

## ETUDE PAR RAYONS X ET NEUTRONS DE LA SERIE ISOMORPHE $ATiO_5$ ( $A = Cr, Mn, Fe,$     $T =$ TERRES RARES)

G. BUISSON

Centre d'études Nucleaires, Cedex 85, 38-Grenoble-Gare, France

(Received 15 July 1969)

**Résumé**— Les composés  $ATiO_5$  sont isomorphes à  $Mn_2HoO_5$  pour les terres rares de la première série dont le rayon ionique  $r(T)$  est compris entre  $r(Pr)$  et  $r(Gd)$ . Dans les préparations cette structure est en compétition avec celles du type pyrochlore et pérovskite de formule respective  $Ti_2T_2O_7$  et  $ATO_3$ . Un des buts de cette étude fut de déterminer dans  $ATiO_5$  la distribution des ions  $A^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  sur les deux sites possibles, dont l'un possède un environnement octaédrique en oxygène et l'autre un environnement de cinq oxygènes disposés au sommet d'une pyramide à base carrée. Une étude par diffraction de neutron sur  $CrTiNdO_5$  et  $FeTiNdO_5$  a montré que 95% du  $Cr^{3+}$  et 57% du  $Fe^{3+}$  vont respectivement sur le site octaédrique. Ce comportement s'explique facilement par des considérations de champ cristallin. Dans  $CrTiNdO_5$ , à 13°K  $Cr^{3+}$  et  $Nd^{3+}$  s'ordonnent magnétiquement en même temps pour donner naissance à une structure non colinéaire où les moments de  $Nd$  sont dans le plan  $XY$  ( $+Gx-Ay$ ) ainsi que les moments de 5% d'atome de  $Cr^{3+}$  sur le site pyramide à base carrée ( $+Ay$ ) mais les 95% des moments des atomes de  $Cr^{3+}$  sur le site octaédrique sont suivant  $z$  ( $+Az$ ), couplés dans une même représentation. Le groupe de Shubnikov est  $P6_3m'$ . Dans  $FeTiNdO_5$ ,  $Nd$  n'est pas ordonné et les moments magnétiques de  $Fe$  sont dans le plan  $XY$  avec une configuration non colinéaire  $CxFe$  sur les deux sites. Le groupe de Shubnikov est  $P_{2c}b'$  am'. La direction des moments de  $Nd^{3+}$  dans  $CrTiNdO_5$  et de  $Fe^{3+}$  dans  $FeTiNdO_5$  fait un angle voisin de 12° avec l'axe des  $Y$ . On ne peut expliquer la direction des moments dans  $CrTiNdO_5$  que par couplage anisotrope antisymétrique. Nous n'avons pas observé d'ordre magnétique pour  $MnTiNdO_5$  à 1.5°K.

**Abstract**— The compounds  $ATiO_5$  are isomorphous with  $HoMn_2O_5$  when the rare earth ionic radius is intermediate between that of  $Gd$  and  $Pr$ . Pyrochlore ( $T_2Ti_2O_7$ ) and perovskite ( $ATO_3$ ) structures are found simultaneously. A purpose of this study was to investigate the distribution of  $A^{3+}$  and  $Ti^{4+}$  in  $ATiO_5$  over the two different available sites having an octahedral and square pyramid oxygen environment. A neutron diffraction study of  $Nd$  compounds has shown that  $A^{3+}$  occupation of the octahedral site was 95% and 57% when  $A^{3+}$  is  $Cr^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  respectively. This is easily interpreted using crystal field theory. In  $CrTiNdO_5$  both  $Cr$  and  $Nd$  spins become ordered below 13°K  $Nd^{3+}$  spins lie in the  $XY$  plane ( $+Gx-Ay$ ).  $Cr^{3+}$  ions in octahedral sites (95%) have spins along the  $z$  axis ( $+Az$ ) while the remaining  $Cr^{3+}$  ions square pyramid sites (5%) have spins in the  $XY$  plane ( $+Ay$ ). Shubnikov group is  $P6_3m'$ . In  $FeTiNdO_5$ ,  $Nd^{3+}$  spins are not ordered at 1.5°K  $Fe^{3+}$  spins lie in  $XY$  plane with a  $CxFe$  configuration for both sites. Shubnikov group is  $P_{2c}b'$  am'. For these two compounds the spin direction in the  $XY$  plane makes an angle of approximately 12° with the  $Y$  axis. In  $CrTiNdO_5$  the spin direction can be explained only by assuming anisotropic exchange. No magnetic ordering was observed for  $MnTiNdO_5$ .

UN NOUVEAU composé de formule  $TMn_2O_5$  avec  $T =$  terre rare, a été décrit pour la première fois en 1964[1, 2]. Ce composé était caractérisé par la coexistence de  $Mn^{3+}$  et de  $Mn^{4+}$  en proportion stœchiométrique dans la structure.

L'étude cristalline révélait que ces atomes de  $Mn$  étaient disposés sur deux sites distincts, dont l'environnement était octaédrique

pour l'un, et de 5 oxygènes disposés au sommet d'une pyramide à base carrée pour l'autre (Fig. 1).

