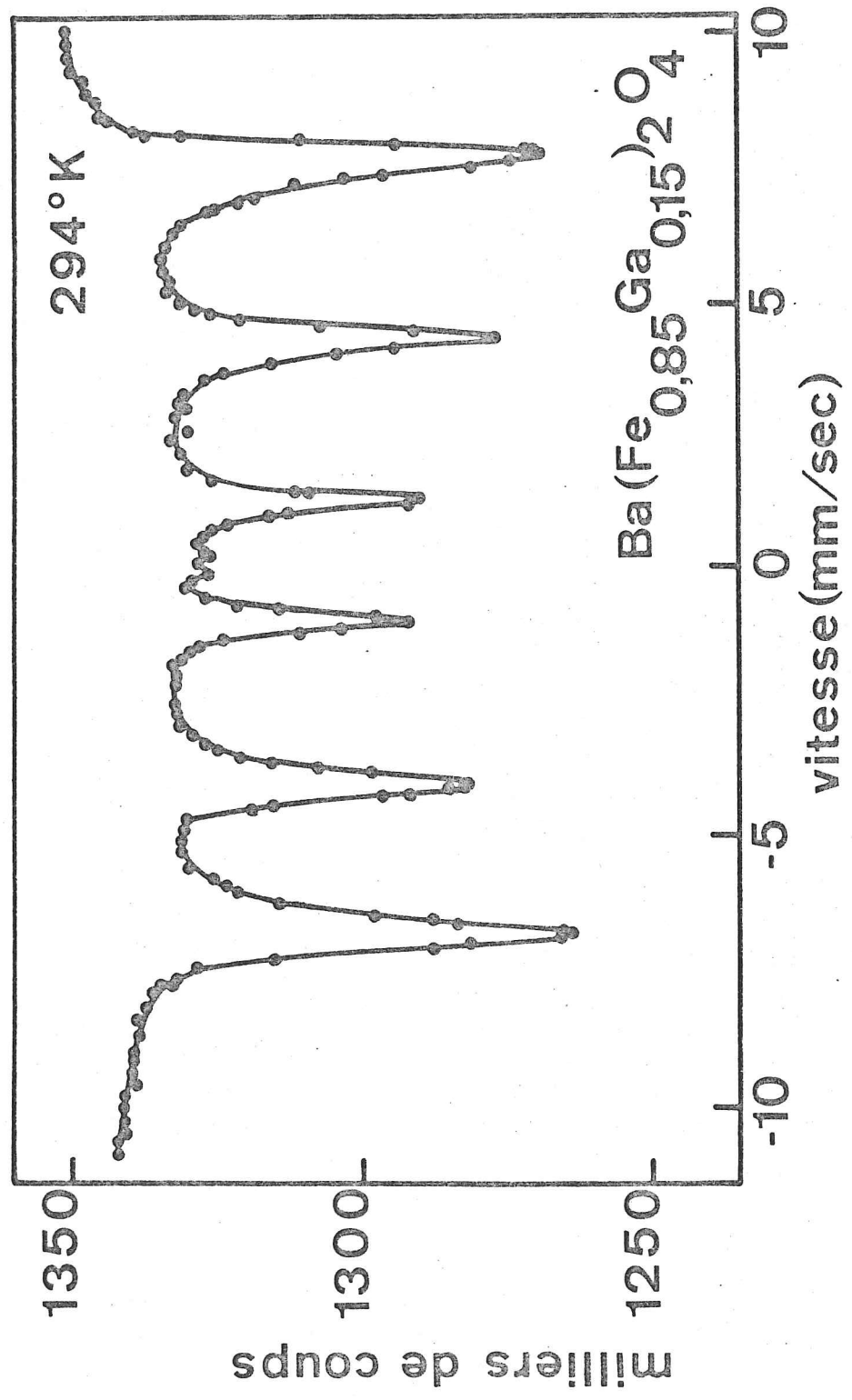


Fig. 36

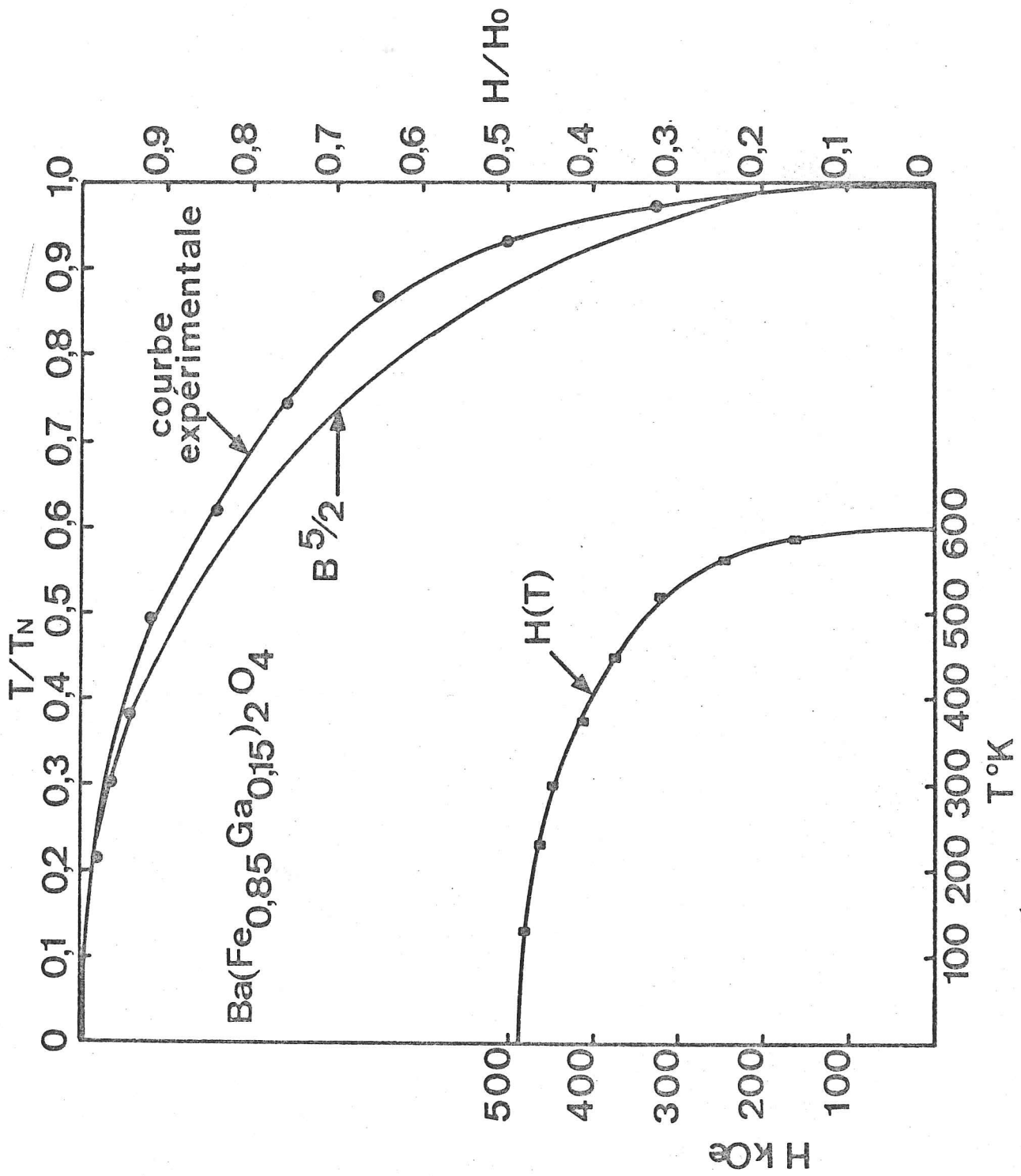
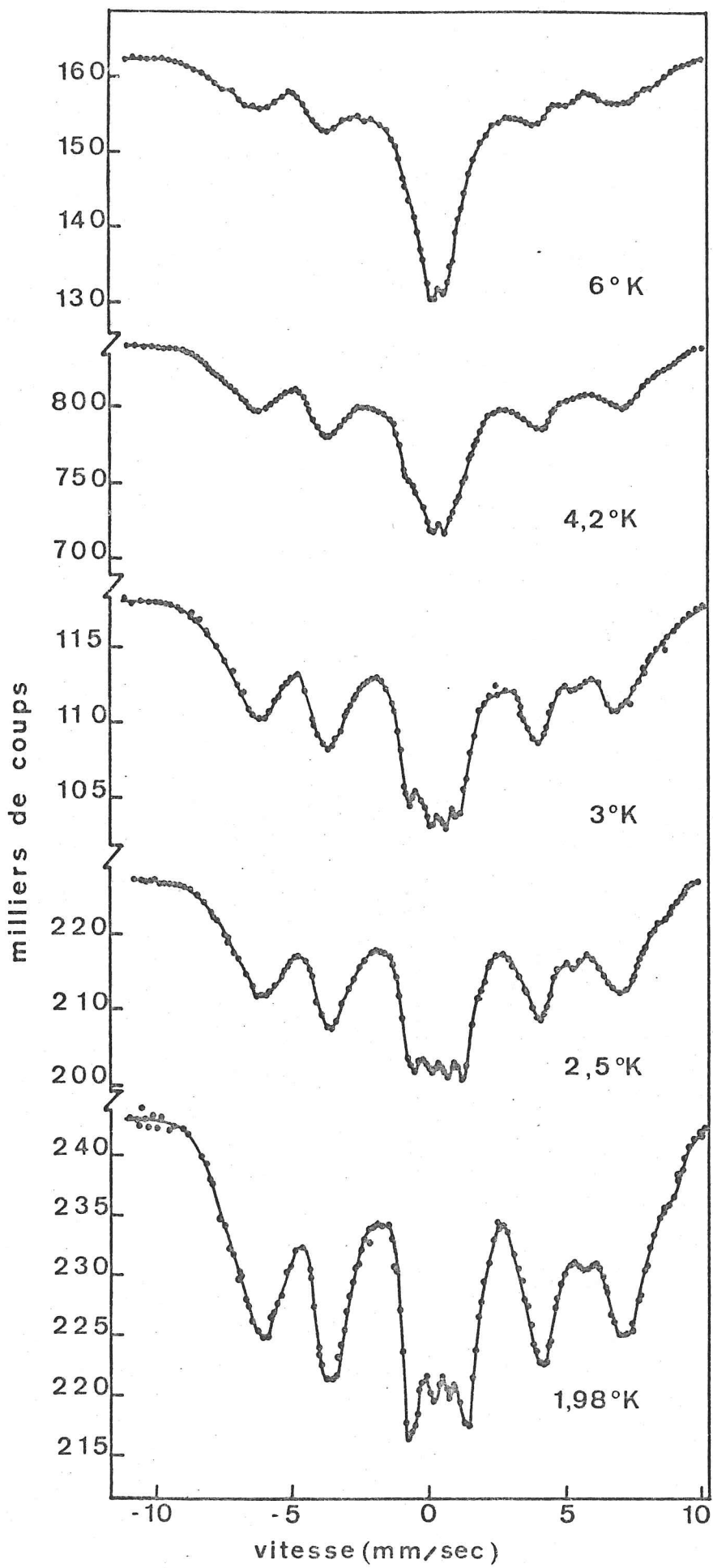


Fig. 37



ORDRE DES AMAS NON BLOQUES	1	1 à 2	1 à 3	1 à 4	1 à 5
$r_{cal} = \left(\frac{l_s}{l_d}\right)_{cal}$	4,6	2,51	1,82	1,65	1,61
$r_{exp} = \left(\frac{l_s}{l_d}\right)_{exp}$	5	3,3			
$\alpha_{(Al)} = \frac{r_{exp}}{r_{cal}}$	1,1	1,3			
$T_{B(Al)} (^{\circ}K)$		2,5	3		
$\alpha_{(Ga)}$	(1,1)	1,4			
$T_{B(Ga)} (^{\circ}K)$	$\simeq 1$	2			



Fig. 38

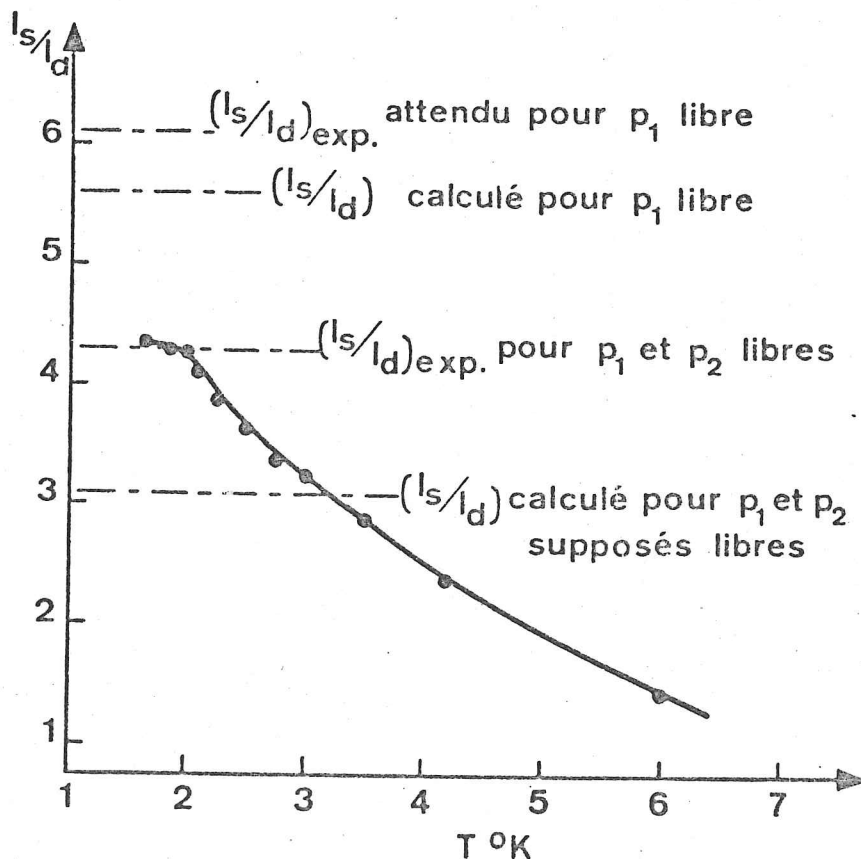
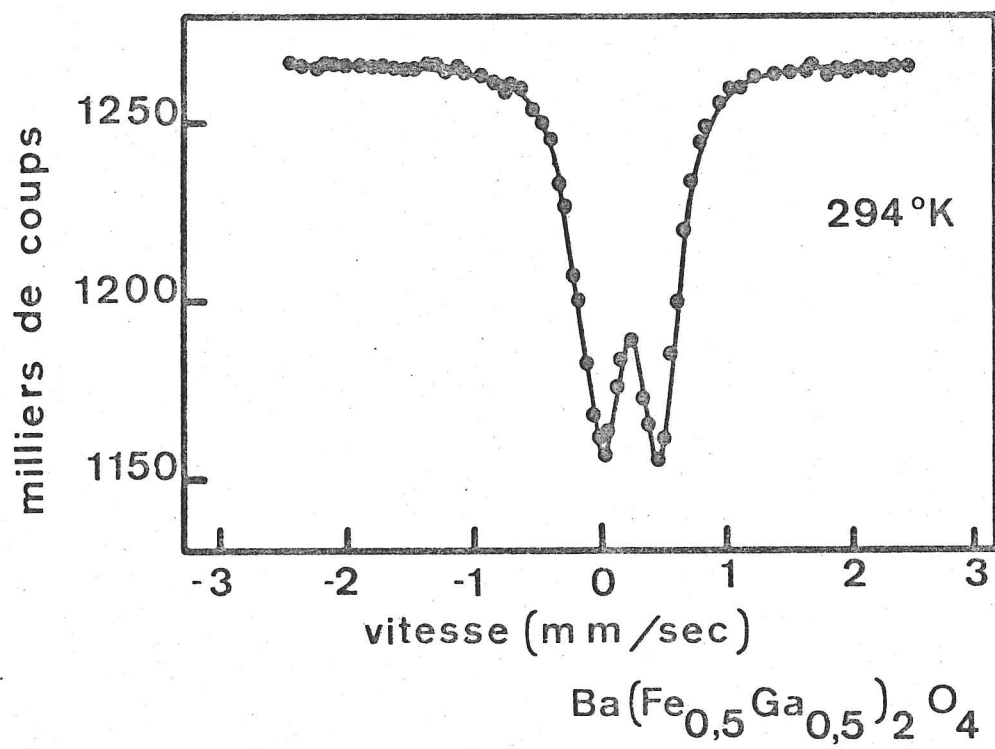


Fig. 39





DISCUSSION :

$$\text{Posons } \alpha = \frac{\frac{-I_3}{T_d \text{ exp}}}{\frac{-I_3}{T_d \text{ cal}}} \quad (\text{théoriquement } \alpha = 1)$$

Or, nous constatons que :

1°)  $\alpha > 1$  : Les valeurs expérimentales sont supérieures aux valeurs théoriques. Deux raisons pourraient motiver cette différence :

- d'une part, l'éventualité d'une erreur systématique dans la détermination pratique du rapport (due, en particulier, à la mauvaise définition du fond continu ),

- d'autre part, l'existence possible d'un faible couplage entre seconds voisins, ce qui augmenterait le nombre d'atomes bloqués. Ce couplage serait, néanmoins, insuffisant pour que deux amas puissent se souder par l'intermédiaire d'un second voisin commun. En effet, s'il en était ainsi, la concentration critique serait modifiée car il faudrait tenir compte, en la calculant, des premiers et seconds voisins.

2°)  $\alpha_{(1 \text{ à } 2)} > \alpha_{(1)}$  : En effet, un amas d'ordre impair (3, par exemple), crée en son voisinage un champ magnétique oscillant qui relaxe à la même fréquence que l'amas. Ce champ peut entraîner dans son mouvement de relaxation, le moment d'un atome ou les moments d'une paire d'atomes (amas d'ordre 2) seconds voisins de l'amas considéré, ce qui explique l'augmentation du nombre d'atomes bloqués.

C - ANISOTROPIE MAGNETO-CRISTALLINE ET DISCUSSION

Le temps de relaxation d'un amas est lié pour une température donnée, à son énergie d'anisotropie magnéto-cristalline par une relation identique à celle donnée par Néel dans sa théorie des grains fins antiferromagnétiques (cf. II,)

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp \frac{KV}{kT}$$

Ici,  $\gamma$  est de l'ordre  $10^9 \text{ sec}^{-1}$

V volume de la particule (volume effectif de l'amas, soit  $\frac{n}{N}$ ,  
 $n$  = ordre de l'amas,  $N$  = nombre d'atomes de fer par unité de  
 volume).

Il y aura blocage au sens de l'effet Mössbauer dès que le temps de relaxation de l'amas devient supérieur au temps de précession de Larmor nucléaire (qui est de l'ordre  $10^{-8} \text{ sec.}$  pour le noyau de fer). Dans ces conditions,

$$\exp \frac{KV}{kT_B} = 10$$

En admettant les valeurs expérimentales des températures de blocage trouvées plus haut, nous en déduisons :

$$\begin{aligned} K(2,5) &= 2,6 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3 \\ K(3\text{ K}) &= 2,2 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3 \end{aligned}$$

C'est un ordre de grandeur raisonnable pour une énergie d'anisotropie (quelques unités de  $10^5$  ou  $10^6 \text{ ergs/cm}^3$ ).

Nous citerons, par exemple, les valeurs trouvées dans le cas de l'hexa-ferrite de baryum  $\text{Ba Fe}_{12} \text{O}_{19}$  :  $3,3 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3$  (à  $300^\circ\text{K}$ ) et de la magnéto-plombite  $\text{Pb Fe}_{12} \text{O}_{19}$  :  $2,2 \cdot 10^6 \text{ ergs/cm}^3$  (à  $300 \text{ K}$ ) (102) (103) (104).

Si cette énergie d'anisotropie était d'origine dipolaire, cet ordre de grandeur devrait être  $10^3$  fois plus petit et augmenter avec  $n$ . Elle a donc certainement pour origine le champ cristallin, ce qui explique que tous les spins s'ordonnent parallèlement ou antiparallèlement à une direction bien définie.

Ainsi, l'élargissement des raies observées ne peut être dû à une répartition statistique des moments par rapport à la direction principale du gradient de champ électrique (axe  $\bar{c}$ ), mais, comme nous l'avons signalé (paragraphe II) s'explique plutôt par l'occupation statistique des sites par les premiers voisins du fer : le champ interne auquel est soumis le noyau Mössbauer varie avec son voisinage. Dans le cas particulier de  $\text{Ba}(\text{Fe}_x \text{Al}_{1-x})_2 \text{O}_4$  ; on peut avoir quatre champs internes différents (dans l'hypothèse d'interactions entre

premiers voisins) correspondant aux quatre premiers voisins. Les résultats expérimentaux montrent que trois de ces champs sont trop peu différents pour que l'on puisse séparer leur contribution respective, mais le quatrième, légèrement supérieur aux précédents, est certainement dû à un faible pourcentage d'atomes de fer. Il est logique de penser que ce champ est relatif aux atomes de fer possédant quatre premiers voisins de même espèce. En effet, dans une telle configuration (illustrée, par exemple, par la figure 12 : un spin entouré de quatre voisins porteurs de moments antiparallèles (82) le champ interne est certainement le plus intense.

Un simple calcul (figure 25 bis) de probabilité montre que 1,5% seulement des atomes de fer ont un tel voisinage. Ceci explique la faible intensité du spectre observé (on l'observe cependant car la raie la plus intense du sextuplet se trouve dans la partie extrême du fond continu. (Cf. figure 32).

Remarque : Des résultats obtenus sur d'autres concentrations, en particulier, pour  $x = 0,25$  sont similaires de sorte que notre interprétation se trouve bien justifiée.

VI - RESULTATS RELATIFS à  $Ba (Fe_x Ga_{1-x})_2 O_4$  (105a)

Une étude parallèle indique que  $Ba (Fe_x Ga_{1-x})_2 O_4$  a un comportement identique à celui de  $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2 O_4$ .

La figure 34 montre que les deux courbes  $T_{N(Ga)}(x)$  et  $T_{N(Al)}(x)$  obtenue pour<sup>2</sup> solutions solides  $Ba (Fe_x Ga_{1-x})_2 O_4$  et  $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2 O_4$  convergent vers la même concentration critique. On remarquera que :

- d'une part,  $T_{N(Al)} > T_{N(Ga)}$  pour une concentration donnée. Ce résultat est logique puisque les distances interatomiques sont supérieures dans le cas du gallium (rayon ionique du  $Ga^{3+}$  supérieur au rayon ionique de  $Al^{3+}$ ).

- d'autre part,  $\frac{T_{N(Al)}}{T_{N(Ga)}} = 1,2^{(*)}$ , quel que soit  $x$ . Les deux courbes se déduisent donc l'une de l'autre par affinité orthogonale.

(\*) Ce résultat pourrait s'expliquer qualitativement par le rapport des intégrales d'échange  $E - 2JS_i S_j = 3 k T_N$  soit  $\frac{T_{N(Al)}}{T_{N(Ga)}} = \frac{J_{Al}}{J_{Ga}} = 1,2$

- Pour les concentrations  $x > 0,6$ , pratiquement tous les atomes de fer sont engagés dans les amas infinis (Figure 29). Dans cette intervalle de concentrations et pour  $T < 0,9 T_N$ , les spectres sont bien résolus et présentent une structure hyperfine dont on déduit le champ interne moyen. Les figures 35 et 36 présentent les résultats obtenus pour  $x = 0,85$  ainsi que la position des points expérimentaux par rapport à la courbe de Brillouin pour un spin. Remarquons cependant que, même pour les fortes concentrations  $x$ , la probabilité pour un atome de se trouver engagé dans les amas finis d'ordre peu élevé n'est pas nulle, ce qui explique la présence du doublet central. Au voisinage de la transition ( $0,9 T_N < T < T_N$ ), les spectres deviennent plus flous et les raies s'élargissent du fait de l'évolution différente des champs internes en fonction de la température (91, 118, 119, 96).

- Pour les concentrations  $x < x_c$  - nous avons étudié plus particulièrement la concentration  $x = 0,375$  - le composé a un comportement caractéristique des grains antiferromagnétiques. Ce phénomène a déjà été signalé dans  $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2 O_4$ . Comme nous l'avons expliqué (paragraphe V), en étudiant la variation relative  $\frac{I_s}{I_d}$  ( $I_s$  = intensité du sextuplet,  $I_d$  = intensité du doublet) en fonction de la concentration  $x$ , nous avons pu mettre en évidence les températures de blocage des amas d'ordre 2 et 3. Le rapport  $\frac{I_s}{I_d}$  varie de façon continue jusqu'à 2°K et présente alors un début de palier qui pourrait traduire la différence des températures de blocage des paires et des amas d'ordre 3 (figure 38) qui est donc d'environ 2°K.

Dans ces conditions on pourrait prévoir la température de blocage des amas d'ordre 2. En effet, nous avons trouvé dans le cas de l'aluminium (tableau 13 Bis).

$$\begin{aligned} \alpha_{(1,2)}(Al) &= 1,3 \text{ pour les amas d'ordre 1 et 2 libres} \\ \alpha_{(1)}(Al) &= 1,1 \text{ pour les amas d'ordre libre.} \end{aligned}$$

La figure 38 donne, dans le cas du gallium :

$$\alpha_{(1,2)}(Ga) = \frac{4,3}{3,1} = 1,4 \neq \alpha_{(1,2)}(Al)$$

Cette relation nous suggère d'admettre également que

$$\alpha_1(Ga) = \alpha_1(Al) = 1,10$$

(autrement dit, en admettant le même processus de blocage pour les deux solutions solides), ce qui nous permet de déduire :

$$\left(\frac{I_s}{I_d}\right)_{\text{exp}} = 1,10 \left(\frac{I_s}{I_d}\right)_{\text{Cal}} = 6,1$$

En d'autres termes, à plus basses températures vers 1°K, on peut s'attendre à un nouveau palier correspondant au blocage des amas d'ordre 2.

La différence entre les températures de blocage des amas mais appartenant aux composés  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  et  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$  est essentiellement due aux distances interatomiques.

- Dans l'intervalle de concentrations intermédiaires ( $0,4 < x < 0,6$ )

Le comportement de  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$  est analogue à celui de  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  et nous nous sommes limités seulement à la détermination de leur température de transition magnétique (figure 39).

Remarque :

Après la rédaction de notre mémoire, nous avons eu connaissance d'une étude due à I.M.D. COEY(120) et dont les conclusions confirment bien nos résultats.

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE IV

FIGURE 21 : Variation de la température de transition magnétique  $T$  en fonction de  $x$ . La zone hachurée correspond à un semblant d'ordre magnétique dû à la relaxation lente d'amas finis d'ordre élevé.

FIGURE 22 : Spectre Mössbauer de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{0,75})_2\text{O}_4$  à  $152^\circ\text{K}$ , montrant le doublet d'interaction quadrupolaire  $\varepsilon$  et le déplacement isomère  $\delta$  ;  $N$  = nombre de coups.

FIGURE 23 : Spectre Mössbauer de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$  à la température ambiante ( $294^\circ\text{K}$ ). Ce même doublet d'interaction quadrupolaire a été observé pour les autres valeurs de  $x$  dans  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x})_2\text{O}_4$ .

FIGURE 24 : Spectre Mössbauer de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,5}\text{Al}_{0,5})_2\text{O}_4$  à  $90^\circ\text{K}$  faisant apparaître l'élargissement et le dédoublement des raies.

FIGURE 25 : Spectres Mössbauer de  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,75}\text{Al}_{0,25})_2\text{O}_4$  à  $294^\circ\text{K}$  et à  $117^\circ\text{K}$  : Superposition de deux spectres de six raies et d'un doublet quadrupolaire.

FIGURE 25 bis : Occupation statistique des sites d'après la loi binomiale.

FIGURE 26 : Diagrammes de diffraction neutronique à la température ambiante ( $300^\circ\text{K}$ ) et à la température de l'hélium ( $4,2^\circ\text{K}$ ) ; en ordonnées : intensités ;  $N$  = nombre de coups ; en abscisses : angle de Bragg intervalle angulaire  $\Delta\theta = 3'$ , cryostat en vanadium ;  $\lambda = 1,11 \text{ \AA}$ .

FIGURE 26 bis : Variation des polynômes  $P_n(x)$  en fonction de  $x$ .

LEGENDES DES FIGURES, CHAPITRE IV (SUITE)

FIGURE 27 : Projection, selon  $\bar{c}$ , de la structure tétraédrique formée de Fe et Al, composée de deux assemblages de tétraèdres représentés, l'un en trait continu, l'autre en trait discontinu.

Cercles pleins : atomes de cotes  $\bar{u}, \frac{1}{2} + u,$

Cercles vides : atomes de cotes  $\bar{u}, \frac{1}{2} - u,$

Le rectangle délimité en double trait correspond à la maille orthohexagonale (détailée sur la figure 2).

FIGURE 28 : Recherche des polynômes.

Un amas de rang  $n$  peut avoir plusieurs formes géométriques, que nous repérons par l'indice  $i$ . A partir d'un atome origine, on peut former  $\Lambda_{ni}$  amas de rang  $n$ , de forme  $i$  et entouré de  $m_i$  atomes de l'autre sorte.

Pour la clarté du dessin, les atomes formant un amas sont représentés par les cercles vides.

$n = 2$  : Un amas de rang 1 donne 4 amas de rang 2 ;

$n = 3$  :  $i = 1$  : Un amas de rang 2 donne 3 amas de rang 3 ;

$i = 2$  : chaque amas de ce type correspond à une combinaison de deux amas de rang 2 : il y en a  $C_4^2 = 6$ .

On notera que deux atomes d'un amas d'ordre 3 ne peuvent avoir le même voisin, d'où  $m = 7$ .

Amas de rang  $n$  : Au cas où  $n$  est assez petit pour qu'il n'y ait pas de chevauchement de l'adhérence, il existe 3 voisins de chaque extrémité (d'une chaîne non fermée) et 2 voisins de chacun de  $(n-2)$  autres atomes.

FIGURE 29 : Probabilité  $S(x)$  d'amas infinis dans une structure tétraédrique.

Les courbes I et II sont construites respectivement à partir de la première et de la deuxième approximation.

La courbe A	représente	$G(x)$	(1ère approximation)
" B	"	$G(x)$	(2ème approximation)
" C	"	$H(x)$	( " )

LEGENDES DES FIGURES, CHAPITRE IV (SUITE)

FIGURE 30 : Génération des amas par itération.

FIGURE 31 : Spectre Mössbauer paramagnétique de Ba  $(\text{Fe}_{0,35}\text{Al}_{0,65})_2\text{O}_4$  à 135°K.  
Les autres spectres ne sont pas essentiellement différents de celui-ci jusqu'à 20°K.

FIGURE 32 : Evolution des spectres Mössbauer en fonction de la température (quelques spectres caractéristiques).  
Les flèches  $\uparrow$  repèrent les raies du sextuplet dû aux atomes de fer entourés de 4 voisins porteurs de moments antiparallèles.

FIGURE 33 : Variations du rapport  $\frac{I_s}{I_d}$  en fonction de la température. ( $x = 0,35$ )  
(Les valeurs calculées ont été obtenues d'après la figure 26bis (point A)).

FIGURE 34 : Variations de  $T_N$  en fonction de la concentration  $x$   
Les deux ombres se déduisent l'une de l'autre par une affinité orthogonale.

FIGURE 35 : Spectres Mössbauer de Ba  $(\text{Fe}_{0,85}\text{Ga}_{0,15})_2\text{O}_4$  à 294°K.

FIGURE 36 : Points expérimentaux et courbe de Brillouin pour un spin électronique 5/2. (pour  $x = 0,85$ )

FIGURE 37 : Evolution des spectres en fonction de la température pour  $x = 0,375$ .

FIGURE 38 : Variations du rapport  $\frac{I_s}{I_d}$  en fonction de la température pour  $x = 0,375$   
( $p_n$  = amas d'ordre  $n$ ). Les valeurs calculées ont été obtenues d'après la figure 26 bis (point B).

FIGURE 39 : Couplage quadrupolaire de Ba  $(\text{Fe}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})_2\text{O}_4$



*- TROISIEME PARTIE -*

---

*LES METAFERRATES IV DE BARYUM  $Ba Fe O_{3-x}$  :*

*LE FER TETRAVALENT A L'ETAT SOLIDE*

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

### LA NON - STOECHEIOMETRIE ET LE FER IV

Nous avons indiqué dans l'introduction générale de nombreux travaux concernant la non-stoechiométrie du métaferrate IV de Baryum  $Ba Fe O_{3-x}$ . Les résultats contradictoires obtenus au cours de ces travaux ont incité AUBRY, GLEITZLER et ZANNE (106, 107) à effectuer une étude plus approfondie de ce composé en déterminant les phases obtenues en fonction de la non-stoechiométrie et des conditions expérimentales puis en examinant les variations des propriétés physiques (conductivité, pouvoir thermoélectrique, énergie d'activation), en fonction également de la non-stoechiométrie et de la température.

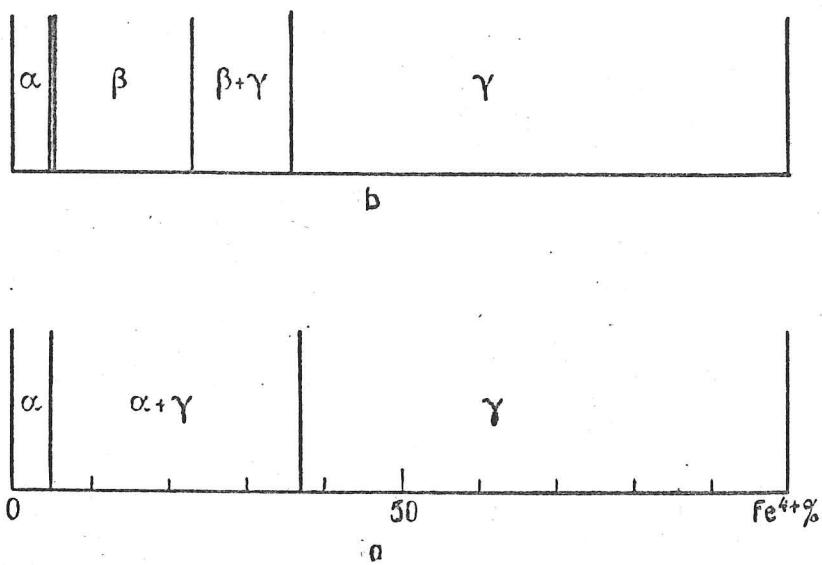
Différentes méthodes ont été utilisées par le passé. SCHOLDER (108, 109) décomposait  $Ba Fe O_4$  ou oxydait des mélanges  $Fe_2 O_3 + 2 Ba CO_3$  ;  $Fe_2 O_3 + 2 BaO$  ;  $Ba Fe_2 O_4 + BaO$ . Les auteurs suivants (VAN HOOK (110) MAC CHESNEY, MERI (111) ne reprisent que l'oxydation à la pression atmosphérique ou sous forte pression d'oxygène du mélange  $Fe_2 O_3 + 2 Ba CO_3$  préalablement calciné à  $1300^\circ C$ . Afin de réaliser un mélange aussi intime et réactif que possible, ZANNE et al ont calciné à  $300^\circ$  le résidu de l'évaporation d'une solution de formiate de fer et de baryum avec un rapport  $Ba/Fe = 1$ . Puis, après homogénéisation par broyage, ils ont effectué une nouvelle calcination à  $1200^\circ C$ .

La teneur en Fe IV est déterminée par attaque chlorhydrique et dosage du chlore ainsi formé. Les pourcentages les plus élevés ont été obtenus en travaillant sous 100 atm d'oxygène à  $900^\circ C$ . On obtient ainsi environ 85 % de Fe IV, ce qui est voisin des 90 % obtenus par MAC CHESNEY. Sous 1 atm d'oxygène, on observe une dissociation importante à  $950^\circ C$ .

Les compositions désirées ont été obtenues en travaillant sous pressions partielles d'oxygène réalisées de deux manières : soit sous pression variable d'oxygène pur (méthode statique), soit sous courant gazeux de  $O_2 - N_2$  (méthode dynamique).

En fonction de la concentration en Fe <sup>IV</sup>, le diagramme stable est donné par la figure 40 a :

Fig. 40



$0 < \text{Fe}^{+IV} \% < 5\%$  structure de  $\text{Ba}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$  (phase  $\alpha$ ), ce qui supposerait une faible quantité d'oxygène interstitiel.

$5 \% < \text{Fe}^{+IV} < 37 \%$  domaine biphasé composé de la phase  $\alpha$  et de la phase  $\gamma$ .

$37 \% < \text{Fe}^{+IV}$  domaine monophasé composé de la phase hexagonale  $\gamma$

L'allure du diagramme métastable est modifié selon les conditions expérimentales (figure 40 b).

$0 < \text{Fe}^{+IV} < 5 \%$  phase  $\alpha$

$5 \% < \text{Fe}^{+IV} < 25 \%$  phase  $\beta$

$25 \% < \text{Fe}^{+IV} < 35 \%$  domaine biphasé :  $\alpha$  et  $\beta$

$37 \% < \text{Fe}^{+IV}$  phase  $\gamma$

L'étude radiocristallographique a permis d'identifier ces différentes phases :

- la phase  $\alpha$  :  $0,475 < x < 0,5$ , formée à  $900^\circ\text{C}$ . Sa structure est orthorhombique. Elle est écrite sous la forme  $\text{Ba}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$  ( $0 < y < 0,05$ ), pour mieux rappeler le ferrite bicalcique  $\text{Ca}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$  dont il est isomorphe.

- la phase  $\gamma$  :  $0,08 < x < 0,31$ , formée à  $900^\circ\text{C}$ . Sa structure également non stoechiométrique à lacunes d'oxygène, selon BRISI et BURDESE (117), est hexagonale de type  $\text{Ba Ti O}_3$  à haute température.

- la phase  $\beta$  :  $0,375 < x < 0,475$ , métastable, formée en présence des traces de vapeurs d'eau. Sa composition est intermédiaire entre  $\alpha$  et  $\gamma$ .

- la phase  $\delta$  :  $0,10 < x < 0,25$ , formée en dessous de  $700^\circ\text{C}$ , sous pression d'oxygène. Sa structure est hexagonale et caractérisée par une succession de plan  $\text{Ba} - \text{O}$ , perpendiculaires à l'axe  $\vec{c}$ .

Dans cette partie, nous étudions les propriétés magnétiques de ces composés par diffraction neutronique et mesures magnétiques.

C H A P I T R E V

ETUDE MAGNETIQUE DE  $Ba_2 Fe_2 O_{5+y}$

I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude aux rayons X montre que  $Ba_2 Fe_2 O_{5+y}$  possède la structure du ferrite pur  $Ba_2 Fe_2 O_5$  que ZANNE et al (30) ont trouvé isomorphe du ferrite bicalcique qui a été étudié par BERTAUT et al (112). Les paramètres de la maille sont (30) :

$$\begin{aligned} a &= 5,91 \text{ \AA} \\ b &= 16,40 \text{ \AA} \\ c &= 5,82 \text{ \AA} \end{aligned}$$

Le tableau 14 donne l'indexation du cliché, les intensités étant mesurées au microdensitomètre, et le tableau 15 donne les positions et les coordonnées atomiques (groupe d'espace Pcmn).