La structure magnétique du composé isomorphe  $BiMn_2O_5$ [3] démontrait la complexité des interactions magnétiques et permettait de préciser la place des  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$  sur les deux sites correspondants.

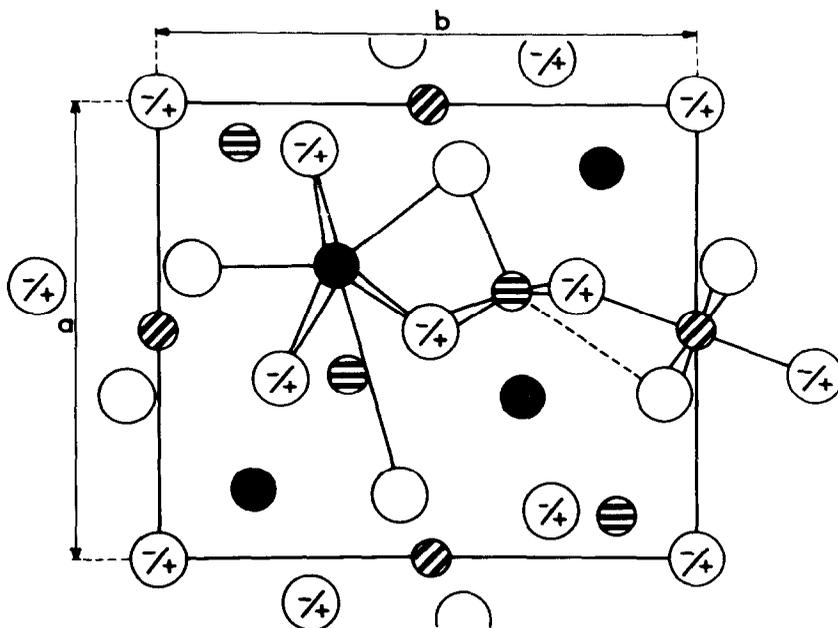


Fig. 1. Projection de la structure de  $\text{HoMn}_2\text{O}_5$  dans le plan  $b$ .

Nous nous proposons dans ce mémoire\* de faire l'étude par rayons X et par Neutrons des propriétés chimiques et physiques des composés  $\text{ATiTO}_5$  isomorphes à  $\text{Mn}_2\text{TO}_5$  ( $\text{A}^{3+} = \text{Cr, Mn, Fe}$ ) ( $\text{T} =$  terres rares)

#### 1. DOMAINE DE STABILITE

Le mélange des oxydes de  $\text{A}^{3+}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ) avec  $\text{TiO}_2$  et  $\text{T}_2\text{O}_3$  en proportion stœchiométrique est finement broyé et porté au four pendant 48 hr à température fixe.

La poudre est analysée par rayons X. La Fig. 2 résume les résultats des produits obtenus en fonction des différentes terres rares et de la température. Nous obtenons les composés isomorphes de formule  $\text{ATiTO}_5$  avec les terres rares dont le rayon ionique est compris entre celui de Pr et de Gd inclus, dans des domaines de températures variables suivant le cation  $\text{A}^{3+}$  mais en moyenne entre  $1000^\circ$  et  $1300^\circ\text{C}$ . Ces composés isomorphes à

$\text{Mn}_2\text{TO}_5$  sont en compétition avec deux autres structures, pyrochlore et pérovskite de formules respectives  $\text{T}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  et  $\text{TAO}_3$ .

On peut remarquer sur la Fig. 2 que pour les terres rares de petits rayons ioniques, c'est la structure pyrochlore qui est la plus stable, la limite de formation dépendant à la fois de la température et du cation  $\text{A}^{3+}$ . Pour les terres rares de grands rayons ioniques c'est la structure pérovskite qui est la plus stable.

Il est difficile d'obtenir des produits purs et il existe toujours un mélange entre ces trois structures et les produits de départ. C'est entre  $1200^\circ$  et  $1300^\circ$  que nous avons préparé les composés les plus purs en recuisant et rebroyant le mélange des oxydes pendant plusieurs jours. Les composés  $\text{ATiTO}_5$  étant formés, ils se décomposent au point de fusion en donnant lieu soit à la pérovskite soit au pyrochlore.

Nous avons cherché à obtenir les composés isomorphes avec d'autres cations  $\text{A}^{3+}$ . Nos résultats n'ont pas été concluants avec  $\text{A}^{3+}$

\*Thèse n° 3405.