T A B L E A U 15

$Fe_I$ (Al)	en 4 (a)	$0,0,0 ; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} ; \frac{1}{2}, 0 ; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$
$Fe_{II}$ (Al) et $O_{III}$	en 4 (c)	$\pm (x, \frac{1}{4}, z ; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + z)$
Ba, $O_I$ et $O_{II}$	en 8 (d)	$\pm (x, y, z ; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z ;$ $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \bar{z} ; \frac{1}{2} + x, \bar{y}, \frac{1}{2} - z)$

TABLEAU 14

DEPOUILLEMENT D'UN DIAGRAMME DE RAYONS X DE  $Ba_2 Fe_2 O_{5+y}$   
D'APRES ZANNE et al (30)

h k l	d cal.	d mes.	l mes.
101	4.16	4.19	15
111	4.05	4.07	15
040	4.10		
131	3.31	3.32	8
050	3.28	3.24	8
200	2.955	2.956	80
141	2.92	2.92	100
002	2.91	2.908	90
220	2.78	2.80	50
061	2.477	2.47	15
240	2.397	2.394	35
070	2.343	2.335	15
161	2.284	2.312	15
202	2.08	2.072	26
222	2.018	2.034	40
080	2.05		
003	1.94	1.948	8
320	1.915	1.91	8
103	1.844	1.844	30
181	1.839	1.838	8
280	1.685	1.694	40
082	1.670	1.670	14
262	1.652	1.657	15
0.10.0	1.641	1.643	10
203	1.628	1.629	15

	x	y	z
Fe <sub>I</sub>	0	0	0
Fe <sub>II</sub>	- 0,072	0,250	- 0,055
Ba	0,028	0,112	0,480
O <sub>I</sub>	0,250	- 0,015	0,250
O <sub>II</sub>	0,055	0,133	0,000
O <sub>III</sub>	0,137	0,250	0,607

Signalons que l'échantillon utilisé au cours de notre étude contient  $1,3 \pm 0,3 \%$ . Il a été préparé par ZANNE et al au Laboratoire de Métallurgie et de Chimie du Solide de NANCY.

#### DESCRIPTION DE LA STRUCTURE (figure 44)

Les projections de la structure de  $Ba_2 Fe_2 O_5$  (ou  $Ca_2 Fe_2 O_5$  d'après BERTAUT et al, ont été reproduites dans la figure 44.

$Ba_2 Fe_2 O_5$  est une structure en couches typique, pseudoquadratique. Selon l'axe  $b$ , une couche d'octaèdres alterne avec une couche de tétraèdres (fait déjà pressenti par BUSSEM et EITEL (113 a). Ba est logé dans les grandes cavités du réseau des atomes d'oxygène.

Les tétraèdres n'ont que des sommets communs. Les octaèdres aussi n'ont que des sommets communs. Enfin, entre tétraèdres et octaèdres, il y a encore absence d'arêtes communes et seulement des sommets communs.

#### II - EFFET MOSSBAUER

Nous avons enregistré un spectre Mössbauer à la température ambiante (figure 40 bis). Il met nettement en évidence l'existence de deux sites distincts du fer, ceci étant d'ailleurs confirmé par les spectres infra-rouge, qui montrent les bandes d'absorption caractéristiques des groupes  $Fe O_4$  et  $Fe O_6$  (30).

La séparation des raies dues aux deux sites montre que :

1°) - Les champs internes correspondants sont de 470 kOe pour les sites octaédriques et 400 koe pour les sites tétraédriques. Ils sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés dans  $Ba_2 Fe_2 O_5$  par GALLAGHER et al (113 b).

2°) Il apparait un important pic central que nous attribuerons au paramagnétisme  $Fe^{4+}$ .

Fig. 40 bis

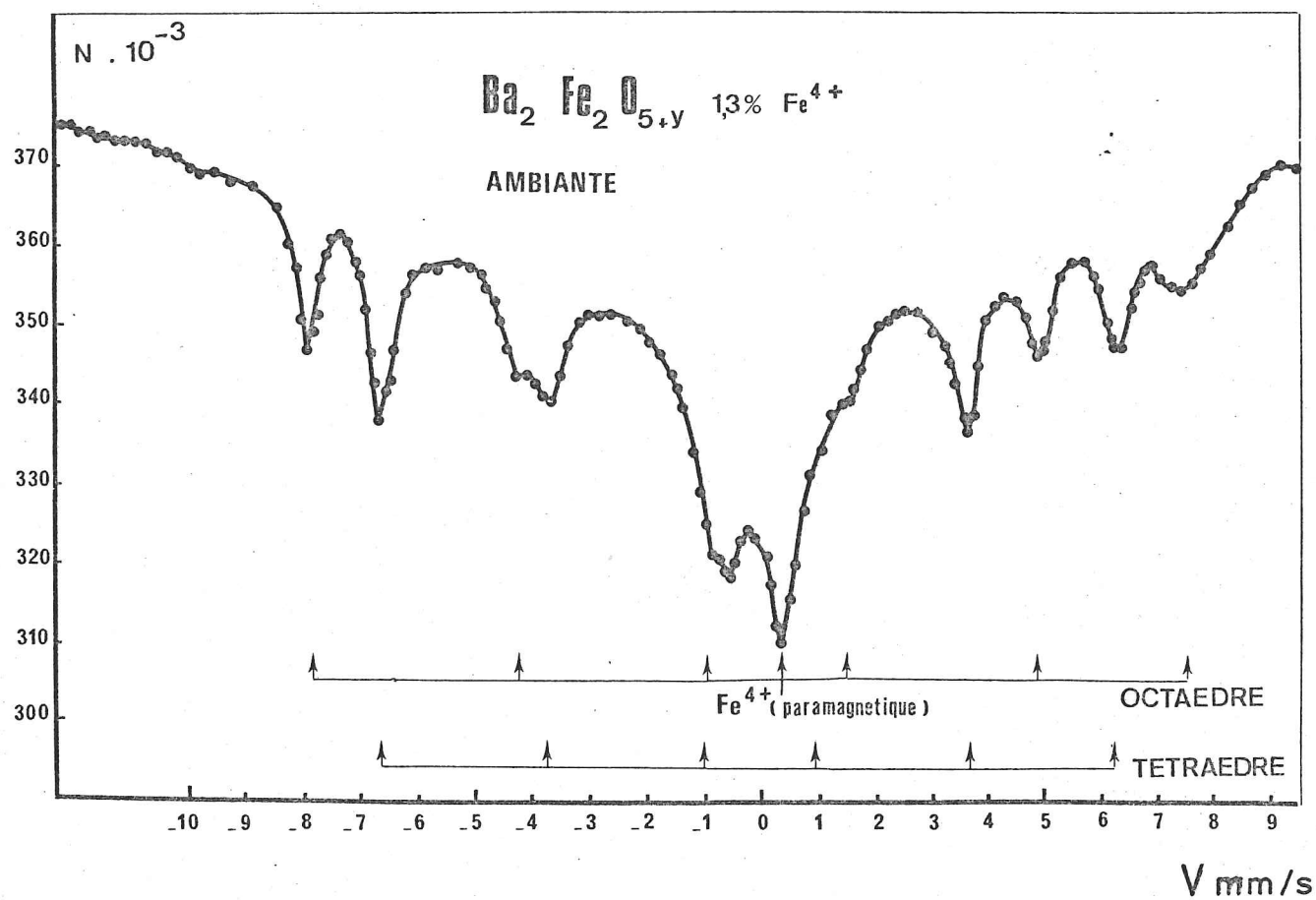
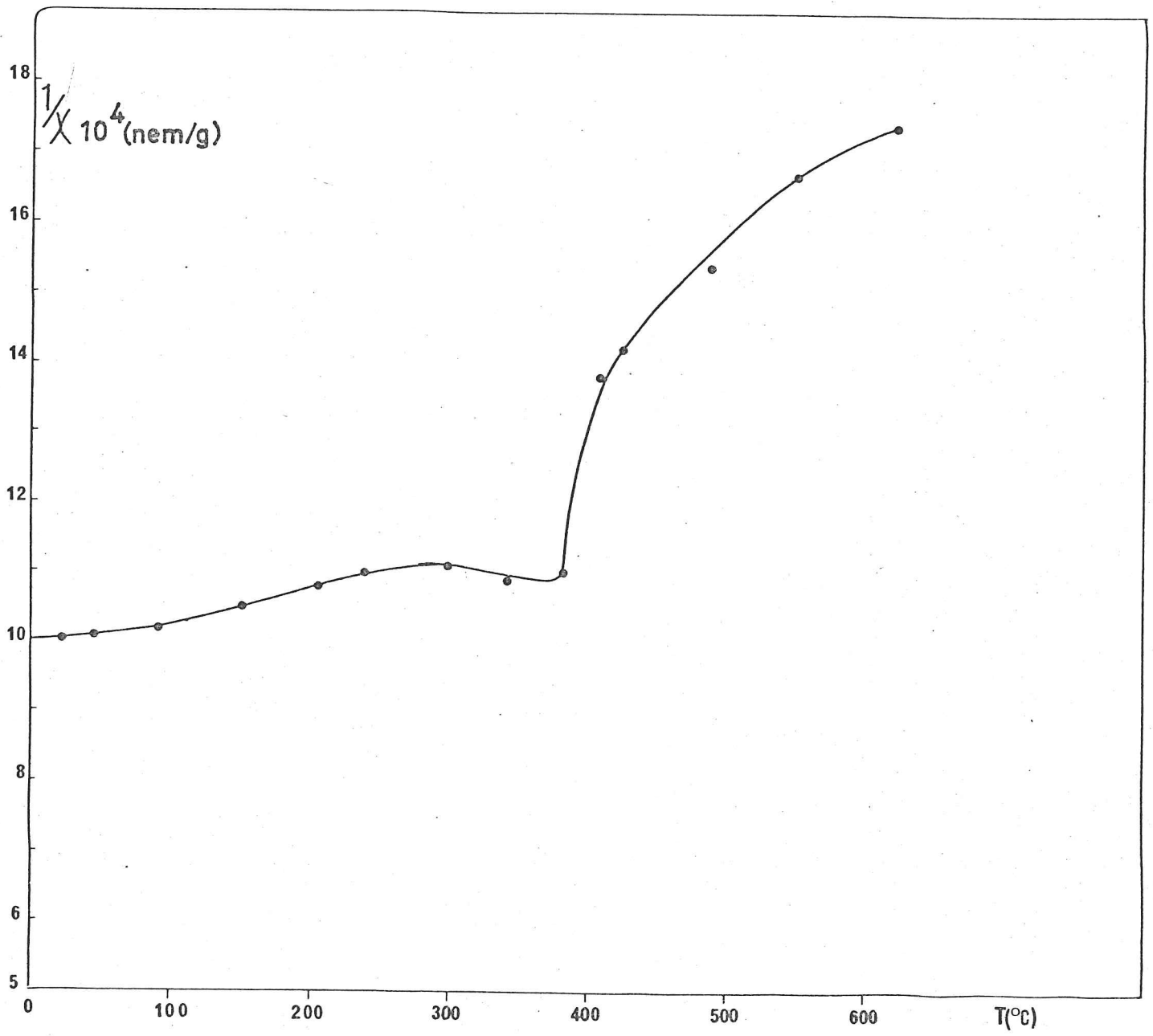




Fig. 41



REMARQUE :

D'après les résultats préliminaires de ZANNE et al (30), lorsqu'on introduit un peu de  $Fe^{4+}$ , le spectre infra-rouge ne change pas, mais le spectre Mossbauer est sensiblement modifié. Les variations relatives des intensités des pics Mössbauer nous permettent de suggérer que le  $Fe^{4+}$  se placerait sur les sites tétraédriques.

III - MESURES MAGNETIQUES

Les mesures de la susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'aide d'une balance de translation. L'échantillon a été mis dans un four permettant d'obtenir des températures allant de l'ambiante jusqu'à 1300°C.

La susceptibilité à l'ambiante est égale à  $9.10^{-6}$  uem/g. L'allure de la courbe (figure 41) indique un point de transition magnétique à 653°K.

IV - DIFFRACTION NEUTRONIQUE (113 bis)

Quatre diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés à l'hélium et à l'ambiante, d'une part, à l'ambiante et à 693°K d'autre part, (figure 42). L'expérience à l'hélium a été effectuée dans le but d'avoir la valeur du spin à 4,2°K et de déceler l'existence éventuelle d'une phase magnétique différente à basses températures.

Les raies magnétiques s'indexent dans la maille chimique. Nous en déduisons que la structure magnétique vectorielle et la structure cristallographique par la théorie des groupes, est-il préférable d'employer la méthode macroscopique de BERTAUT, déjà exposée au chapitre II, paragraphe III.

Les atomes de fer sont ainsi numérotés :

$$\begin{array}{llll}
 0 \ 0 \ 0 & (1) \ S_1 & x_0, \frac{1}{4}, z_0 & (5) \ S_5 \\
 \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} & (2) \ S_2 & \frac{1}{2} -x_0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} + z_0 & (6) \ S_6 \\
 0 \ \frac{1}{2} \ 0 & (3) \ S_3 & -x_0, \frac{3}{4}, -z_0 & (7) \ S_7 \\
 \frac{1}{2} \ 0 \ \frac{1}{2} & (4) \ S_4 & \frac{1}{2} +x_0, \frac{3}{4}, -z_0 & (8) \ S_8
 \end{array}$$

Fig. 42

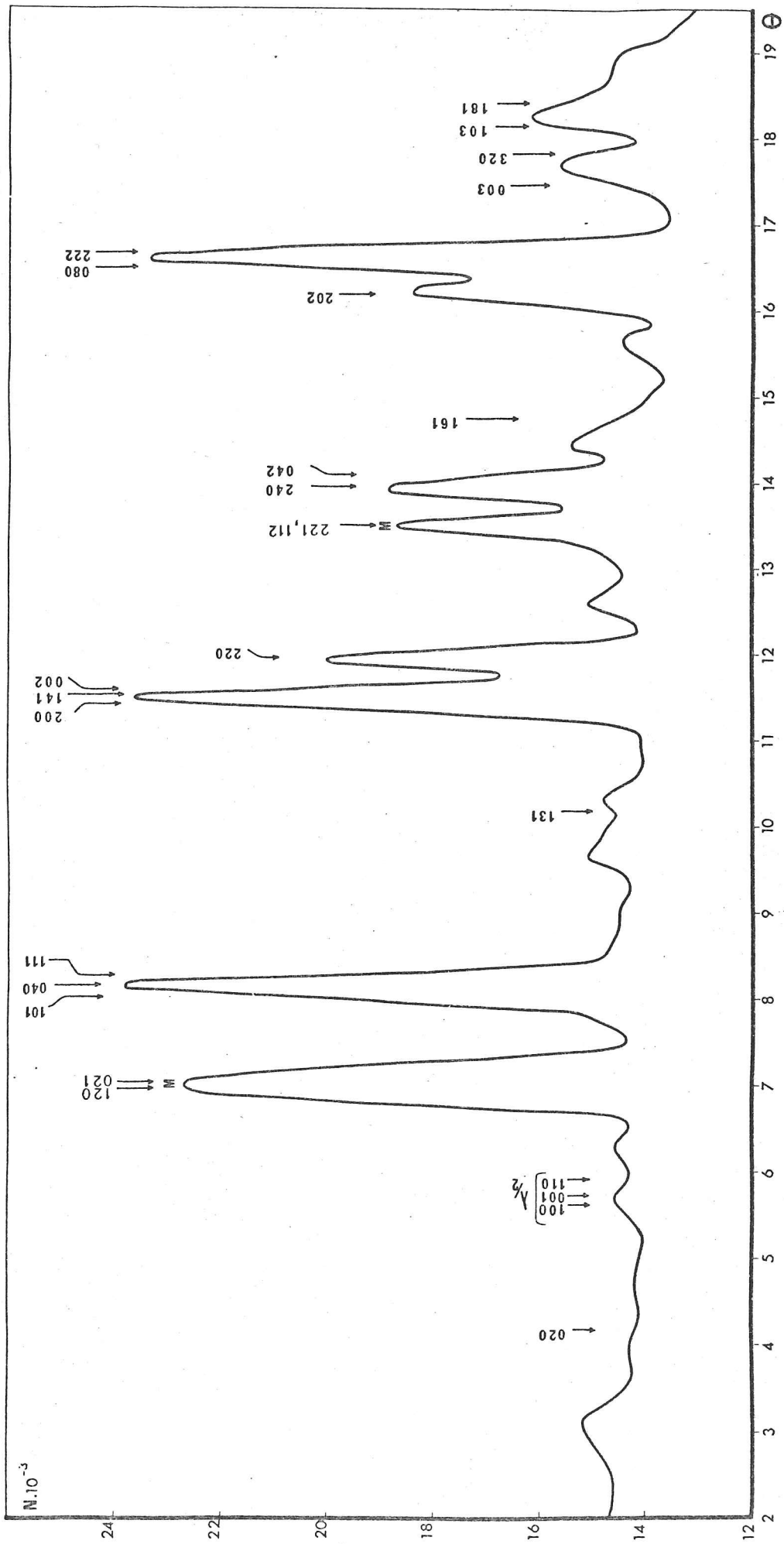


Fig. 43

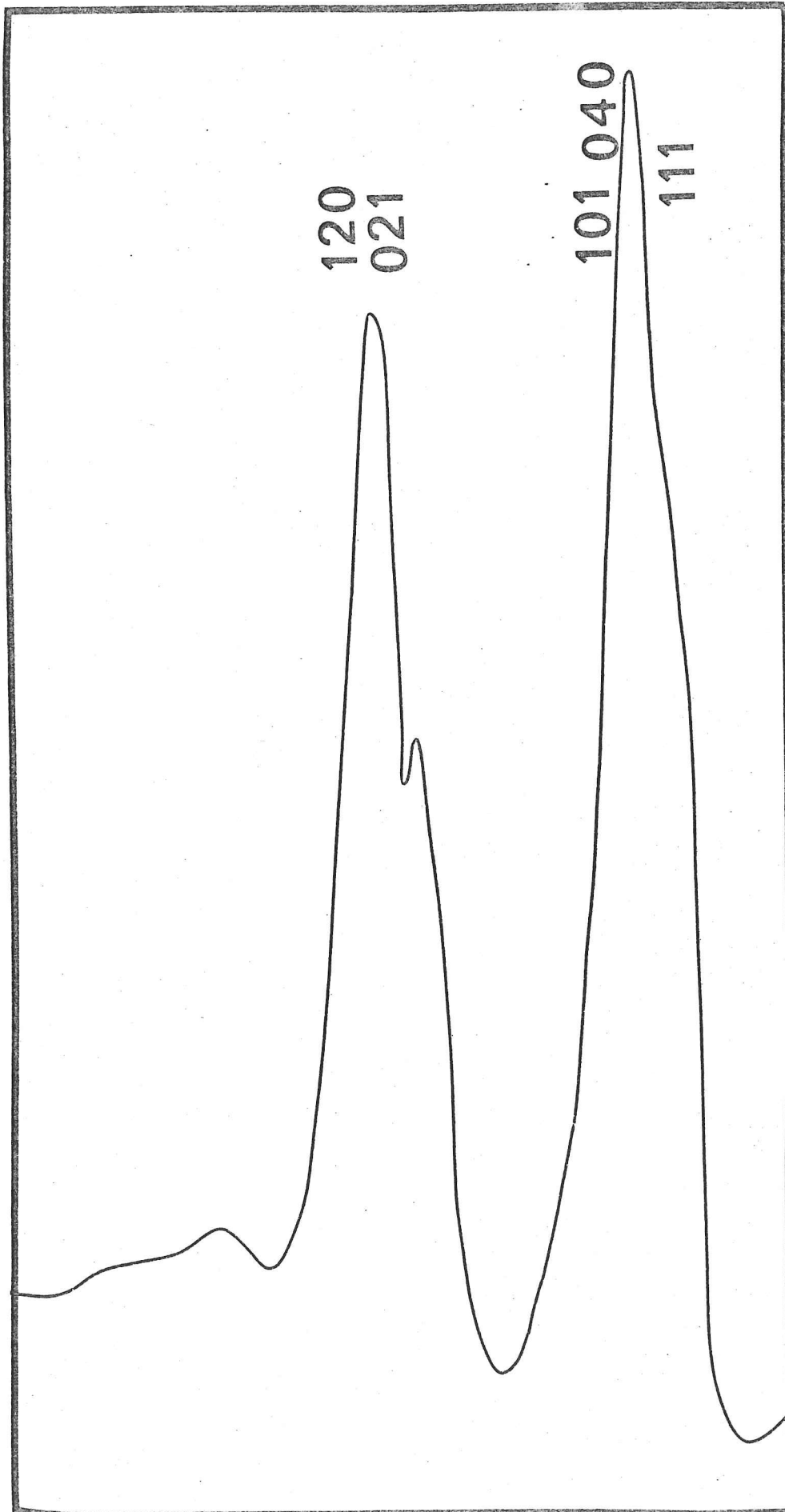
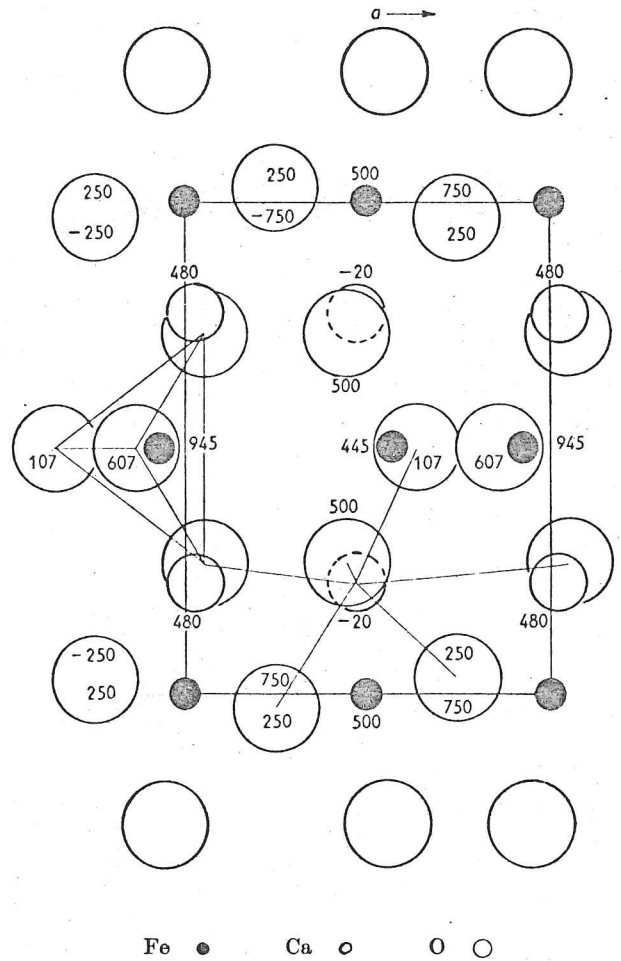
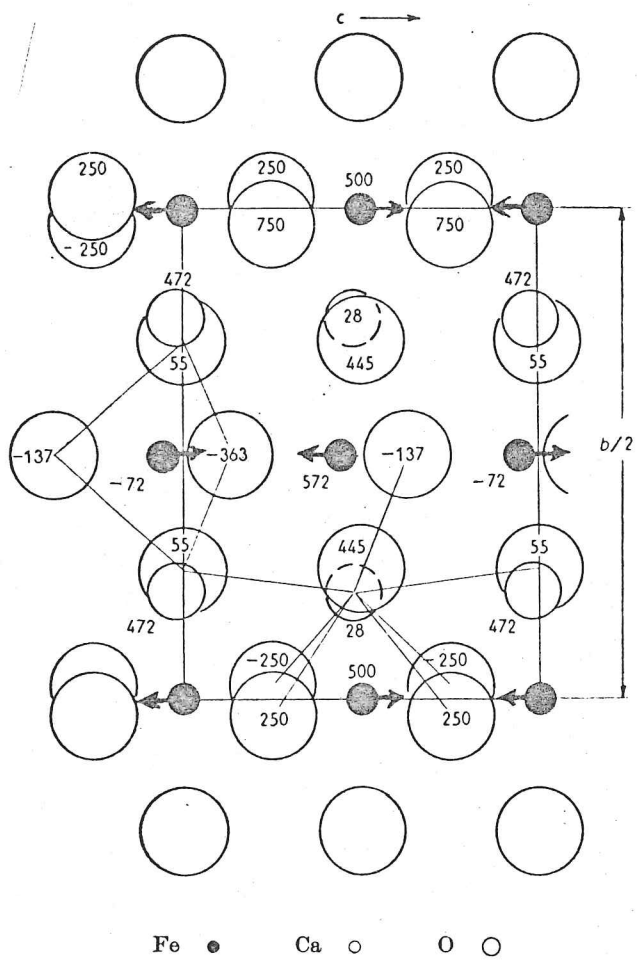


Fig. 44



Les modes magnétiques F (+++), G (+--), C (+--) et A (+) peuvent s'établir sur les sites 4a, d'une part, (Indice I) et 4c, d'autre part, (Indice II).

Dans le tableau 16 sont rangées les composantes appartenant à une même représentation  $\Gamma_j$  ( $j = 1 \dots 8$ ) les opérateurs de symétrie étant  $2_{1z} (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, z)$ ;  $2_{1y} (0, y, 0)$  et  $\bar{1} (0, 0, 0)$ .

Nous remarquons que les raies magnétiques les plus intenses ont le même facteur de structure :  $F(120) = F(021) = F(221) = F(122) = G_{Iz} - G_{IIz}$ . Ceci nous permet d'exclure tous les autres modes du tableau de représentations (tableau 16) et implique que  $G_{Iz}$  et  $G_{IIz}$  sont couplés antiferromagnétiquement entre eux. D'ailleurs, le facteur de structure des raies absentes du diagramme  $F(001) = F(100) = G_{Iz} + G_{IIz}$  corrobore cette hypothèse. Notons, cependant, que selon le tableau 16,  $G_{Iz}$  et  $G_{IIz}$  peuvent être couplés avec  $F_x$ .

#### DETERMINATION DE LA DIRECTION DES SPINS

En prenant les valeurs des paramètres données (tableau 15), nous avons calculé les intensités magnétiques, selon le mode  $G_{Iz} - G_{IIz}$  et pour les trois directions x, y, z. Nous trouvons pratiquement la même valeur pour la somme des raies magnétiques les plus intenses  $I_M(120) + I_M(021)$ , d'une part, et  $I_M(221) + I_M(122) + I(160) + I(061)$ , d'autre part. Cependant, le rapport  $I(120) / I(021)$  vaut approximativement  $\frac{1}{3}$ , 1,3, pour les directions x, y, z, respectivement.

Pour trancher entre ces hypothèses, une séparation de ces raies était nécessaire : une expérience aux neutrons utilisant les fentes fines (figure 43) nous a permis de confirmer qu'effectivement, les spins sont orientés selon Oz. Les spins sont donc orientés selon le mode  $G_{Iz} - G_{IIz}$  et le groupe de SHUBNIKOV est  $Pcm'n'$ .

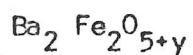
Le tableau 17 rassemble les valeurs des intensités magnétiques et nucléaires, calculées et observées.

TABLEAU 16

Représentations et modes de spins  
dans les positions 4a et 4c de Pcmn

	P o s i t i o n s 4 a			P o s i t i o n s 4 c		
	x	y	z	x	y	z
$\Gamma_1$ (++++)	$A_x$	$G_y$	$C_z$	.	$G_y$	.
$\Gamma_2$ (+--)	$G_x$	$A_y$	$F_z$	$G_x$	.	$F_z$
$\Gamma_3$ (-++)	$C_x$	$F_y$	$A_z$	.	$F_y$	.
$\Gamma_4$ (---)	$\underline{F}_x$	$C_y$	$\underline{G}_z$	$\underline{F}_x$	.	$\underline{G}_y$
$\Gamma_5$ (++-)	.	.	.	$A_x$	.	$C_z$
$\Gamma_6$ (+--)	.	.	.	.	$A_y$	.
$\Gamma_7$ (---)	.	.	.	$C_x$	.	$A_z$
$\Gamma_8$ (----)	.	.	.	.	$C_y$	.

## INTENSITES MAGNETIQUES ET NUCLEAIRES DE



LE FACTEUR DE FORME MAGNETIQUE A ETE PRIS DANS (80)

Pour les notations, Cf. légendes du tableau 8

N° du paquet	h k l	I <sub>obs</sub>		I <sub>cal</sub> <sup>M</sup>	I <sub>cal</sub> <sup>N</sup>	I <sub>cal</sub> <sup>M+N</sup>	I <sub>obs</sub> normal.
1	120 021	252,8		293,5	0	293,5	293,5
2	101 040 111	288,8		9,9	292,0	301,9	334,0
3	200 141 002	495,7	494,9	23,2	809,0	832,2	922,0
4	220	299,2					
5	122 221	318,2		365,0		365,0	362,0
6	240 042	424,1	637,8		689,8	689,8	739,8
7	161	213,7					
8	202	531,8	1611,1	faible	2613,0	2613,0	2036,0
9	080 222	1079,3					
10	103 181	1144,6		187,0	1230,0	1420,0	1328,0



La valeur du moment magnétique du fer à 4,2°K, calculée à partir des réflexions (120, 021), normalisée par rapport aux réflexions nucléaires, est  $S_{\text{obs}} = 2,4 \pm 0,10$ .

CONCLUSION :

La structure magnétique de  $\text{Ba}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_{5+y}$  est telle que toutes les liaisons Fe-O-Fe sont antiferromagnétiques. Elle est constituée par des chaînes de spins alternativement positifs et négatifs le long de l'axe b et des diagonales des plans ac. Ainsi, chaque spin est entouré de six proches voisins antiparallèles (figure 44). Ce voisinage est d'ailleurs à rapprocher de la structure magnétique de  $\text{Ba Fe}_2 \text{O}_4$  (82) où un spin est entouré de 4 proches voisins antiparallèles (figure 12).

Le même enchaînement des spins a été trouvé dans  $\text{Ca}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$  par CORLISS et al (114), FRIEDMAN et al (115) et TAKEDA et al(116).

Ainsi, la substitution du calcium par le baryum dans  $\text{Ca}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_5$  et la présence de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$  ne modifie sensiblement pas l'arrangement ni la valeur des spins. On observe cependant un abaissement de la température de NEEL ( $T_N = 730^\circ\text{K}$  pour  $\text{Ca}_2 \text{Fe}_2 \text{O}_4$ ) (114,116).

LEGENDES DES FIGURES

CHAPITRE V

- FIGURE 40 : Diagramme de phases de  $Ba Fe O_{3-x}$  en fonction de  $Fe^{4+}$  %  
d'après AUBRY et al (29)
- FIGURE 40 bis : Spectres Mössbauer de  $Ba_2 Fe_2 O_{5+y}$   
Le pic central correspondrait au paramagnétisme de  $Fe^{4+}$
- FIGURE 41 : L'inverse de la susceptibilité de  $Ba_2 Fe_2 O_{5+y}$  en fonction  
de la température.
- FIGURE 42 : Diagramme de diffraction neutronique de  $Ba_2 Fe_2 O_{5+y}$  à 4,2°K.  
(Les trois autres diagrammes ont été pris à l'ambiante et à  
400°K. Les raies magnétiques, repérées par M, sont absentes  
sur le diagramme à 693°K (non représenté sur la figure)
- FIGURE 43 : Séparation des raies 120,021 à l'aide des fentes fines.
- FIGURE 44 : Projection de la structure de  $Ba_2 Fe_2 O_{5+y}$  selon  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$   
d'après BERTAUT et al. Les flèches indiquent la direction des  
spins.

---

 CHAPITRE-ANNEXE VI
 

---



---

 ETUDE MAGNETIQUE DE  $\text{Ba Fe O}_{3-x}$ 


---



---

 RESULTATS PRELIMINAIRES
 

---

Nous exposerons quelques résultats préliminaires obtenus, sur les autres phases de  $\text{Ba Fe O}_{3-x}$  par diffraction neutronique et par mesures magnétiques.

### I - MESURES MAGNETIQUES

De nombreux isothermes  $\sigma(H)$  ont été obtenus.

#### Principe de mesure

C'est la méthode d'extraction axiale de WEISS : L'aimantation par gramme  $M$  d'une substance magnétique de masse  $m$  est donnée par :

$$M = \frac{K}{m} \frac{I'}{\delta'} (1 + \epsilon) \delta$$

$\delta$  est la déviation du galvanomètre lors de l'extraction de l'échantillon du centre de la bobine de mesure vers une zone de champ nul.

- Phase  $\gamma$  : (Fig. 46, 47a, 47b, 48)  
 (85 % de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ),  $T_N = 159 \text{ K}$ ,  $\chi = 62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{mol}$   
 à l'ambiante, faible métamagnétisme
- Phase  $\gamma'$  : (Fig. 51, 52) - même structure que  $\gamma$  avec (75 % de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ),  
 $T_N = 130 \text{ K}$ ,  $\chi = 40 \cdot 10^{-6}$  - métamagnétisme assez important  
 Le Champ seul est de l'ordre de 2 k Oe.
- Phase  $\delta$  : (70 % de  $\text{Fe}^{\text{IV}}$ ),  $T_N = 260 \text{ K}$ .

## II - DIFFRACTION NEUTRONIQUE

- Phase  $\gamma$  - Fig. 49.

Le Tableau 17<sup>a</sup> représente le dépouillement d'un diagramme de Rayons X, donné par ZANNE et al.  $I_m$  = Intensité mesurée aux Rayons X.

Les deux dernières colonnes représentent respectivement nos intensités observées et calculées aux neutrons.

Le facteur de véfacité est égal à 28 %.

Il s'agit ici d'un travail préparatoire à un affinement pour préciser davantage la structure.

Nous avons indexé la structure magnétique, le vecteur de propagation étant  $\vec{k} (0,0,\frac{1}{2})$ .

- Phase  $\gamma'$  (Fig. 53)..

- Phase  $\delta$  (Fig. 54).

## III - PROGRAMME D'ETUDE

Les mesures de diffraction neutronique jusqu'à maintenant effectuées à la pile SILOE n'ont fourni que des résultats qualitatifs. Nous pensons qu'il est nécessaire, pour atteindre les résultats quantitatifs permettant des interprétations théoriques, d'avoir recours à la pile à haut-flux qui donnera des intensités beaucoup plus précises avec un grand pouvoir de résolution. C'est un programme d'étude que nous avons déposé à l'Institut LAUE-LANGEVIN.

TARLEAU 17 a

DEPOUILLEMENT D'UN DIAGRAMME DE  $\gamma$  Ba Fe O<sub>3-x</sub> D'APRES ZANNE ET AL

Les deux dernières colonnes sont relatives à nos mesures par diffraction neutronique.

h k l	d <sub>cal.</sub>	d <sub>obs</sub>	l <sub>m</sub>	I <sub>N</sub> <sup>obs</sup>	I <sub>N</sub> <sup>cal</sup>
1 0 1	4.611	4.585	4,5	10,87	9,27
1 0 2	3.9943	4.007	24	7,38	8,78
1 0 3	3.3561	3.365	54	f	f
1 1 0	2.824	2.823	100	25,94	39,01
1 0 4	2.8247				
2 0 1	2.4083	2.407	26	6,68	2,92
1 0 5	2.409				
2 0 2	2.3058	2.304	46,5	24,19	31,8
0 0 6	2.3066				
2 0 3	2.1608	2.160	47,5	48,48	43,8
2 0 4	1.997	1.997	57	FF	FF
2 0 5	1.8327	1.835	31	49,2	55,3
1 0 7	1.833				
2 1 2	1.786	1.785	28	41,10	35,8
1 1 6	1.7865				
2 1 3	1.716	1.716	19	6,17	4,7
1 0 8	1.631	1.630	67	34,28	37,18
3 0 0	1.6304				
2 1 4	1.6306	1.5377	25	58,85	28,43
2 0 7	1.5375				
3 0 3	1.5372	1.4756	4,5	A2,69	24,97
2 1 5	1.5374				
1 1 8	1.4752	1.4705	10,5	F.F.	F.F.
3 0 4	1.4749				
1 0 9	1.4767	1.4127	43,5	F.F.	F.F.
2 2 0	1.4120				
2 0 8	1.4124	1.3524	11		
2 1 7	1.3504				
3 1 1	1.3502	1.3355	19,5		
1 0 10	1.352				
3 0 6	1.3315	1.3314			
3 1 2	1.3313				
3 0 6	1.3314				