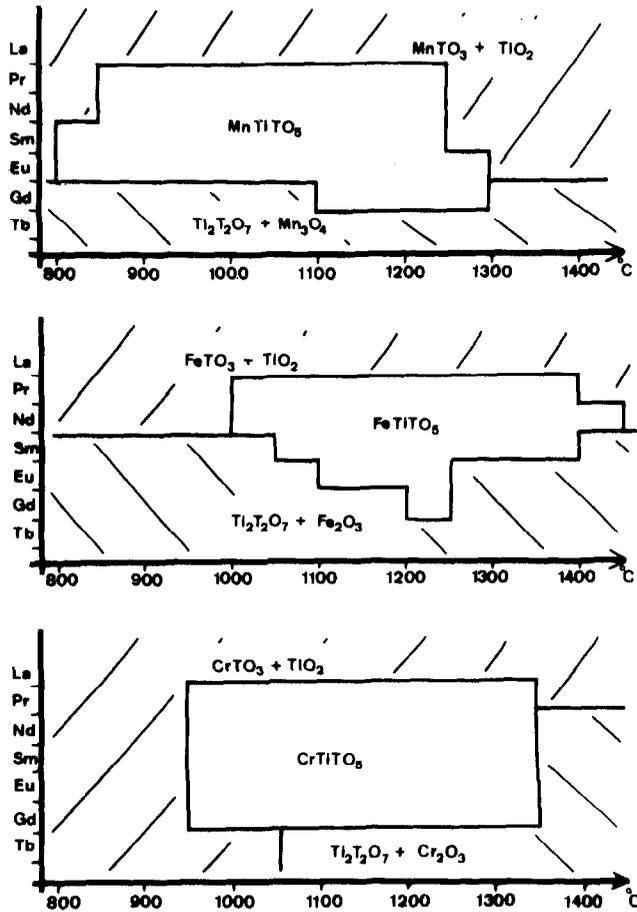


Fig. 2. Diagrammes de phase  $A_2O_3-TiO_2-T_2O_3$  en fonction de la température.

= Ga, Al, Ti, Co, Rh. Nous avons d'autre part essayé de remplacer le  $Ti^{4+}$  par  $Ge^{4+}$  et  $Zr^{4+}$  sans obtenir les produits isomorphes cherchés.

2. DONNEES CRISTALLOGRAPHIQUES PAR Rx

Nous avons indexé les clichés de poudre de rayon X sur chambre de 360 mm avec la longueur d'onde du chrome. La maille est orthorombique. Les groupes d'espaces possibles sont Pbam ou Pba2 ce qui confirme l'isomorphie avec  $TMn_2O_5$ .

Le Tableau 1 donne la valeur des paramètres pour les différentes terres rares et pour les différents cations  $A^{3+}$ . Le Tableau 2 résume

l'indexation d'un cliché de poudre pour la longueur d'onde du Cr.

3. ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

L'étude de la structure aux Rx aurait certainement permis de situer avec précision la place de la terre rare ainsi que celle des cations de transition  $3d$ . mais les facteurs de diffusion des cations  $A^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  étant voisins, il ne nous aurait pas été possible de différencier sur les sites correspondants.

Par contre, avec les neutrons, la longueur de Fermi  $b(Ti)$  étant négative, et celle  $b(Fe)$  et  $b(Cr)$  positive nous pouvons prévoir qu'il sera facile de déterminer la position res-

Tableau 1. Paramètres des mailles orthorhombiques de  $ATiO_5$

|    | Cr    |      |       | a    | Fe   |       | a    | Mn   |       |
|----|-------|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
|    | b     | b    | c     |      | b    | c     |      | b    | c     |
| Pr | 7,58  | 8,68 | 5,81  | 7,57 | 8,72 | 5,855 | 7,59 | 8,72 | 5,83  |
| Nd | 7,56  | 8,67 | 5,80  | 7,54 | 8,71 | 5,85  | 7,55 | 8,69 | 5,82  |
| Sm | 7,50  | 8,62 | 5,79  | 7,50 | 8,69 | 5,83  | 7,49 | 8,65 | 5,81  |
| Eu | 7,475 | 8,60 | 5,785 | 7,47 | 8,67 | 5,825 | 7,46 | 8,60 | 5,805 |
| Gd | 7,45  | 8,59 | 5,785 | 7,43 | 8,65 | 5,82  | 7,43 | 8,56 | 5,795 |

pective de ces cations. Quant aux ions d'oxygène il est bien connu que  $b(0)$  est suffisamment grand pour permettre leur positionnement. A basse température, nous avons d'autre part la contribution dû à l'ordre des atomes magnétiques; par leurs moments magnétiques nous pourrions ainsi confirmer les paramètres des sites dans lesquels ils se placent et déterminer la structure magnétique du composé.

### 1. $CrTiNdO_5$

La Fig. 3 représente les diagrammes de neutrons à la longueur d'onde  $\lambda = 1,106 \text{ \AA}$  enregistrés à la température ambiante et à  $4,2^\circ\text{K}$ .

*Affinement de la structure cristalline.* Il est difficile d'affiner avec précision la structure en considérant le faible nombre de raies nucléaires non multiples par rapport au grand nombre de paramètres qui-interviennent. D'autre part nous ne connaissons pas le pourcentage de Cr ou de Ti sur les 2 sites  $4h$  et  $4f$  (voir le Tableau 3 pour les différents sites ou ils peuvent se trouver); nous devons donc introduire une variable supplémentaire qui fixe la distribution de ces cations.