Fig. 46

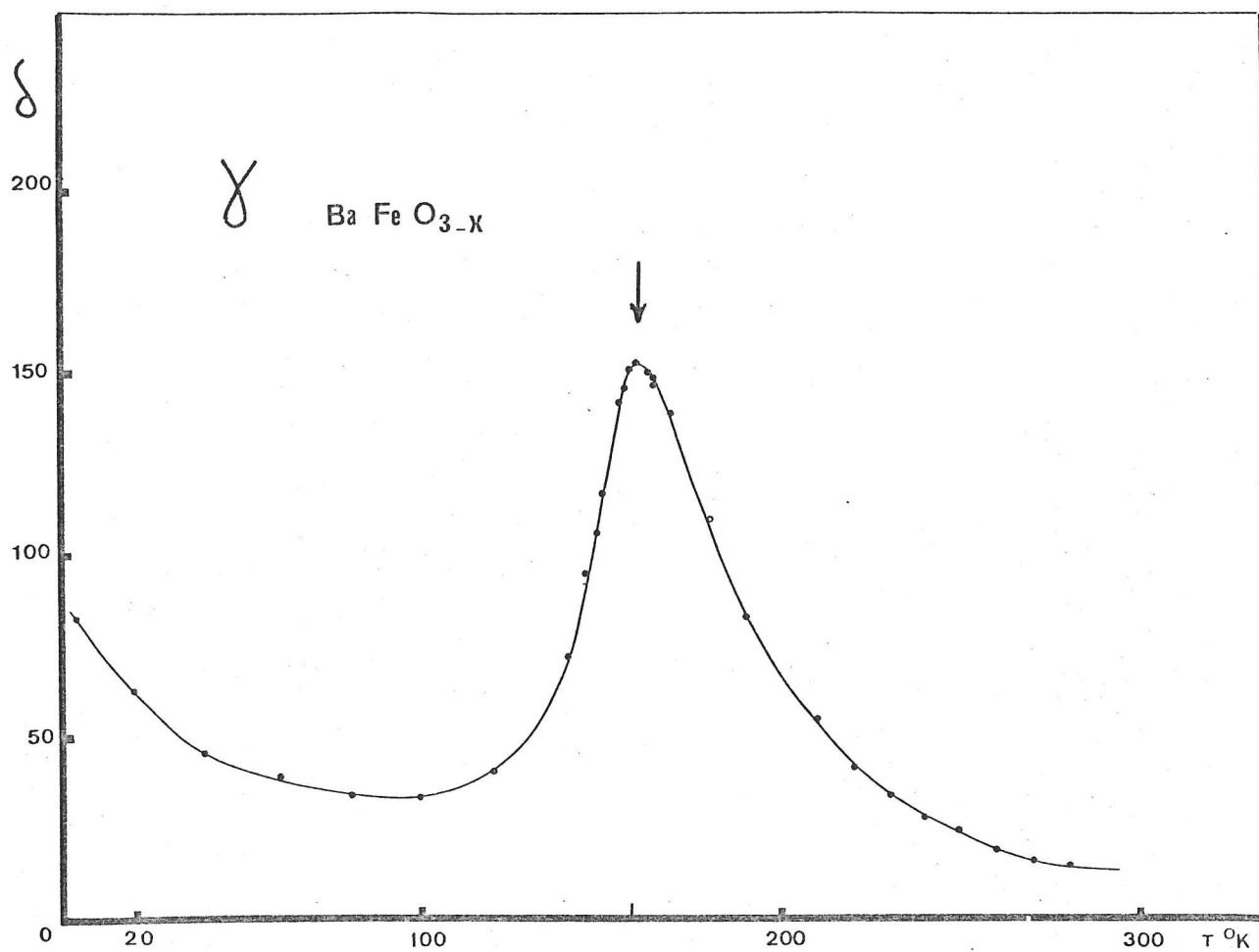


Fig. 47a

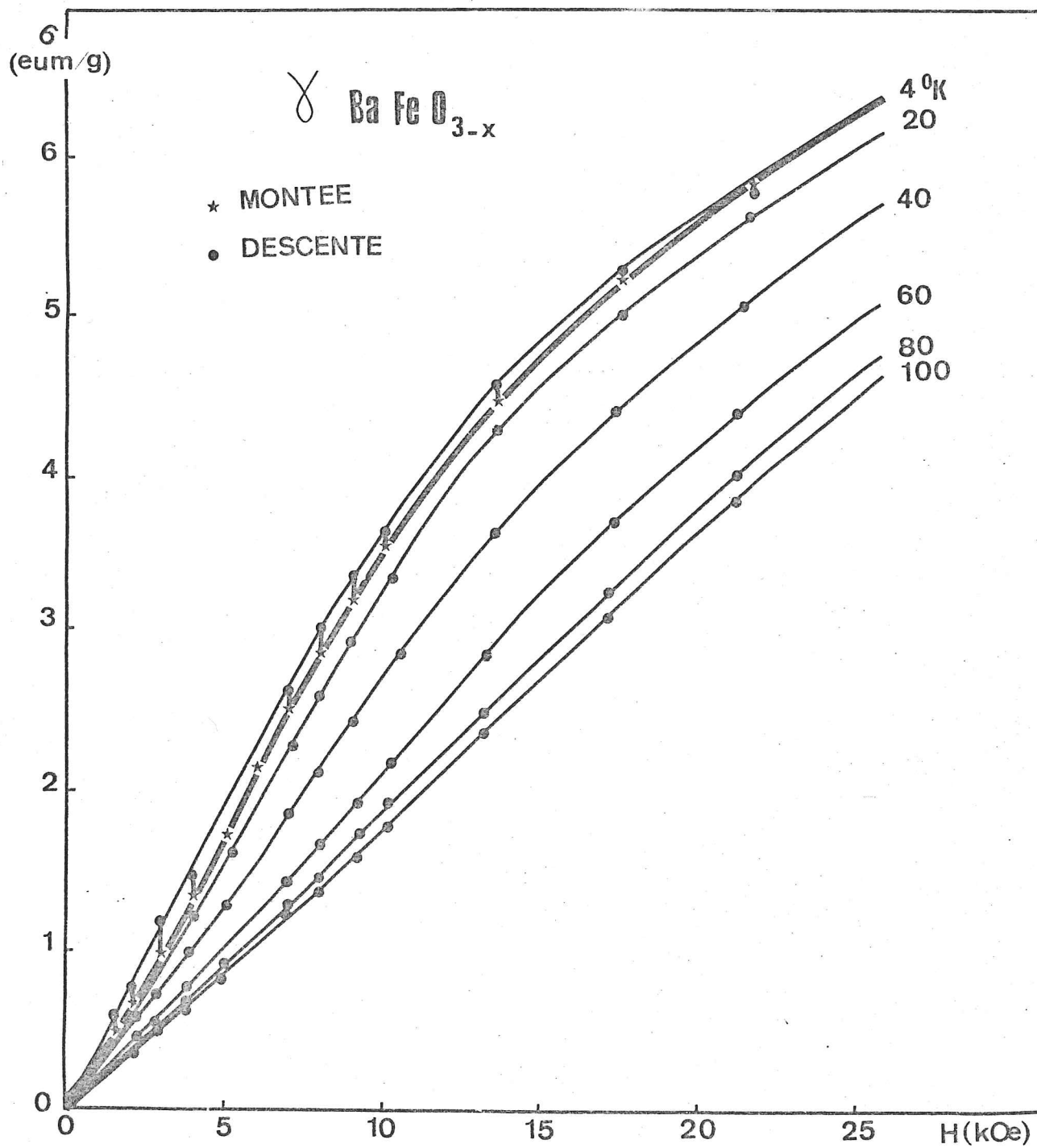


Fig.47b

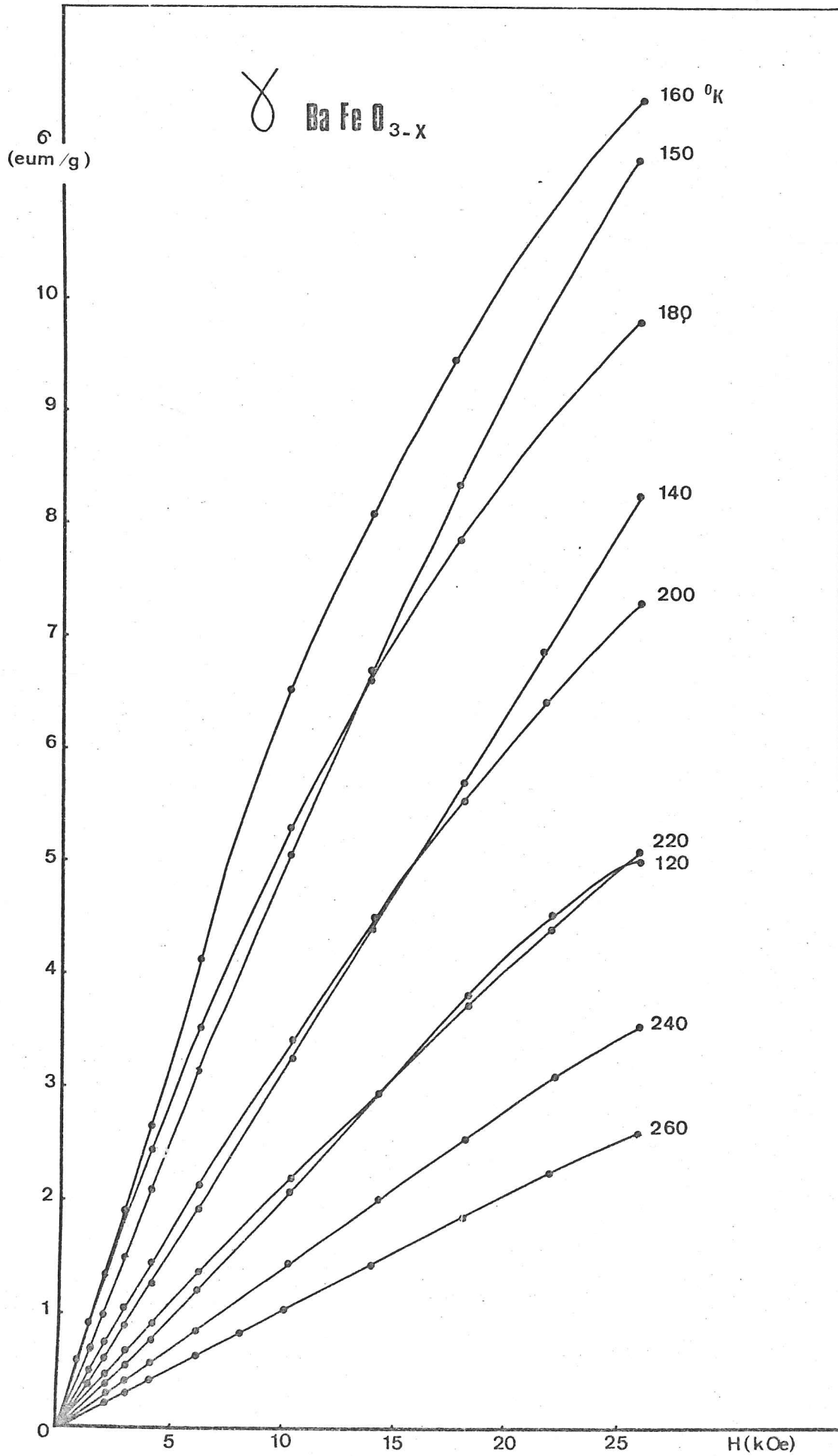




Fig. 48

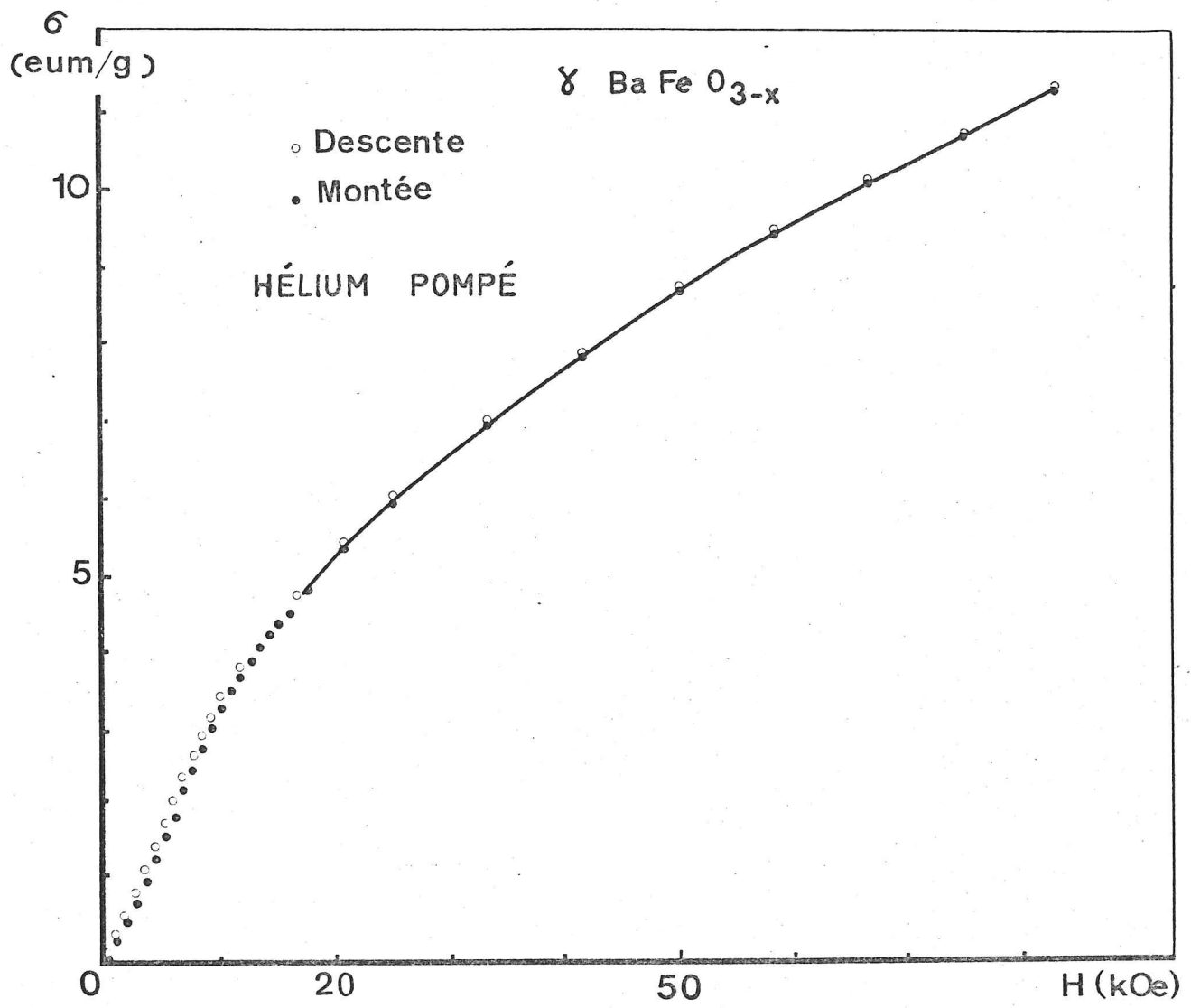


Fig.49

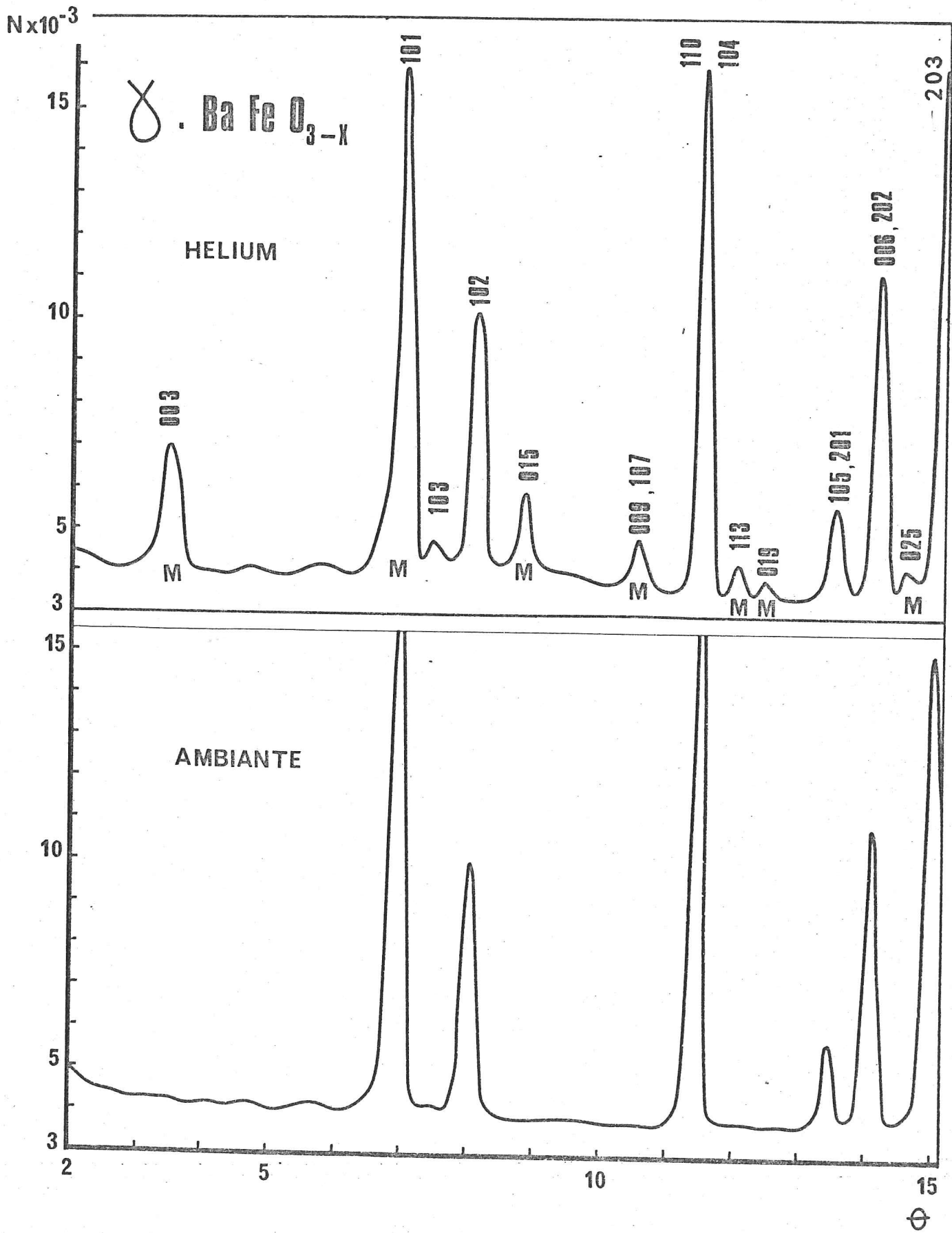


Fig. 50

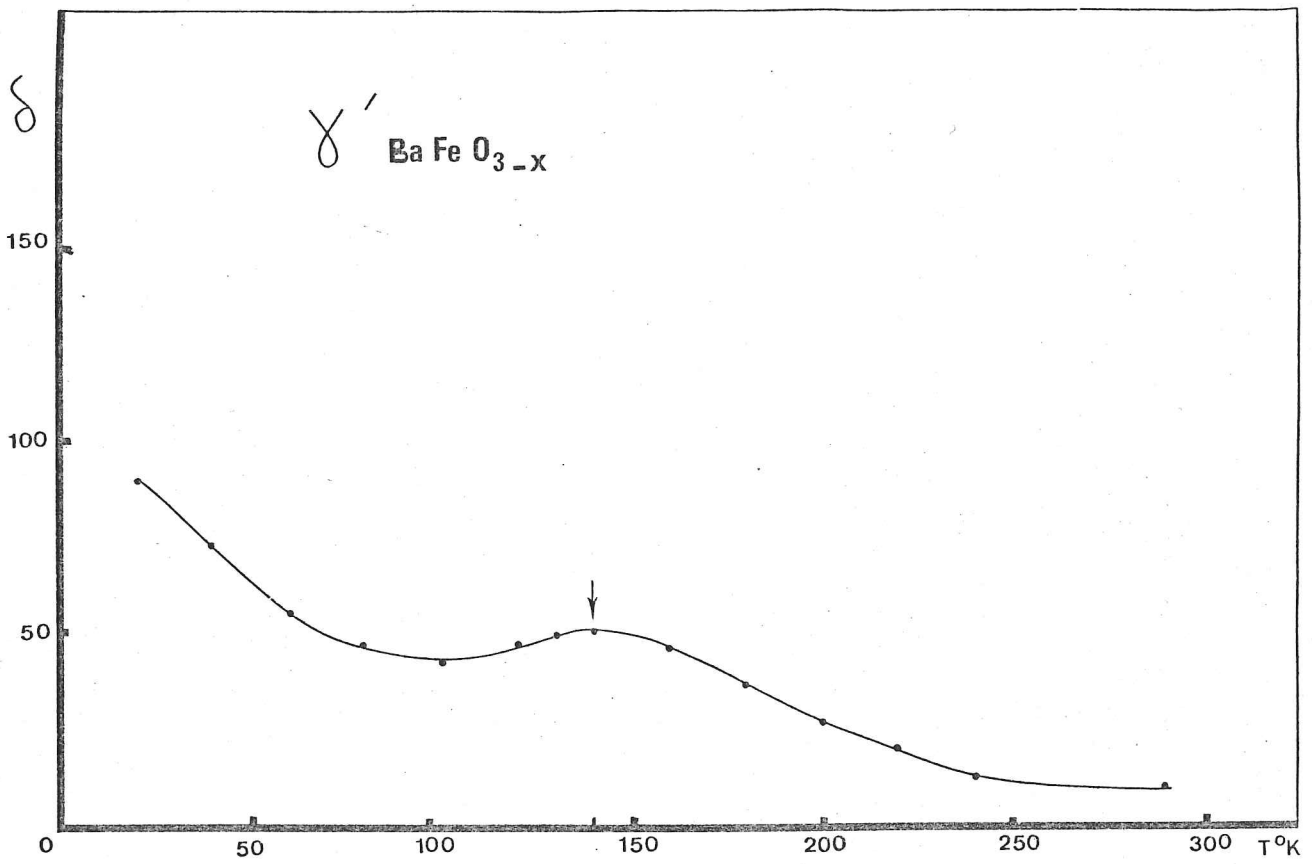


Fig. 51

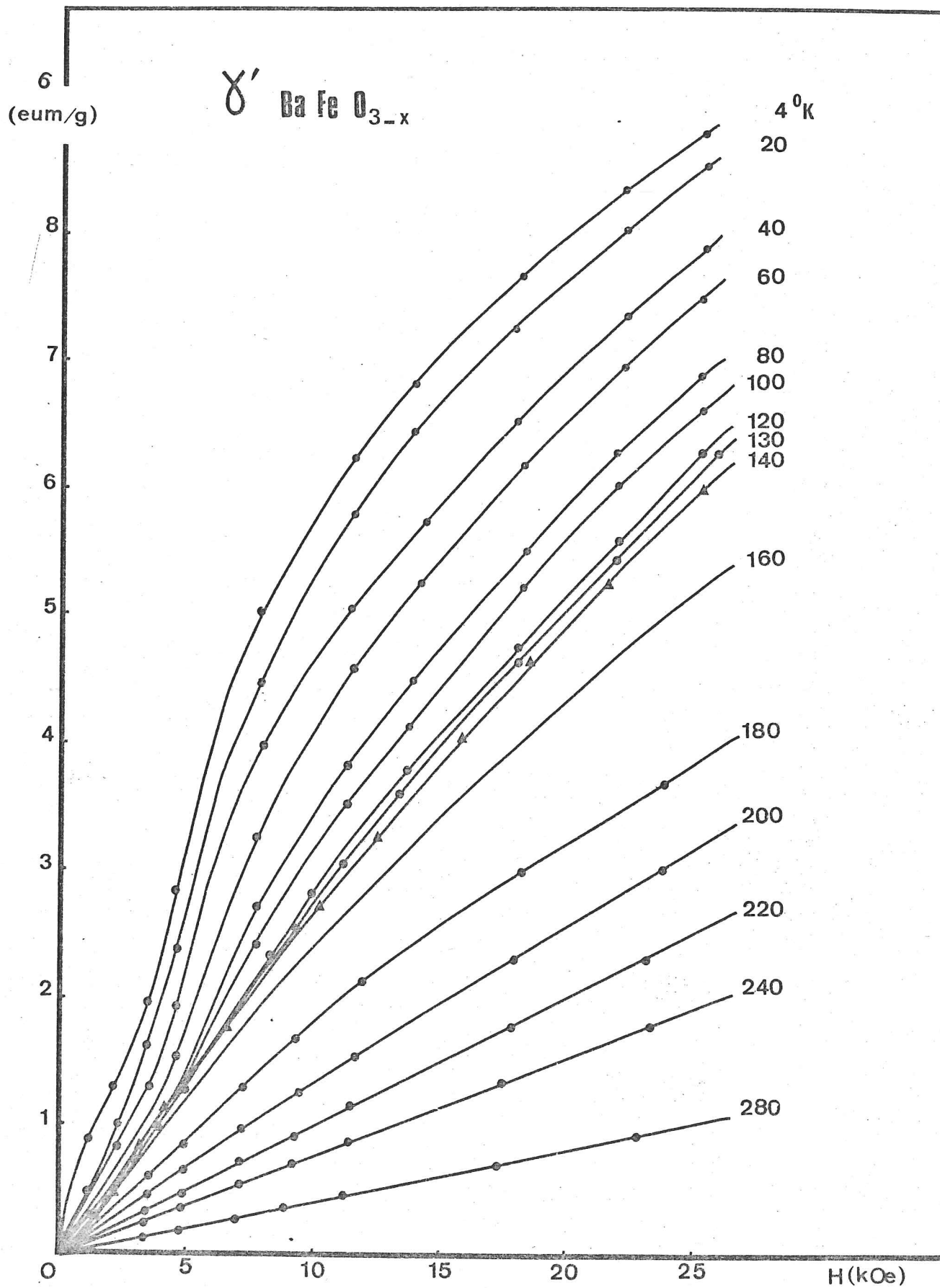
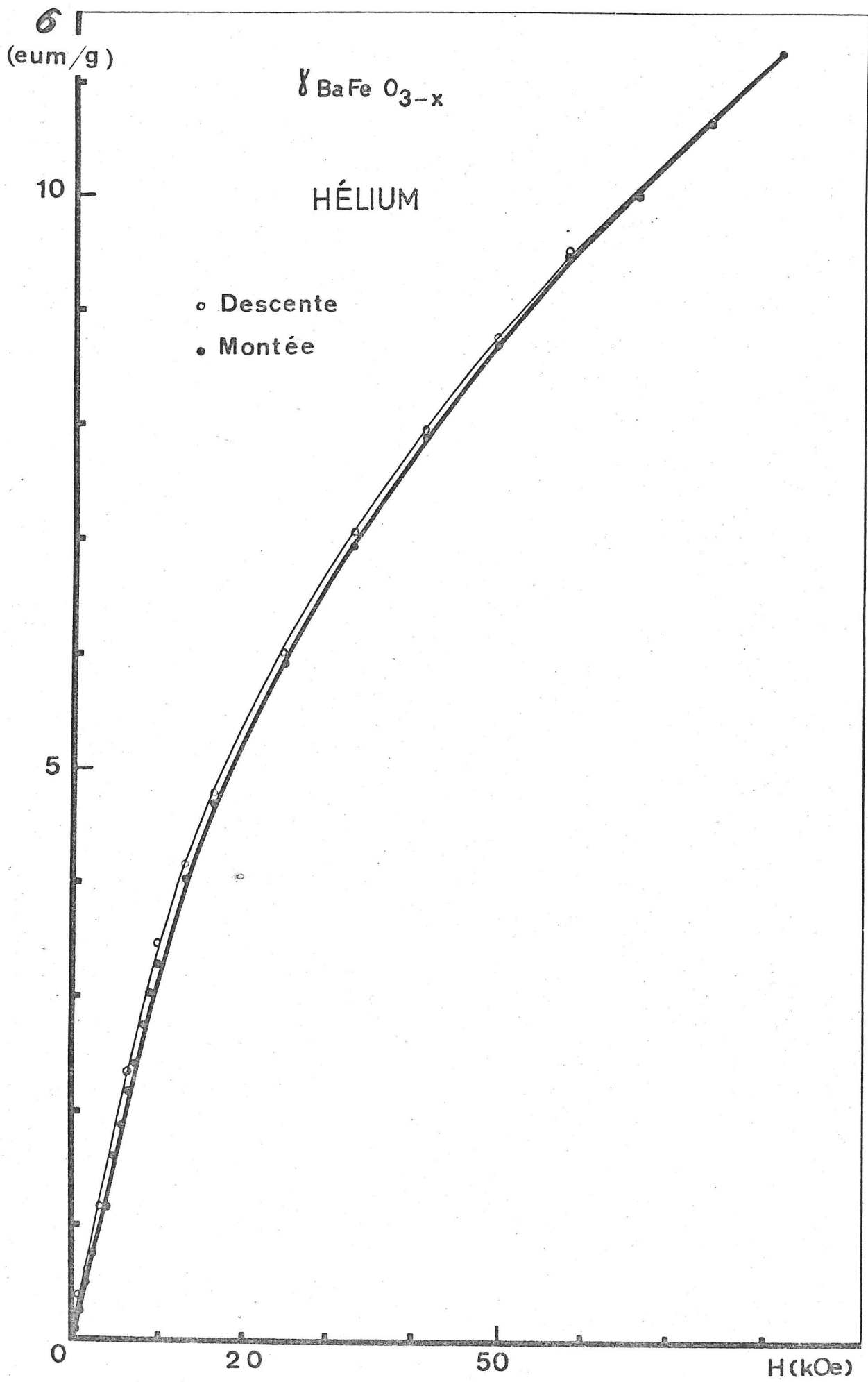


Fig.52



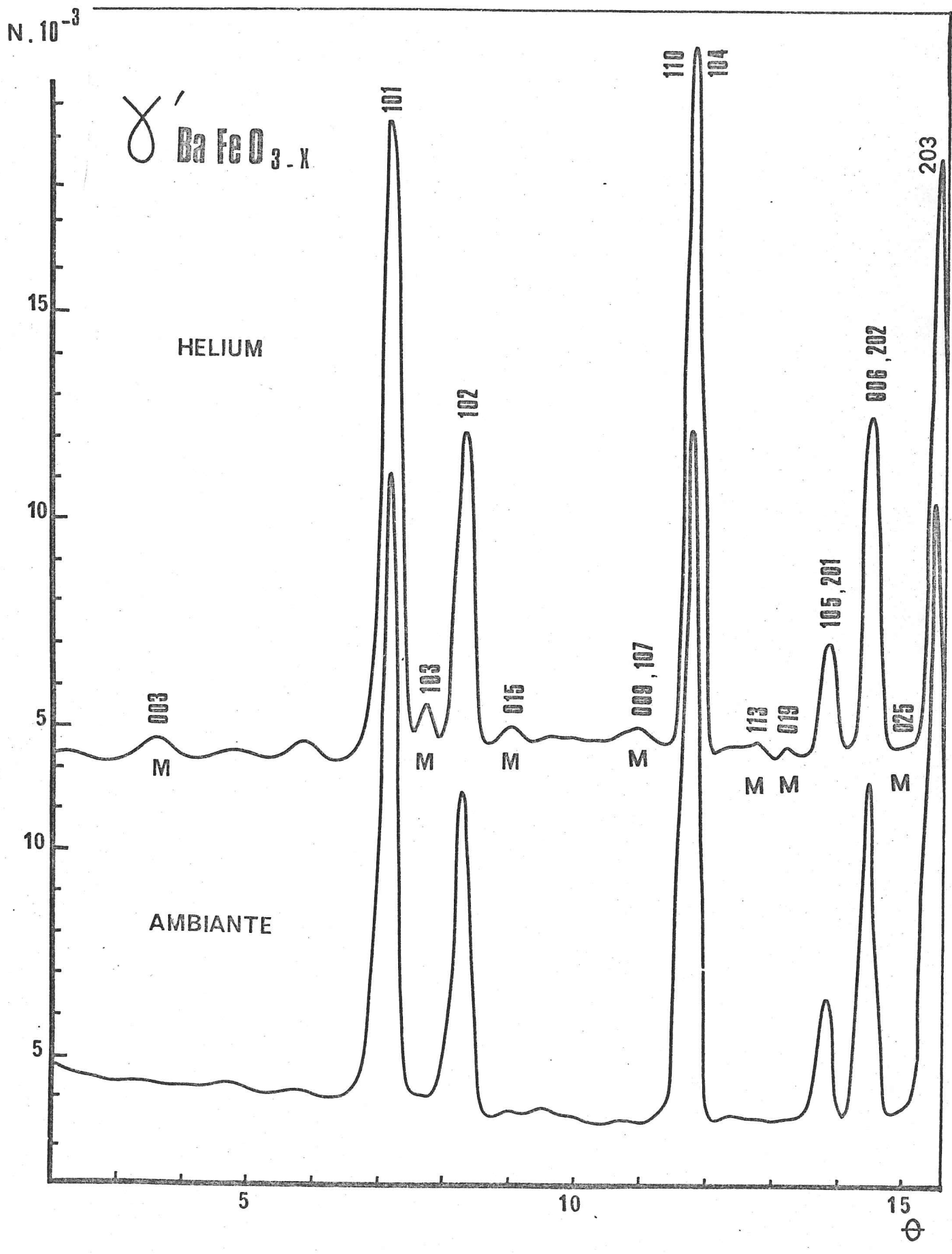
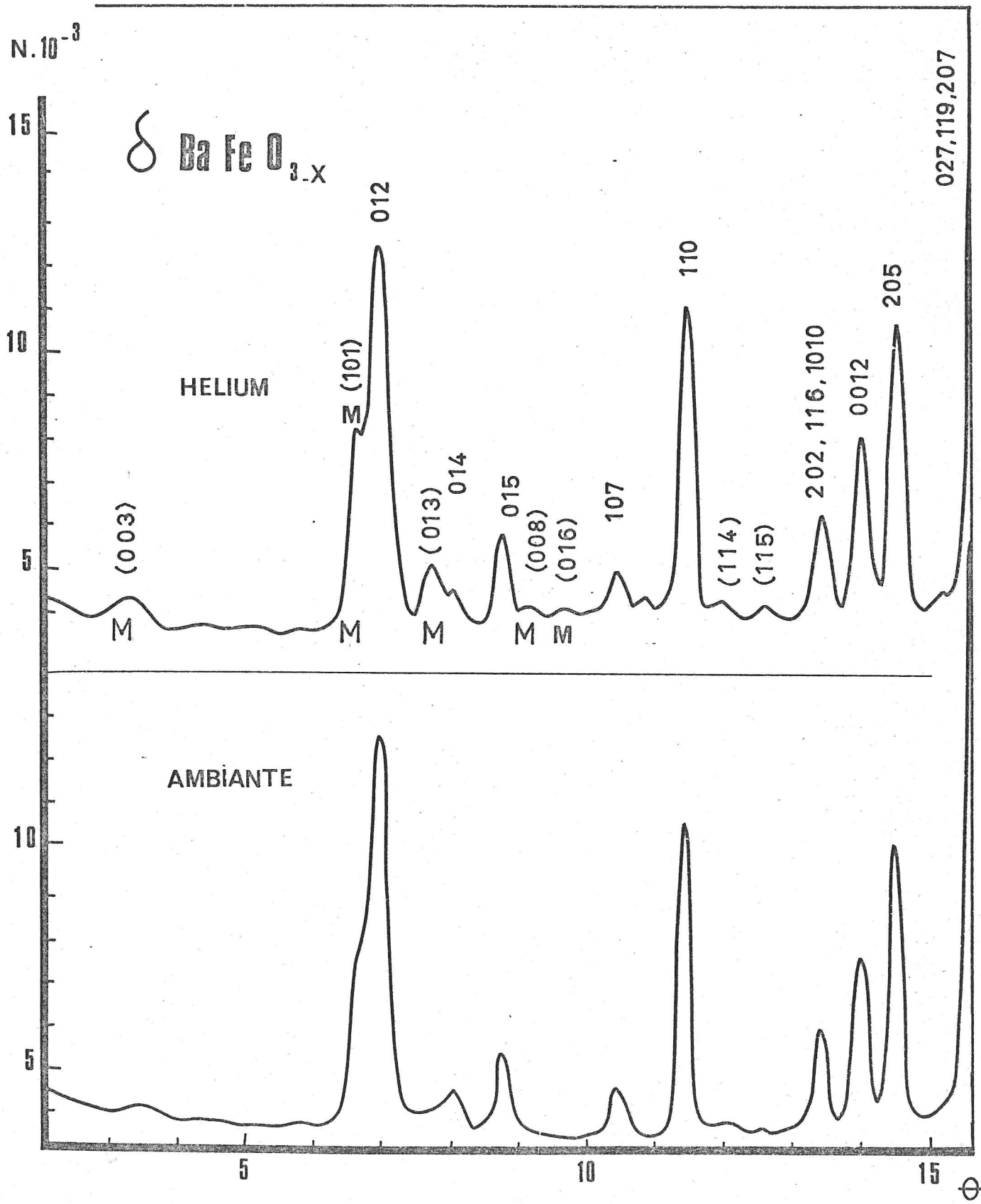


Fig.54



RESUME ET CONCLUSION

*Les techniques de diffraction de rayons X, des neutrons, la spectroscopie Mössbauer et les mesures magnétiques, nous ont permis d'apporter une contribution à la connaissance des propriétés des ferrites de baryum  $Ba Fe_2 O_4$  et  $Ba Fe O_{3-x}$ . Nous avons mis en relief le comportement structural et magnétique des ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe^{4+}$  dans ces composés et leurs corrélations cristallographiques avec d'autres composés de type tridymite  $Ba Al_2 O_4$  et  $Ba Ga_2 O_4$ .*

o o  
o

Dans la PREMIERE PARTIE, nous avons affiné la structure de  $Ba Al_2 O_4$  par diffraction neutronique et nous l'avons corrélée avec celle de  $Ba Fe_2 O_4$ . Les substitutions totales de l'ion  $Al^{3+}$  nous ont conduits aux nouveaux composés  $Ba Si Zn O_4$ ,  $Ba Si Mg O_4$  et  $Ba Ge Zn O_4$ , tous isomorphes de  $Ba Al_2 O_4$  et  $Ba Ge Mg O_4$  hexagonal.

Cette étude montre que, malgré les grandes différences de rayons de Goldschmidt et des cortèges électroniques des nouveaux ions, les substitutions difficiles de ce genre peuvent se réaliser, et ceci, dans une certaine mesure, grâce à la tendance très marquée de Si et de Ge à occuper les sites tétraédriques.



La diffraction neutronique met en évidence l'antiferromagnétisme de  $\text{Ba Fe}_2\text{O}_4$  selon l'axe  $\bar{c}$  et attribue à la structure magnétique la configuration  $G_z$  (+--+), d'après la notation de BERTAUT. Dans la structure tridimensionnelle tétraédrique formée par les atomes de fer, chaque spin d'un sous-réseau |A| est entouré de quatre proches voisins antiparallèles du sous-réseau |B| et vice-versa.

La valeur observée du spin à l'ambiante est  $S_{\text{obs}}(\text{Fe}) = 2,35$  assez réduit par effet de covalence, par rapport à la valeur théorique (extrapolée à  $T = 300^\circ\text{K}$ )  $S_{\text{th}}(\text{Fe}) = 2,41$ .