Pour affiner la structure nous avons employé un programme spécialement écrit pour les raies multiples par BASSI du CEN/G. Nous l'avons utilisé en introduisant successivement différents pourcentages de Cr sur le site  $4h$  ou son complément sur le site  $4f$ . Par itérations nous n'avons observé une convergence des valeurs que pour des pour-

centages compris entre 0 et 6% de  $Cr^{3+}$  sur le site  $4h$ . Le résidu cristallographique le plus bas correspond à 0% de  $Cr^{3+}$  sur le site  $4h$  et 100 pour cent sur le site  $4f$ . Cependant le calcul montre certaines incompatibilités des distances interatomiques en particulier sur les sites  $4f$  et  $4h$ . Les distances interatomiques les plus vraisemblables, correspondent à un affinement avec 5% de  $Cr^{3+}$  et 95% de  $Ti^{4+}$  sur le site  $4h$  et 95% de  $Cr^{3+}$  et 5% de  $Ti^{4+}$  sur le site  $4f$ .

Le Tableau 3 donne le résultat de cet affinement.

*Structure magnétique.* Par mesure magnétique nous observons à  $13^\circ\text{K}$  un point de transition qui correspond à un ordre magnétique coopératif du Cr et de la terre rare. La transition correspondant à l'ordre du Cr seul n'est pas appréciable. Pour observer l'ordre du Cr seul nous avons dû opérer en diffraction neutronique à plus haute température, dans un vase à température variable. Le diagramme obtenu à  $30^\circ\text{K}$  est sensiblement identique à celui correspondant à la température ambiante, aux impuretés près, qui sont  $Cr_2O_3$  et  $NdCrO_3$  ordonnés magnétiquement à ces températures et représentés sur la Fig. 3

Nous en déduisons qu'à  $30^\circ\text{K}$  le  $Cr^{3+}$  n'est pas ordonné. Le diagramme à  $4,2^\circ\text{K}$  qui correspond à l'ordre du Cr et de la terre rare, permet d'observer des intensités magnétiques qui s'indexent dans la maille cristalline, donc  $\mathbf{k} = 000$ .

*Théorie macroscopique de Bertaut.* Les cations en position  $4g$  sont numérotés de

Tableau 2. Indexation d'un cliché de poudre de  $\text{FeTiSmO}_5$  ( $\lambda\text{CR}$ )

| HKL | $\text{Sin}^2 \theta_{\text{obs.}}$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $\text{Sin}^2 \theta_{\text{calc}}$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | H $\bar{K}$ L | $\text{Sin}^2 \theta_{\text{obs.}}$<br>( $\times 10^{-4}$ ) | $\text{Sin}^2 \theta_{\text{calc}}$<br>( $\times 10^{-4}$ ) |
|-----|---|---|---------------|---|---|
| 001 |   | 386   | 251           | 5670  | 5663  |
| 110 | 391   | 407   | 510           | 6014  | 6005  |
| 111 | 802   | 793   | 152           | 6133  | 6121  |
| 120 | 940   | 928   | 323           | 6273  | 6268  |
| 021 | 1092  | 1081  | 350           |   | 6443  |
| 210 | 1117  | 1107  | 143           | 6462  | 6487  |
| 201 |   | 1319  | 440           |   | 6512  |
| 121 | 1325  | 1314  | 520           | 6512  | 6526  |
| 211 | 1502  | 1493  | 160           |   | 6488  |
| 002 | 1552  | 1544  | 061           | 6661  | 6641  |
| 220 | 1638  | 1628  | 432           |   | 6840  |
| 130 | 1806  | 1797  | 351           | 6848  | 6829  |
| 112 | 1960  | 1951  | 441           |   | 6898  |
| 221 | 2029  | 2014  | 521           | 6918  | 6912  |
| 131 | 2197  | 2183  | 333           | 7141  | 7137  |
| 310 |   | 2272  | 403           | 7219  | 7206  |
| 022 | 2251  | 2239  | 062           | 7810  | 7799  |
| 230 |   | 2497  |               |   |   |
| 202 | 2485  | 2477  | 423           | 7907  | 7901  |
| 311 |   | 2659  | 134           | 7974  | 7973  |
| 212 | 2664  | 2650  | 442           | 8065  | 8056  |
| 140 | 3030  | 3013  | 360           |   | 8354  |
| 222 |   | 3172  | 343           | 8359  | 8353  |
| 321 | 3188  | 3180  | 451           |   | 8462  |
| 132 | 3347  | 3341  | 314           | 8451  | 8449  |
| 141 | 3414  | 3399  | 540           | 8625  | 8611  |
| 003 | 3480  | 3474  | 170           |   | 8746  |
| 330 | 3672  | 3663  | 433           | 8756  | 8770  |
| 400 | 3740  | 3732  | 532           |   | 8939  |
| 113 | 3884  | 3881  | 611           | 8943  | 8957  |
| 331 |   | 4049  | 541           | 9001  | 8997  |
| 232 | 4050  | 4041  | 144           | 9189  | 9189  |
| 401 | 4128  | 4118  | 270           | 9454  | 9446  |
| 042 | 4334  | 4324  | 063           | 9732  | 9729  |
| 123 | 4412  | 4402  | 271           |   | 9832  |
| 150 | 4582  | 4577  | 334           | 9836  | 9839  |
| 332 | 5214  | 5207  | 404           |   | 9908  |
| 402 | 5284  | 5276  | 362           | 9903  | 9898  |
| 412 | 5462  | 5450  |               |   |   |