L'effet Mössbauer confirme que  $\text{Ba Fe}_2\text{O}_4$  s'ordonne antiferromagnétiquement selon l'axe  $\bar{c}$ , au-dessous de  $T_N = 880^\circ\text{K}$  et montre qu'au voisinage immédiat de cette température ( $0,80 T_N < T < 0,98 T_N$ ), le champ magnétique interne suit approximativement la loi  $\frac{H_N(T)}{H_N(0)} = D \left(1 - \frac{T}{T_N}\right)$  (avec  $\beta = \frac{1}{3}$ ). Ce résultat suggère que l'expérience est en meilleur accord avec le modèle de "Cluster" qu'avec la théorie du champ moléculaire.

Les principaux obstacles rencontrés au cours de nos recherches ont été surtout les difficultés d'obtention des cristaux de  $\text{Ba Fe}_2\text{O}_4$  non maclés. Jusqu'à notre travail, on ne possédait que très peu de données sur ce ferrite, alors que les composés de formule  $n \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{AO}$  (avec  $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ) faisaient l'objet de nombreuses études, parce qu'on a pu les obtenir facilement sous forme de monocristaux et qu'ils sont techniquement et industriellement intéressants.



La DEUXIEME PARTIE, traitant les substitutions progressives de l'ion  $\text{Al}^{3+}$ , a donné les résultats suivants :

1°)  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  est isomorphe de  $\text{Ba Al}_2\text{O}_4$ , hexagonal, pour  $0 < x < 0,85$ , et de  $\text{Ba Fe}_2\text{O}_4$ , orthorhombique, pour  $0,85 < x < 1$ .

2°) Ces intervalles de concentrations sont respectivement  $0 < x < 0,75$  et  $0,75 < x < 1$  dans le cas de  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$ .

3°)  $\text{Ba}(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  est isomorphe de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dans tout l'intervalle de concentrations ( $0 < x < 2$ ).

Comparé aux deux premiers, ce résultat était prévisible : les rayons de  $\text{Ga}^{3+}$  et de  $\text{Al}^{3+}$ , assez voisins, rendent possible une solubilité totale.

Nous confirmons ainsi l'hypothèse généralement admise, à savoir que la teneur limite et, partant, la possibilité d'une substitution totale sont principalement fonction du rayon de l'ion substituant.

Une augmentation des mailles en fonction du degré de substitution a été observée. Dans toutes les solutions solides examinées, l'absence totale des raies de surstructure a été constatée, ce qui indique une répartition statistique des atomes Fe, Al et Ga sur les sites tétraédriques.

- La variation de la température de NEEL de  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  en fonction de  $x$  suggère l'existence d'une "concentration critique"  $x_c$  telle que :

- pour  $x < x_c$ , outre des édifices moléculaires, il peut exister des amas (ou édifices macromoléculaires) infinis, donnant lieu à des phénomènes coopératifs à longue distance.