1 à 4 ainsi que ceux en position 4*h*; ceux en position 4*f* de 5 à 8

cristallographique (et magnétique) du cristal. Les modes magnétiques compatibles avec la

$$\begin{array}{l}
 \begin{array}{ccc}
 \bar{X} Y 0 & -1- & X \bar{Y} 0,5 \\
 X \bar{Y} 0 & -2- & \bar{X} Y 0,5
 \end{array} & & \begin{array}{l}
 0,5 0 Z - 5 \\
 0,5 0 \bar{Z} - 6
 \end{array} \\
 0,5 - X, 0,5 + Y, 0 - 3 - 0,5 - X, 0,5 + Y, 0,5 & & 0 0,5 Z - 7 \\
 0,5 + X, 0,5 - Y, 0 - 4 - 0,5 + X, 0,5 - Y, 0,5 & & 0 0,5 \bar{Z} - 8
 \end{array}$$

L'énergie est invariante dans le groupe symétrie du cristal sont vecteurs de base

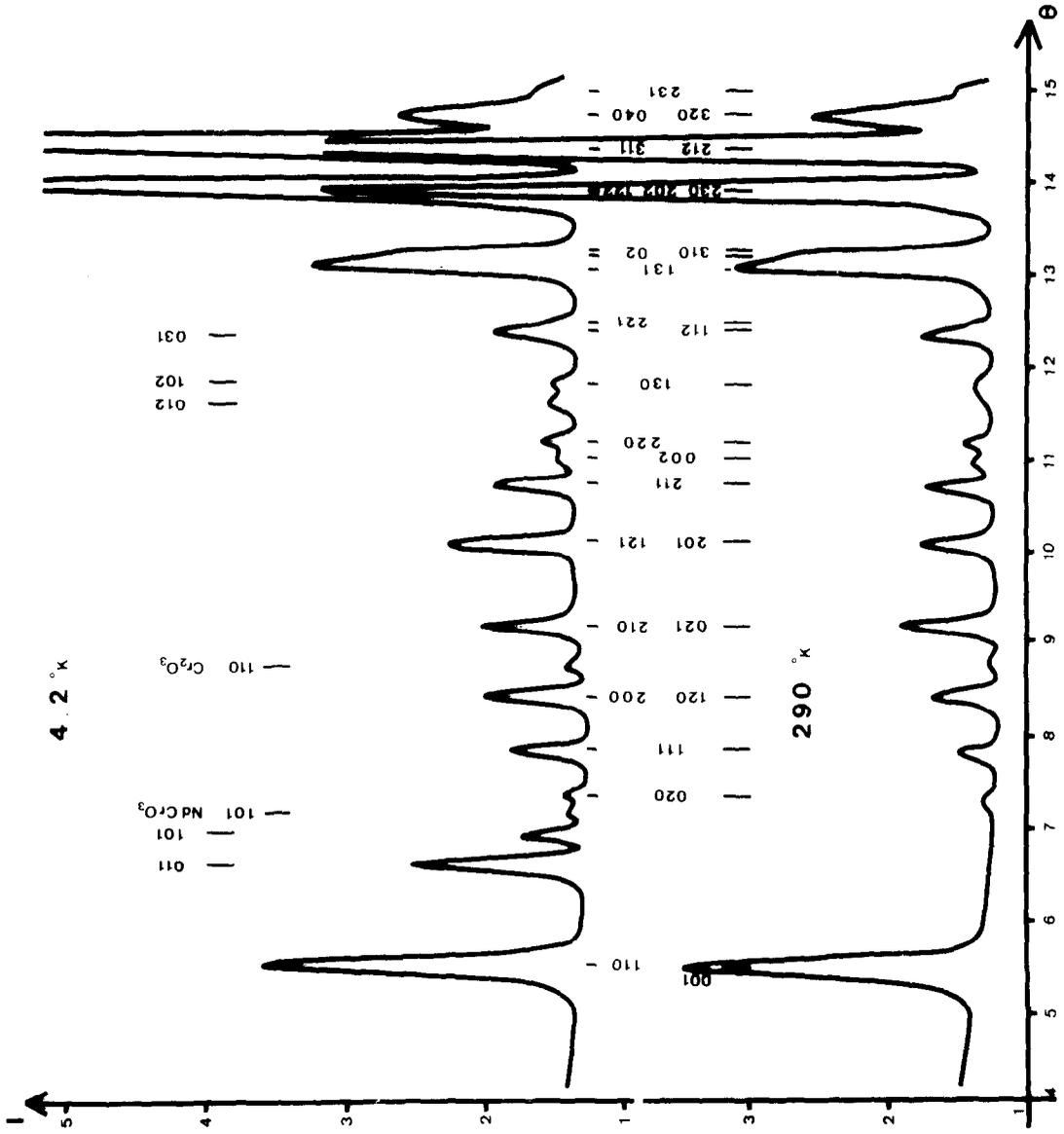


Fig. 3. Diagrammes de diffraction neutronique de CrTiNdO<sub>3</sub> ( $\lambda = 1,106\text{\AA}$ ).