- pour  $x < x_c$ , les amas finis se forment et se comportent comme les grains fins antiferromagnétiques (théorie de NEEL). Faisant abstraction de ions Ba et O, pour considérer les atomes de Fe et Al comme formant une structure "tétraédrique", nous avons expliqué l'existence de cette concentration critique à l'aide d'une théorie due à de GENNES et al, que nous avons développée et généralisée en donnant l'expression de la concentration critique de relative au cas de  $m$  voisins d'un atome appartenant à un amas :

$$2 x_c = 2 - m + \sqrt{(m-2)^2 + 4}$$

Une étude approfondie de ce phénomène montre que :

1°) Dans le domaine de concentrations  $x > x_c$ , la configuration magnétique de  $\text{Ba}(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_4$  est du type Az. L'effet Mössbauer confirme cette orientation des spins selon  $\vec{c}$ . La valeur observée du spin à l'ambiante pour  $x = 0,75$  est  $2,15 \pm 0,10$ , assez réduite par effet de covalence.

2°) Dans le domaine  $x < x_c$ , nous avons illustré le comportement des grains fins antiferromagnétiques par l'étude du composé  $\text{Ba}(\text{Fe}_{0,35}\text{Al}_{0,65})_2\text{O}_4$ .

- Les diagrammes de diffraction neutronique enregistrés au-dessus et au-dessous de  $T_N$  sont pratiquement semblables, ce qui prouve une absence totale de l'ordre à longue distance.

- La variation discontinue, en fonction de la température, du rapport  $I_s/I_d$  ( $I_d$  = intensité du doublet ;  $I_s$  = intensité du sextuplet) traduit le blocage successif, au sens de NEEL, des différents amas.

La théorie des amas accidentels nous a permis de déterminer les températures de blocage, dont nous déduisons les valeurs de la constante d'anisotropie  $K$ , à l'aide de la théorie du superparamagnétisme de NEEL selon sa formule donnant le temps de relaxation d'un amas :

$$\tau = \frac{1}{\nu} \exp \frac{KV}{kT}$$

Nous pensons que les résultats relatifs à cette deuxième partie revêtent un certain caractère d'originalité par le fait :

- que l'existence d'une concentration critique ait pu être suggérée par la variation de  $T_N$  en fonction de  $x$  et interprétée à l'aide d'une théorie - conçue d'ailleurs dans un tout autre contexte - en ne considérant, dans la structure, que les sites intervenant dans la substitution, abstraction faite des autres sites.

- que les températures de blocage aient été déduites, selon cette théorie, à partir des intensités des raies Mössbauer. Cela pourrait constituer une nouvelle méthode d'interprétation du comportement des grains fins dans une solution solide.

Dans une TROISIEME PARTIE, nous avons abordé l'étude magnétique des métaferrates IV de baryum  $Ba Fe O_{3-x}$  contenant du fer tétravalent, par le composé  $Ba Fe_2 O_{5+y}$  préparé selon la technique d'AUBRY et al.

Ce ferrite de baryum contient les sites de fer tétraédriques et octaédriques. Les  $Fe^{4+}$  se placeraient dans les sites tétraédriques et donneraient naissance à un paramagnétisme très important.

Les mesures magnétiques indiquent la valeur de la susceptibilité à l'ambiante égale à  $9.10^{-6}$  uem/g et un point de transition magnétique élevé de  $653^{\circ}K$ , ce qui est conforme aux liaisons  $Fe-O-Fe$  à  $180^{\circ}$  (comme dans  $Ba Fe_2 O_4$ ).

La configuration magnétique est selon le mode  $A_z$  ; des chaînes de spins orientés selon  $Oz$  alternent le long de l'axe  $b$  et des diagonales des plans  $ac$ . Chaque spin d'un site tétraédrique est entouré de six proches voisins antiparallèles des sites octaédriques et vice-versa. La valeur du spin observée est  $S_{obs} = 2,32 \pm 0,10$ . Des résultats analogues ayant été trouvés pour  $Ca_2 Fe_2 O_5$  nous concluons que la présence de  $Fe^{IV}$ , d'une part, et de  $Ba$  à la place de  $Ca$ , d'autre part, n'influence pas la configuration ni la valeur des spins de ce composé.

Enfin, des résultats expérimentaux ont été obtenus sur les autres phases de  $Ba Fe O_{3-x}$  que nous exploiterons dans le cadre d'un chapitre intéressant que constitue le fer tétravalent.

L'étude des solutions solides  $A_y B_{1-y} MO_{3-x}$  ( $A, B = Fe, Ga, Al, Cr$   $M = Ba, Ca, Sr$ ) est à envisager et la théorie des amas accidentels pourrait y apporter de nouveaux résultats.

A N N E X E I

Développement en série de F (x)

(Cf. Chapitre IV, paragraphe IV.B)

1ère APPROXIMATION

Partant du système I, on pose comme forme générale des séries

$$G = \sum a_y^p y^q x^p y^q$$

$$G^3 = \sum b_x^p y^q x^p y^q$$

Le problème consiste à identifier les coefficients des deux membres de (2) en s'aidant de ce théorème connu : Soit un polynôme.

$$P = a + b + c + \dots + \ell$$

on a :  $P^n = \sum_{\alpha\beta\dots\lambda} (A_{\alpha\beta\dots\lambda} \sum a^\alpha b^\beta \dots \ell^\lambda)$

avec  $A_{\alpha\beta\dots\lambda} = \frac{n!}{\alpha! \beta! \dots \lambda!}$

$$\alpha + \beta + \dots + \lambda = n$$

Nous arrivons au résultat suivant :

$$F = y + xy^4 + 4x^2 y^6 + \frac{18 x^3 y^8}{40 x^4 y^{10} + 91 x^5 y^{12} + 120 x^6 y^{14}}$$

$$162 x^7 y^{16} + 108 x^8 y^{18}$$

$$81 x^9 y^{20} + \dots$$

On vérifie que l'adhérence d'un amas de rang

$$n \neq 0 \text{ est bien } 6 + 2(n-2)$$

## ANNEXE I (Suite)

2ème APPROXIMATION.

On pose :

$$G = a + a_x x + a_y y + \dots$$

$$H = h + h_x x + h_y y + \dots$$

L'identification des coefficients de (2') et (3') donne :

$$F = y + xy^4 + 4x^2y^6 + \frac{12x^3y^7 + 6x^3y^8}{\phantom{12x^3y^7 + 6x^3y^8}} + 24x^4y^2 + (16x^4 + 24x^5)y^{10} + \dots$$

Nous retrouvons bien les trois premiers termes obtenus lors de la première approximation. La différence des exposants de  $y$  des autres termes provient du recouvrement entre les parties de l'adhérence, recouvrement que le développement n'exclut pas. Par exemple, les termes soulignés de deux approximations se correspondant bien (somme des coefficients  $12 + 6 = 18$ ) ; la 2ème approximation fait apparaître l'exposant 7 (au lieu de 8) dû au chevauchement mais exclu dans le décompte géométrique (cf. figure 28).

REMARQUE :

Si on pousse le développement un peu plus loin, on obtient des coefficients légèrement différents.

## A N N E X E II

Résolution des systèmes d'équations (Cf. Chapitre IV, paragraphe IV.B)

1 - Soit à résoudre le système (1ère approximation)

$$(1) \quad \begin{cases} F(x) = y + x G^4 & (1) \\ G(x) = y + x G^3 & (2) \end{cases}$$

A la concentration critique, on a  $S(x) = 0$

soit  $F(x) = 1$  ; et d'après (1)  $G^4(x) = 1$ ,  $G = \pm 1, \pm i$

De cette dernière équation, nous ne retenons que la solution positive, puisque  $F(x)$ ,  $x$ ,  $y$  sont réelles.

$G = -1$ , reportée dans (2) donne  $x = 1$ , solution triviale

$G = +1$ , entraîne l'indétermination  $x + y = 1$ ,  
que nous levons en écrivant (2), sous la forme

$$(G-1)(xG^2 + xG + x - 1) = 0$$

a) - L'équation est vérifiée quel que soit  $x$ , ce sont des solutions évidentes, appartenant au segment  $ox_c$  (figure 29).

b) - Pour  $G \rightarrow 1$ , l'équation donne  $x = \frac{1}{3}$ .

Compte tenu du fait que  $S(x)$  doit être positif et  $S(x) \neq 0$  pour  $x$  assez grand, on voit finalement :

$$S(x) = 0 \quad \text{pour } x < 0,33$$

$$S(x) \neq 0 \quad \text{pour } x > 0,33$$

ANNEXE II (Suite)

2 - Soit à résoudre le système (2ème approximation)

$$II \begin{cases} F(x) = y + x G^4 & (1) \\ G(x) = y + x G H^2 & (2') \\ H & = y + x G H & (3') \end{cases}$$

En éliminant G entre (2') et (3')

$$H = y + xH \frac{y}{1 - xH^2}$$

$$(H-1) (xH^2 + x^2 H + x - 1) = 0$$

La solution G = 1 de (1) donne d'après (3'), H = 1

Nous en déduisons que :

a) - l'équation est vérifiée quel que soit x, solutions évidentes.

b) - Pour H = 1,  $x^2 + 2x - 1 = 0$ , soit  $x = 0,42$

Dans le cas général pour un réseau primitif de m voisins, il vient :

$$III \begin{cases} F = y + x G^m & (1) \\ G = y + x G H^{m-2} & (2'') \\ H = y + x G H^{m-3} & (3'') \end{cases}$$

L'équation (2'') donne :  $G = \frac{y}{1 - xH^{m-2}}$

alors pour F = 1, on a G = 1 et H = 1

En remplaçant G dans (3'') :

$$(1 - xH^{m-2})H = (1 - x) (1 - xH^{m-2}) + x (1-x) H^{m-3}$$

et en mettant (H-1) en facteur, dans le cas général

$$(H-1) [-x H^{m-2} - x H^{m-4} \dots - x H^{m-p} \dots xH - x + 1 - x^2 H^{m-3}] = 0$$



ANNEXE II (Suite)

Pour  $H \rightarrow 1$ , on obtient l'équation :

$$x^2 + (m-2)x - 1 = 0$$

$$x_c = \frac{2 - m + \sqrt{(m - 2)^2 + 4}}{2}$$

Nous signalerons, en terminant, que ce raisonnement n'est qu'approximatif, du fait que les équations (1), (2'') (3'') sont elles-mêmes approchées.

## ANNEXE III

COUPLAGES MAGNETOELECTRIQUES - APPLICATION AU CAS DU FERRITE DE BARYUM  $BaFe_2O_4$ 

(Cf. Chapitre II. REMARQUE page 43)

Rappelons que sont magnétoélectriques les corps pour lesquels l'application d'un champ électrique induit un moment magnétique et, réciproquement, l'application d'un champ magnétique induit une polarisation électrique. La méthode préconisée par E.F. BERTAUT (61) permet de prédire la possibilité de la magnétoélectricité.

Revenons au tableau des représentations 16.

Pour les sites  $Fe_I$  et  $Fe_{II}$ , le groupe magnétique est  $B'b2'_1m$  (65). (\*) Dans ce groupe magnétique (par définition), le mode  $G_z$  appartient à la représentation identité  $\Gamma'_1$ . On obtient les nouvelles représentations des vecteurs axiaux dans ces groupes en multipliant les caractères des  $\Gamma_j$  par  $(-)$  (caractères de  $\Gamma_{j_0}$  auquel appartient le mode magnétique) respectivement, ce qui a pour effet de permuter les lignes du tableau ( $\Gamma_i \rightarrow \Gamma'_j \dots$ ). Dans les tableaux 18 (pour la construction, voir annexe IV, ci-dessous), nous avons résumé les représentations correspondant aux vecteurs axiaux (tableau 18 B) dans le groupe magnétique ainsi que les représentations des vecteurs polaires (tableau 18 C) notés, comme les précédents,  $F_e, G_e, C_e, A_e$ , l'indice  $e$  exprimant une composante électrique. Ces vecteurs ne subissent pas l'opérateur de renversement de temps et leurs représentations sont les mêmes que dans le groupe non primé. Le couplage magnétoélectrique  $F_{\alpha} F_{e\beta}$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ) n'est autorisé que si  $F_{\alpha}$  et  $F_{e\beta}$  appartiennent à la même représentation, c'est-à-dire se trouvent sur la même ligne du tableau.

Nous remarquons que les couplages  $F_{mx} F_{ey}$  et  $F_{ex} F_{my}$  (soulignés dans 18 B, 18 C) sont autorisés dans le groupe  $B'b2'_1m$ .

De tels couplages, s'ils n'appartiennent pas à la représentation identité sont appelés couplages induits.

Nous concluons donc que  $BaFe_2O_4$  peut être magnétoélectrique dans les directions  $x$  et  $y$ .

(\*) Dans les caractères indiqués entre parenthèses après les  $\Gamma$  (1ère colonne), les caractères + correspondent à des éléments de symétrie (opérateurs) et les caractères - à des anti-éléments (anti-opérateurs).

Ces groupes magnétiques  $B_M$  s'obtiennent en "primant" les anti-opérateurs dans les groupes  $B_C$  puisque, à certains opérateurs  $C_K$  du groupe  $B_C$ , correspondent des anti-opérateurs  $C_K = C_K R$  dans  $B_M$ ,  $R$  étant l'opérateur "Renversement du temps" (ou du courant).

TABLEAU 18

REPRESENTATIONS	A			B			C		
	Groupe d'espace			Groupe magnétique			Groupe d'espace ou magnétique		
	Vecteurs axiaux			Vecteurs axiaux			Vecteurs polaires		
	x	y	z	x	y	z	x	y	z
$\Gamma_1$ (++)	$A_m$	$\overline{G_m}$	$C_m$	$F_m$	$C_m$	$G_m$	$C_e$	$\overline{F_e}$	$A_e$
$\Gamma_2$ (+-)	$C_m$	$F_m$	$A_m$	$G_m$	$A_m$	$F_m$	$A_e$	$G_e$	$C_e$
$\Gamma_3$ (-+)	$G_m$	$A_m$	$F_m$	$C_m$	$\overline{F_m}$	$A_m$	$\overline{F_e}$	$C_e$	$G_e$
$\Gamma_4$ (--)	$F_m$	$C_m$	$G_m$	$A_m$	$G_m$	$C_m$	$G_e$	$A_e$	$F_e$

Tableau 18 : Représentations des vecteurs (indice m) et polaires (indice e) dans le groupe d'espace  $Bb2_1m$  et dans les groupes magnétiques correspondants.

Tab. A : Recherche du mode magnétique dominant et les modes mineurs couplés.

Tab. B, C : Prédiction des couplages magnétoélectriques.

A N N E X E    I V

REMARQUE SUR LA CONSTRUCTION DES TABLEAUX 18 .

1°) La permutation des lignes donnant le tableau B (noté |B|) à partir de |A| se fait - comme indiqué dans Annexe III - en multipliant les "caractères des  $\Gamma_j$  de |A| (notés " $\Gamma_j |A|$ ") par " $\Gamma_{j_0} |A|$ " (dans notre cas  $j_0 = 6$ ), opération que nous schématisons par :

$$" \Gamma_j |A| " \times_c " \Gamma_{j_0} |A| " \rightarrow " \Gamma_i |B| "$$

(le signe  $\times_c$  signifie : multiplier les caractères respectivement)

2°) D'une façon analogue, puisqu'il s'agit du même groupe d'espace (\*) sauf que A est relatif aux vecteurs axiaux et |C| aux vecteurs polaires, |C| s'obtient à partir de |A| par l'opération :

$$" \Gamma_j |A| " \times_c " \Gamma_G " \rightarrow " \Gamma_i |C| "$$

"  $\Gamma_G$  " désignant les caractères des opérateurs et anti-opérateurs du groupe d'espace.

3°) Il s'ensuit que le passage de |B| à |C| se réalise par l'opération-produit :

$$" \Gamma_{j_0} |A| " \times_c " \Gamma_G "$$

---

(\*) Les groupes d'espace et magnétique sont, en effet, isomorphes pour les vecteurs polaires insensibles à l'opération de renversement du temps.

ANNEXE III (Suite)

Dans notre cas B b2<sub>1m</sub>

$$(-) \times_c (+) \rightarrow (-)$$

$$\Gamma_3|B|, \text{ par exemple, devient } \Gamma_1|C|$$

De cette considération, on tire deux conclusions pratiques :

a) On peut déduire à partir de l'un de ces trois tableaux les deux autres ou en vérifier l'exactitude,

b) En corollaire, on peut affirmer en la seule présence de A, c'est-à-dire sans avoir à construire B et C, que le corps peut être magnétoélectrique dans les trois directions cristallographiques (en d'autres termes, que B s'identifie C), si :

$$" \Gamma_{j_0} |A| " \times_c " \Gamma_G " \rightarrow (+++)$$

C'est le cas de Li Mn Po<sub>4</sub> (\*) et Tb Al O<sub>3</sub> (\*\*)

(X) étudié par :

MERCIER M. et GAREYTE J.

Sol. State Communications, 1967, 5, 139

MERCIER M., GAREYTE J. et BERTAUT E.F

C.R.A.S. Paris, 1967, 264, 979.

(XX) par :

MERCIER M. et COURSOUX B.

Solid State Communications, 1968, 6, 209

---

B I B L I O G R A P H I E

---

- 1 - NEEL L. (d'après) *Conférence internationale de Magnétisme Grenoble 1970*
- 2 - NEEL L. (*Annales de Physique* 1948, 12ème série, 3, 137)
- 3 - NEEL L. *Revs. Modern Phys.* 1952, 25, 293
- 4 - BERTAUT E.F.  
*Acta Cryst.*, 1953, 6, 557
- 5 - FORESTIER H. GUIOT GUILLAIN G.  
*C.R. Acad. Sc.* 1950, 230, 1844.
- 6 - BERTAUT E.F., FORRAT  
*C.R. Acad. Sc.* 1956, 242, 382.  
PAUTHENET R.  
*C.R. Acad. Sc.*, 1956, 242, 1859.
- 7 - BERTAUT E.F., BLUM P. et MAGNANO. G.  
*C.R. Acad. Sc.*, 1955, 241, 757.
- 8 - HILL P.M. PEISER H.S. et RAIJ J.R.  
*Acta Cryst.*, 1956, 9, 981.
- 9 - AMINOFF G.  
*Géol. Fören, Förhandl. Stockholm*, 47, 283.
- 10 - BERTAUT E.F. DESCHAMPS A. et PAUTHENET R.  
*C.R. Acad. Sc.* 1958, 246, 2407.
- 11 - BERTAUT E.F., DESCHAMPS A., PAUTHENET R. et PICKART S.  
*J. Phys. Rad.* 1959, 20, 404.
- 12 - CASIMIR H.B.G., GORTER E.W.  
*Colloque International de Magnétisme (C.N.R.S.) Grenoble 1958.*
- 13 - BRAUN.  
*Philips Res. Rep.* 1957, 12, 491-548.
- 14 - BERTAUT E.F. CHAPPERT J. APOSTOLOV A. et SEMENOV V.
- 15 - CORLISS L.M., HASTINGS J.M. et KUNNMANN W.  
*Phys. Rev.* 1965, 160, 408.