Tableau 3. Paramètres cristallins de CrTiNdO<sub>5</sub>

|              | X     | Y      | Z     | Pbam |
|--------------|-------|--------|-------|------|
| Nd           | 0,142 | 0,172  | 0,0   | 4g   |
| 5% Cr 95% Ti | 0,124 | -0,134 | 0,5   | 4h   |
| 95% Cr 5% Ti | 0,0   | 0,5    | 0,252 | 4f   |
| 0            | 0,111 | -0,285 | 0,260 | 8i   |
| 0            | 0,186 | 0,433  | 0,0   | 4g   |
| 0            | 0,156 | 0,444  | 0,5   | 4h   |
| 0            | 0,0   | 0,0    | 0,300 | 4e   |

des représentations du groupe. Une méthode pour trouver les vecteurs de base est celle de l'opérateur de projection, connaissant les représentations irréductibles du groupe. Lorsque  $k = 0$ , il suffit d'utiliser les représentations du groupe ponctuel  $m\bar{3}m$ . Le Tableau 4 donne la transformation des spins sur l'action des opérateurs de symétrie. Le Tableau 5 donne les modes compatibles suivant les 8 représentations correspondant

Tableau 4. Transformations des spins par les opérateurs de symétrie.

| e               | 2 <sub>1</sub> x | 2 <sub>1</sub> y | 2z               | $\bar{1}$        | $\bar{1}2_{1x}$  | $\bar{1}2_{1y}$  | $\bar{1}2z$      |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| S <sub>1x</sub> | +S <sub>4x</sub> | -S <sub>3x</sub> | -S <sub>2x</sub> | +S <sub>2x</sub> | +S <sub>3x</sub> | -S <sub>4x</sub> | -S <sub>1x</sub> |
| S <sub>1y</sub> | -S <sub>4y</sub> | +S <sub>3y</sub> | -S <sub>2y</sub> | +S <sub>2y</sub> | -S <sub>3y</sub> | +S <sub>4y</sub> | -S <sub>1y</sub> |
| S <sub>1z</sub> | -S <sub>4z</sub> | -S <sub>3z</sub> | +S <sub>2z</sub> | +S <sub>2z</sub> | -S <sub>3z</sub> | -S <sub>4z</sub> | +S <sub>1z</sub> |
| S <sub>5x</sub> | +S <sub>6x</sub> | -S <sub>8x</sub> | -S <sub>5x</sub> | +S <sub>6x</sub> | +S <sub>7x</sub> | -S <sub>7y</sub> | -S <sub>6z</sub> |
| S <sub>5y</sub> | -S <sub>6y</sub> | +S <sub>8y</sub> | -S <sub>5y</sub> | +S <sub>6y</sub> | -S <sub>7y</sub> | +S <sub>7x</sub> | -S <sub>6z</sub> |
| S <sub>5z</sub> | -S <sub>8z</sub> | -S <sub>8z</sub> | +S <sub>5z</sub> | +S <sub>6z</sub> | -S <sub>7z</sub> | -S <sub>7z</sub> | +S <sub>6z</sub> |

Tableau 5. Représentations irréductibles du groupe Pbam pour  $k = 000$  et  $k = 00\frac{1}{2}$

|            | Site 4g et 4h | Site 4f | k = 000<br>Groupes de Shubnikov |         |
|------------|---------------|---------|---------------------------------|---------|
| $\Gamma_1$ | Cz            | Cz      | Pbam                            |         |
| $\Gamma_2$ | Cx            | Fy      | Cx                              | Fy      |
| $\Gamma_3$ | Fx            | Cy      | Fx                              | Cy      |
| $\Gamma_4$ | Fz            | Fz      | Pb'a'm                          |         |
| $\Gamma_5$ | Ax            | Gy      | Gz                              | Pb'a'm' |
| $\Gamma_6$ | Gz            | Ax      | Gy                              | Pb'am   |
| $\Gamma_7$ | Az            | Gx      | Ay                              | Pba'm   |
| $\Gamma_8$ | Gx            | Ay      | Az                              | Pbam'   |

à  $P\ 222 \times \bar{1}$ . Les lettres F G C A correspondent aux arrangements bien connus des spins.

$$F = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 \quad C = S_1 + S_2 - S_3 - S_4$$

$$G = S_1 - S_2 + S_3 - S_4 \quad A = S_1 - S_2 - S_3 + S_4$$

Il en est de même pour S<sub>5</sub>, S<sub>6</sub>, S<sub>7</sub>, S<sub>8</sub>

*Configurations magnétiques observées.*  
Lorsque l'énergie est d'ordre deux dans les spins les modes couplés doivent appartenir à une même représentation irréductible.

La seule structure compatible avec les intensités observées correspond à la représentation  $\Gamma_8$ . En effet nous expliquons les intensités magnétiques observées, en admettant l'existence des modes +Gx et -Fy sur les sites 4g (Nd<sup>3+</sup>) et Ay sur le site 4h (5% Cr<sup>3+</sup>) et +Az sur le site 4f (95% de Cr). Les moments magnétiques font un angle de 12° avec l'axe des y pour le site 4g; ils sont suivant y pour le site 4h et suivant z sur le site 4f.