- 16 - YAMAMOTO H., OKADA J., WATANABE H. et FUKASE M.  
*J. Phys. Soc. Japan*, 1968, 24, 2, 275.
- 17 - FORESTIER  
*C.R. Acad. Sc.* 1931, 192, 842.
- 18 - OKAZAKI C., MORI S. et MITSUDA H.  
*Acta Cryst.* 16, A 23, 1963. et B27, 1263, 1971.
- 19 - OKAZAKI Ch., MORI S. et KANAMARU F.  
*J. Phys. Soc. Japan* 1961, 16, 119.
- 20 - GOTO Y. et TAKADA.  
*J. Amer. Géram. Soc.* 1960, 43, 150.
- 21 - WALLMARK S. et WESTGREN A.  
*Aktiv. för kemi, Mineralogi, och. Géologi*, 1937, 12, 35.
- 22 - DE GENNES P.G. LAFORE P. et MILLOT J.P.  
*J. Phys. Chem. Solids*, 1959, II, 105
- 23 - NEEL L.  
*Ann. Géophys.* 1949, 5, 99.
- 24 -- NEEL. L.  
*C.R. Acad. Sc.* 1961, 252, 4075 ; 1961, 253, 203.
- 25 - SCHOLDER R., KINDERVATER F. et ZEISS W.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* 1956, 283, 338.
- 26 - MAC CHESNEY J.R., POTTER J.F., SHERWOOD R.C. et WILLIAMS H.J.  
*J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 3317.
- 27 - KANAMRU F., MIYAMOTO H., MIMURA H. et KOIZUMI  
*Mat. Res. Bull.* 1970, Vol. 5, 257.
- 28 - GLEITZER C. et ZANNE M.  
*C.R. Acad. Sci.*, 1968, 267, 1601.
- 29 - AUBRY J. GLEITZER C. et ZANNE M.  
*C.R. Acad. Sc.*, 1969, 268, 2173.
- 30 - ZANNE M.  
*Thèse de Doctorat de Spécialité, Nancy*, 1970.
- 31 - BERTAUT E.F., BLUM P. et SAGNIERES A.  
*Acta Cryst.*, 1959, 12, 149.
- 32 - NEEL. L.  
*Atomic Energy Review*, Vol. 4, *Commemorative Issue*  
I.A.E.A. Vienna, 1966.
- 33 - MOSSBAUER R.  
*Z. Für Physik.*, 1958, 151, 124

- 34 - NOVACKI W.  
*Naturwiss.* 1942, 30, 471.
- 35 - HOPPE R. et SCHEPERS B.  
*Naturwiss.* 1960, 47, 376.
- 36 - ARLETT R.H., WHITE J.G., ROBBINS M.  
*Acta Cryst.* 1967, 22, 315.
- 37 - DURIF A.  
*Thèse Doct. Sc., Université de Grenoble*, 1958.
- 38 - DURIF A. et FORRAT F.  
*Bull. Soc. Fr. Miner.*, 1958, 81, 107.
- 39 - DURIF A., LAJZEROWICZ J.  
*Bull. Soc. Fr. Minér.* 1965, 86, 88.
- 40 - LAJZEROWICZ J.  
*Thèse Doct. Sc., Université de Grenoble*, 1964.
- 41 - DELORME C.  
*Thèse Doct. Sc. Université de Grenoble*, 1956.
- 42 - KLASSENS H.A., HOEKSTRA A.H. and COX A.P.M.  
*J. Electrochem. Soc.* 1957, 104, 93.
- 43 - BUTLER K.H. et CASSANOS J.G.  
*J. Electrochem. Soc.*, 1950, 97, 83.
- 44 - ANDERSON J.T. et WELLS R.S.  
*J. Electrochem. Soc.*, 1945, 95, 299.
- 45 - LARACH S.  
*J. Electrochem. Soc.*, 1951, 98, 369.
- 46 - KOELMANS H. et VERHAGEN C.M.C.  
*J. Electrochem. Soc.* 1959, 106, 677.
- 47 - HOFFMAAN M.V.  
*J. Electrochem. Soc.* 1963, 110, 1223
- 48 - DO-DINH C., DURIF A.  
*Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.* 1966, 87, 108.
- 49 - SCHNERING H.G., HOPE R. et ZEMANN J.  
*Z. Anorg. u. Allgem. Chem.* 1960, 305, 241-254.
- 50 - SPITSEBERGEN U.  
*Acta Cryst.*, 1960, 13, 197-198.
- 51 - KANAMARU et KIRIYAMA  
*J. Chem. Soc. Japan. Pure chem. Sect.* 1964, 85, 458
- 52 - BERTAUT E.F.  
*Congrès international sur la physique de l'Etat Solide, Bruxelles*, 1958.



- 53 - OKAZAKI, KUTOBA et MORI.  
*National Techn. Rep.*, 1955, 1, 55.
- 54 - INOUE et I. IDIA  
*Invest. Ferromagnetic Métal, Oxide* 1958, 6, 31.
- 55 - LOTGERING F.K.  
*J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1959, 9, 113.
- 56 - GOTO Y. et TAKADA  
*J. Amer. Ceram. Soc.* 1960, 43, 150.
- 57 - COEURE P., *Bull. Soc. Franç. Miner. Crist.*, 1965, 88, 202.
- 58 - KANAMORI J. *Phys. Chem. Solids*, 1959, 10, 87.
- 59 - GOODENOUGH J.B., *J. Phys. Chem. Solids*. 1958, 6, 287.
- 60 - GOODENOUGH J.B., *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, 6, 287.
- 61 - BERTAUT E.F., BASSI G., BUISSON G., CHAPPERT J., DELAPALME A.  
PAUTHENET R., REBOILLAT H.P. et ALEONARD R.  
*J. Physique*, 1966, 27, 433.
- 62 - TUROV E.A et NAYS V.E.  
*J. Met. U.S.S.R.*, 1960, 9, 10.
- 63 - BERTAUT E.F., *J. Physique Rad.*, 1961, 22, 839.
- 64 - BERTAUT E.F.  
dans "Treatise on Magnétism", Suhl et Rado, III, Chapter 4, p. 149  
*Académie Press, New-York*.
- 65 - BERTAUT E.F.  
*Acta Cryst.* 1968, 24, 217.
- 66 - WOLLAN E.O. KOEHLER W.C.  
*Phys. Rev.* 1955, 100, 545
- 67 - NATHANS R., WILL G. et COX D.E.,  
*Proceedings of Magnetism Conference, Nottingham*, 1965, 327.
- 68 - DELAPALME A.  
*J. Phys. Chem. Solids*, 1967, 28, 1451.
- 69 - BACMANN M., BERTAUT E.F. et BASSI G.  
*Bull. Soc. Franç. Minér. Crist.* 1965, 88, 214.
- 70 - CHEVRETON M. et ANDRON B.,  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, 1967, 264, 316.
- 71 - CHAPPERT J.  
*Thèse de Doct. ès Sc.*, 1966, *Faculté des Sciences de Grenoble*.
- 72 - VAN LOEF J.J.  
*Physica*, 1966, 32, 2102.

- 73 - WATSON R.E. et FREEMAN A.J.  
*Phys. Rev.*, 1961, 123, 2027.
- 74 - DOMB C. et SYKES M.F.  
*Phys. Rev.*, 1962, 128, 168.
- 75 - DOMB C. dans "Treatise on Magnetism", Suhl et Rado, II A, chapter I, p. I, Academic Press, New-York.
- 76 - BROUT R.,  
Même volume que (43), chapter 2. P. 43
- 77 - CALLEN E. et CALLEN H.  
*J. Appl. Physics*, 1965, 36, 1140
- 78 - MARSHALL W., GAMMEL J. et MORGAN L.  
*Proc. Roy. Soc.* 1963, 275, 257.
- 79 - ABRAGAM A.  
*Cours d'été de Physique Théorique, Les Houches*, 1961.
- 80 - BROCHOUSE B.N., CORLISS L.M. et HASTINGS J.M.  
*Phys. Rev.* 1965, 98, 721.
- 81 - JOUBERT J.C., BRUNEL M., WAIN TAL A. et DURIF A.  
*C.R. Acad. Sci.*, 1963, 256, 5324.
- 82 - DO-DINH C., BERTAUT E.F. et CHAPPERT J.,  
*J. Physique*, 1969, 30, 566.
- 83 - DO-DINH C., BERTAUT E.F.,  
*Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* 1966, 88, 413.
- 84 - DO-DINH C., CHEVALIER R., BURLET P. et BERTAUT E.F.  
*J. Phys.* 197C, 31, 401.
- 85 - BURLET P. et BERTAUT E.F.  
*C.R. Acad. Sci. Paris*, 1967, 264, 1208.
- 86 - BURLET P. et BERTAUT E.F., *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, 30, 851  
*Thèse de Doct. ès Sc.* 1968, *Faculté des Sciences de Grenoble*.
- 87 - BEAN C.P. et LIVINGSTON J.D.  
*J. Appl. Phys.*, 1959, *Supp.* 30, 1208.
- 88 - COHEN J., GREER J.M., BAUTHENET R. et SRIVASTAVA K.  
*J. Phys. Soc. Japan*, 1962, 17 *Supp. Bi.* 685
- 89 - RICHARDSON et MILLIGAN W.O.  
*Phys. Rev.* 1956, 102, 1289.
- 90 - BLUME M.  
*Phys. Rev. Let.*, 1965, 14, 4, 96.

- 91 - BOKOV V.A. JUSHCHUK S.I. et POPOV G.V.,  
*Sol. Stat. Com.* 1969, 7, 373.
- 92 - VAN DER WOUDE F. et DEKKER A.J.  
*Phys. Stat. Sol.*, 1965, 9, 775.
- 93 - SATO H., ARROTT A. et KIKUCHI R.  
*J. Phys. Chem. Solids*, 1959, 10, 19.
- 94 - DOMB C. et DALTON N.W.  
*Proc. Phys. Soc.* 1966, 89, 859.
- 95 - FRISCH H.L., SONNENBLICK E. et WYSSOTRY V.A.  
*Phys. Rev.* 1961, 124, 4, 1021.
- 96 a) BERTAUT E.F., BOLLER H., BURLET P., BURLET P. (Mme), CHEVALIER R.  
DO-DINH C., KALLEL A., ROSSAT-MIGNOD J.  
*Conférence Annuelle de Magnétisme de Chicago (16-19 Novembre 1971)*  
(à paraître dans *J. Appl. Phys.*)
- 96 b) CHEVALIER R. et DO-DINH C.  
*J. Phys. Chem. Sol.* (à paraître).
- 97 - NEEL L.  
*C.R. Acad. Sci.*, 1961, 253, 9
- 98 - NEEL L.  
*J. Phys. Soc. Japan*, 1962, 17 Supp. B1
- 99 - VAN DER KRAAM et VAN LOEF,  
*Phys. Letters*, 1966, 20, (6), 614.
- 100 - COLLINS D.W. DEHN J.T. et MULLAY L.N.  
*Mössbauer Effect Methodology*, 1967, 3, 103.
- 101 - SCHIEBER M.  
*Experimental Magnetochemistry*, 1967, 202, North Holland  
Publishing Company Amsterdam.
- 102 - SMIT J. et WIJN H.J.P.  
1959, *Ferrites (Wiley, New-York)*.
- 103 - WENT. J.J., RATHENEA G.W., GORTER E.W. et COSTERHOUT.,  
*Philips Tech. Rev.*, 1952, 13, 194.
- 104 - PAUTHENET R. et RIMET F.  
*C.R. Acad. Sc.* 1959, 249, 1875.
- 105 - CHEVALIER R., DO-DINH C. et BERTAUT E.F.  
(A paraître).
- 106 - GLEITZER C., ZANNEM et ZELLER C.  
*C.R Acad. Sc.*, 1970, 270, 1496.
- 107 - ZANNE M. et GLEITZER C.  
*Bull. Soc. Chim. Fr.* 1971, 5, 1567.

- 108 - SCHOLDER R. et BUNSEN H.  
*Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1955, 282, 268
- 109 - SCHOLDER R.  
*Angew. Chem.*, 1953, 65, 240.
- 110 - VAN HOOK H.J.  
*J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 3786.
- 111 - MORI S.  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 1966, 49, 600.
- 112 - BERTAUT E.F. BLUM P. et SAGNIERES.  
*Act. Cryst.*, 1959, 12, 149.
- 113 a) BUSSEM W. et EITEL W. *Z. Kristallogr.* 1936, 95, 175.
- 113 b) GALLAGHER P.K, et al. *J. Chem. Phys.* 1965, 43, 2, 516.
- 113 bis) DO-DINH C, BERTAUT E.F. et ZANNE M. (à paraître).
- 114 - CORLISS L.M. HASTINGS J.M., KUNNMANN. W. et BANKS E.  
*Act. Cryst.*, 1966, 21, Suppl. A 95.
- 115 - FRIEDMAN, SHAKED H. et SHTRIKMAN.  
*Phys. Letters*, 1967, 25 A, 9.
- 116 - TAKEDA J., YAMGUCHI, TOMIYOSHI S. et al.  
*J. Phys. Soc. Jap.*, 1968, 24, 446.
- 117 - BRISI C. et BURDESE A.  
*La Ricerca Scient.* 1952, 22, 424/8.
- 118 - COEY J.M. et SAWATZKY  
*Phys. Stat. Sol. (b)*, 1971, 44, 673.
- 119 - COEY J.M.D. et SAWATZKY  
*J. Phys. C. Sol. St. Phys.*, 1971, Vol. 4, 2386
- 120 - COEY J.M.D. (Communication personnelle).

<u>TABLE DES MATIERES</u>		Pages
<i>INTRODUCTION ET HISTORIQUE</i>		1
 <i>PARTIE EXPERIMENTALE</i>		
<i>TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE</i>		
<i>TECHNIQUES EXPERIMENTALES</i>		5
I - DIFFRACTION DE RAYONS X		6
II - DIFFRACTION DES NEUTRONS		8
III - EFFET MOSSBAUER		10
A. Interaction d'origine électrique		11
B. Interaction d'origine magnétique		11
C. Appareillage		12
IV - MESURES MAGNETIQUES (Cf. Chapitre-Annexe VI, page 103)		
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>		14

PREMIERE PARTIE

*LE FERRITE DE BARYUM  $Ba Fe_2 O_4$   
ET LES COMPOSES DERIVES*

CHAPITRE I

<i>ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE L'ALUMINATE DE BARYUM</i>		15
I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE		16
A.. Structure et paramètres cristallographiques		16
B. Relations entre $Ba Al_2 O_4$ et d'autres composés		17
II - NOUVELLE ETUDE STRUCTURALE DE $Ba Al_2 O_4$		19
A.. Etude aux rayons X		19
B.. Etude par diffraction neutronique		21

III - ETUDE DE LA SUBSTITUTION TOTALE DE L'ALUMINIUM DANS $Ba Al_2 O_4$	21
A. Considérations générales	21
B. Résultats	24

<i>LEGENDES DES FIGURES</i>	32
-----------------------------	----

CHAPITRE II

<i>ETUDE DU MONOFERRITE DE BARYUM <math>Ba Fe_2 O_4</math></i>	33
--	----

<i>HISTORIQUE</i>	33
-------------------	----

I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE DE $Ba Fe_2 O_4$ - CORRELATIONS STRUCTURALES AVEC $Ba Al_2 O_4$	34
II - PREPARATION ET ETUDE AUX RAYONS DES ECHANTILLONS	37
III - DIFFRACTION NEUTRONIQUE	39
A. Dépouillement du diagramme	39
B. Configuration magnétique	40
C. Recherche de la configuration par la théorie des groupes	40
D. Valeur du spin	43
IV - EFFET MOSSBAUER	47
A. Structure hyperfine	48
B. Variation thermique du champ interne	48
C. Couplage quadrupolaire	49

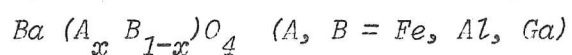
<i>LEGENDES DES FIGURES</i>	51
-----------------------------	----

DEUXIEME PARTIE

LES SOLUTIONS SOLIDES  
ENTRE  $Ba Fe_2 O_4$ ,  $Ba Al_2 O_4$ ,  $Ba Ga_2 O_4$   
ETUDE DES AMAS ACCIDENTELS  
DES EFFETS DES GRAINS FINS

CHAPITRE III

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE DES  
SOLUTIONS SOLIDES



INTRODUCTION AUX SOLUTIONS SOLIDES	52
I - ETUDE AUX RAYONS X : SUBSTITUTIONS PROGRESSIVES	53
A. Résultats expérimentaux	54
B. Discussions	
II - ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE	57
A. Composé $Ba (Fe_{0,75} Al_{0,25})_2 O_4$	57
B. Composé $Ba Fe Al O_4$	
C. Composé $Ba Fe Ga O_4$	62
D. Confirmation de l'arrangement des spins selon c étude du couplage quadrupolaire	62
LEGENDES DES FIGURES	65

CHAPITRE IV

AMAS MAGNETIQUES ACCIDENTELS ET EFFETS DES GRAINS FINS DANS LES SOLUTIONS SOLIDES

DE  $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2 O_4$  et  $Ba (Fe_x Ga_{1-x})_2 O_4$

I - THEORIE DES AMAS ACCIDENTELS DANS LES SOLUTIONS SOLIDES	66
II - THEORIE DU MAGNETISME DES GRAINS FINS	67
A. Quelques traits caractéristiques	68
B. Constitutions des grains. Moment magnétique permanent	68
C. Propriétés magnétiques	69
D. Températures de blocage	69
III - ETUDE DE $Ba (Fe_x Al_{1-x})_2 O_4$ PAR EFFET MOSSBAUER RESULTATS EXPERIMENTAUX	71
A. Variations de la température de NEEL en fonction de x	71
B. Evolution des spectres en fonction de x - Comportement de grains fins.	71
IV - INTERPRETATION THEORIQUE DE LA CONCENTRATION CRITIQUE $x_c$	73
A. Probabilité d'amas infinis dans le réseau tétraédrique	73
B. Développement approché de $F_n(x)$ par itération	74
C. Comparaison avec les autres théories	76
V - TEMPERATURES DE BLOCAGE DES AMAS MAGNETIQUES FINIS	78
A. Résultats expérimentaux	78
B. Interprétation	78
C. Anisotropie magnéto-cristalline et discussion	80

*LEGENDES DES FIGURES*



TROISIEME PARTIE

LES METAFERRATES DE BARYUM  $Ba Fe O_{3-x}$   
LE FER TETRAVALENT A L'ETAT SOLIDE

INTRODUCTION

LA NON-STOECHIOMETRIE ET LE FER IV

88

CHAPITRE V

ETUDE MAGNETIQUE DE  $Ba_2 Fe_2 O_{5+y}$

I - STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE	91
II - EFFET MOSSBAUER	93
III - MESURES MAGNETIQUES	94
IV - DIFFRACTION NEUTRONIQUE	94
LEGENDES DES FIGURES	102

CHAPITRE ANNEXE VI

ETUDE MAGNETIQUE DE  $Ba Fe O_{3-x}$

RESULTATS PRELIMINAIRES 103

RESUME ET CONCLUSION 106

ANNEXE I

- Développement en série de F (x)	111
-----------------------------------	-----

ANNEXE II

- Résolutions des systèmes d'équations	113
--	-----

ANNEXE III

- Couplages magnétoélectriques	
- Applications du cas du ferrite de baryum $Ba Fe_2 O_4$	

ANNEXE IV

- Remarque sur la construction des tableaux 18	115a
--	------

BIBLIOGRAPHIE

118

TABLES DES MATIERES

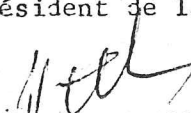
125

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 22 FEV. 1972

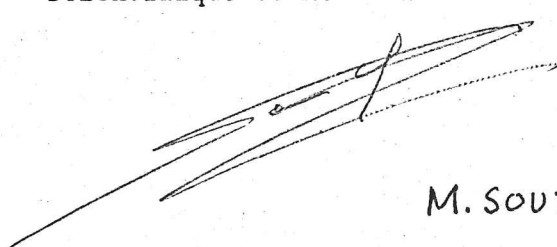
le Président de la thèse

  
Professeur L. NÉEL  
MEMBRE DE L'INSTITUT  
DIRECTEUR DU LABORATOIRE  
DE MAGNÉTISME

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le 6 Mars 1972

le Président de l'Université  
Scientifique et Médicale

  
M. SOUTIF