La Fig. 4 représente la direction des moments magnétiques sur les différents sites.

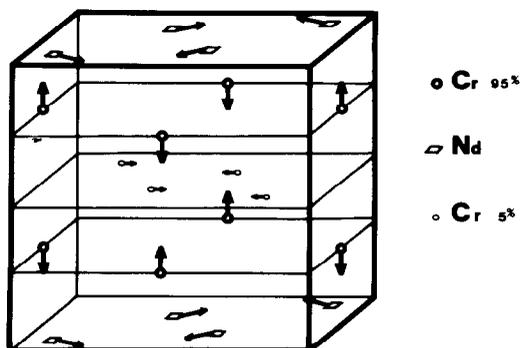


Fig. 4. Structure magnétique de CrTiNdO<sub>5</sub>.

Le Tableau 6 donne la correspondance entre I<sub>obs.</sub> et I théorique pour les différentes réflexions.

Nous avons pris les valeurs du facteur de forme *f* de Nd de [4] et pour Cr<sup>3+</sup> de [5]. Nous devons remarquer que la décroissance des facteurs *f* des références citées ci-dessus n'est pas assez prononcée puisque les intensités théoriques restent systématique-

ment plus élevées aux grands angles que celles observées.

La précision sur le site à 5% de  $\text{Cr}^{3+}$  est insuffisante pour pouvoir préciser l'angle des spins avec l'axe des  $y$ .

## 2. $\text{FeTiNdO}_5$

La Fig. 5 représente les diagrammes obtenus par diffraction neutronique ( $\lambda = 1,106 \text{ \AA}$ ) à la température ambiante et à  $1,5^\circ\text{K}$ .

*Affinement de la structure cristalline.* Le problème est identique à celui du produit  $\text{CrTiNdO}_5$ . Nous n'avons que peu de raies de diffraction, un grand nombre de paramètres à affiner, et le pourcentage de  $\text{Fe}^{3+}$  sur le site  $4h$  et  $4f$  n'est pas connu. Par affinements successifs, en faisant varier le pourcentage de Fe sur le site  $4h$ , nous avons observé une

convergence des valeurs pour des pourcentages de Fe compris entre 48 et 40 pour cent.

Les distances interatomiques les plus vraisemblables correspondent à 43% de  $\text{Fe}^{3+}$  ou 57% de  $\text{Ti}^{4+}$  sur le site  $4h$ , et 57% de  $\text{Fe}^{3+}$  ou 43% de  $\text{Ti}^{4+}$  sur le site  $4f$ .

Le Tableau 7 résume le résultat de cet affinement.

Tableau 7. Paramètres cristallins de  $\text{FeTiNdO}_5$

|   | X     | Y      | Z     | Pbam |
|---|-------|--------|-------|------|
| Nd  | 0,136 | 0,184  | 0,0   | 4g   |
| 43% $\text{Fe}^{3+}$ 57% $\text{Ti}^{4+}$ | 0,088 | -0,156 | 0,5   | 4h   |
| 57% $\text{Fe}^{3+}$ 43% $\text{Ti}^{4+}$ | 0,0   | 0,5    | 0,238 | 4f   |
| 0   | 0,107 | -0,296 | 0,247 | 8i   |
| 0   | 0,206 | 0,429  | 0,0   | 4g   |
| 0   | 0,179 | 0,404  | 0,5   | 4h   |
| 0   | 0,0   | 0,0    | 0,285 | 4e   |

Tableau 6. Intensités magnétiques observées et calculées pour  $\text{CrTiNdO}_5$

| $Hkl$ | I cal.  | I obs. |
|-------|---------|--------|
| 001   | ] 31    | 28     |
| 110   |         |        |
| 020   |         | 0      |
| 011   | 353     | 355    |
| 101   | 97      | 99     |
| 111   | 78,6    | 75     |
| 120   | ] 125,5 | 130    |
| 200   |         |        |
| 021   |         |        |
| 210   | 13      | 25     |
| 121   | ] 320   | 292    |
| 201   |         |        |
| 211   |         | 118    |
| 002   | 0       | 0      |
| 220   | 46,4    | 37     |
| 012   | 179,6   | 146    |
| 130   | ] 23    | 15     |
| 102   |         |        |
| 221   |         |        |
| 031   | 220,4   | 180    |
| 112   |         |        |

$R = 10,5\%$ ;  $\mu\text{Nd} = 2,89$   
 $\mu\text{B} \pm 0,15$ ;  $\mu\text{Cr} = 2,95 \mu\text{B}$   
 $\pm 0,15$ .

*Structure magnétique.* Le diagramme à  $1,5^\circ\text{K}$  s'indexe en doublant la maille cristalline suivant C. Le vecteur de propagation est donc  $\vec{k} = (00\frac{1}{2})$ .

*Théorie Macroscopique de Bertaut.* Les cations sont numérotés de 1 à 4 dans la position  $4h$  et de 5 à 8 dans la position  $4f$  comme pour  $\text{CrTiNdO}_5$ .

On emploie la même méthode que précédemment, c'est à dire celle de l'opérateur de projection, mais il faut trouver les représentations irréductibles correspondant au vecteur  $k = 00\frac{1}{2}$ . On emploie alors la méthode d'Olbrychski, qui étudie les relations entre éléments générateurs

$$\begin{aligned} 2_{1x} &= (2_x | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) & (2_{1x})^2 &= (\epsilon | 100) \\ 2_{1y} &= (2_y | \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0) & (2_{1y})^2 &= (\epsilon | 010) \\ \bar{1} &= (\bar{1} | 000) & (\bar{1})^2 &= (\epsilon | 000) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 2_{1x} 2_{1y} &= (\epsilon | \bar{1}\bar{1}0) 2_{1y} 2_{1x} \\ 2_{1x} \bar{1} &= (\epsilon | 110) \bar{1} \quad 2_{1x} \\ 2_{1y} \bar{1} &= (\epsilon | 110) \bar{1} \quad 2_{1y} \end{aligned}$$

ce qui donne les relations suivantes entre

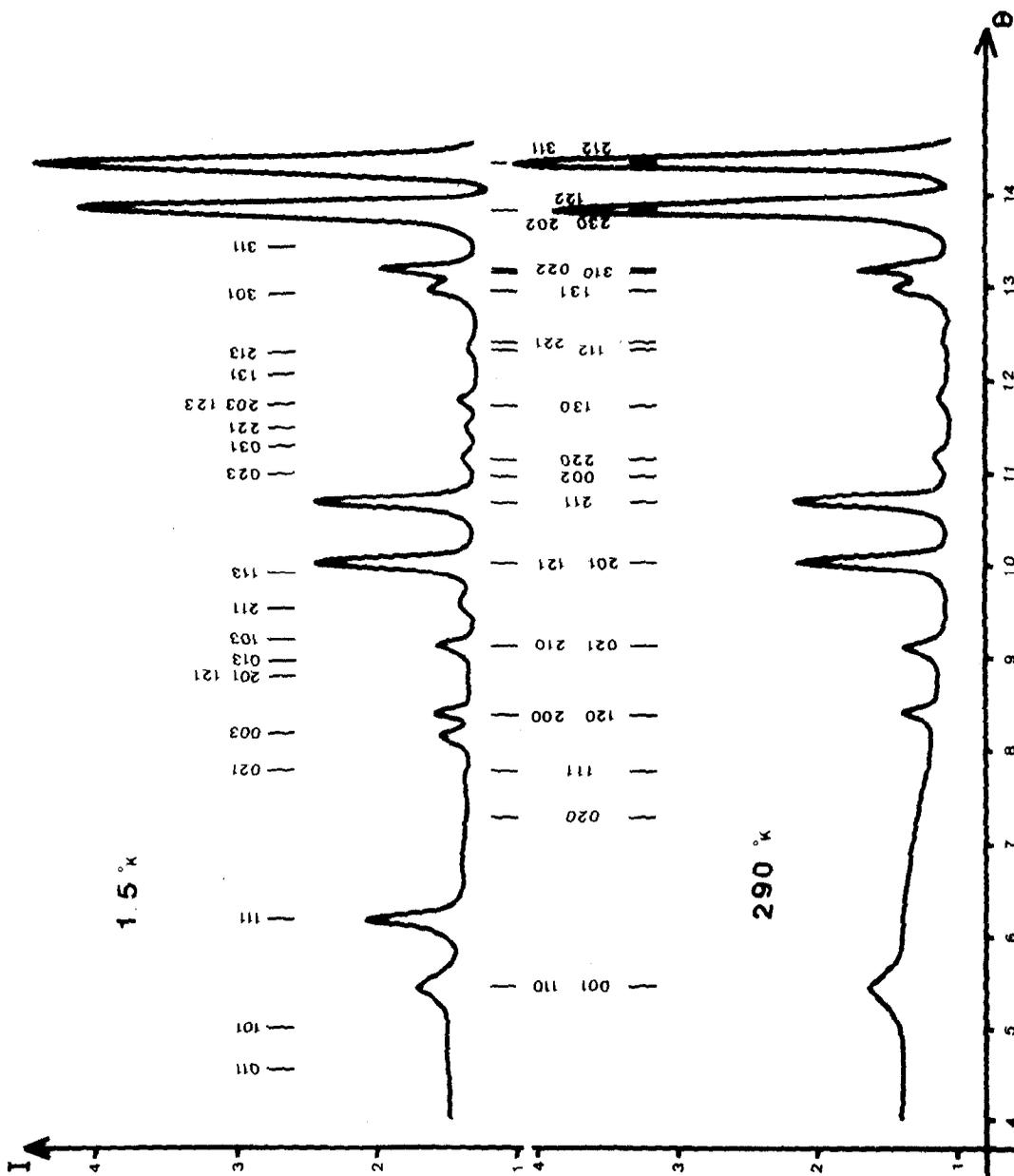


Fig. 5. Diagrammes de diffraction neutronique de  $\text{FeTiNdO}_5$  ( $\lambda \approx 1.106 \text{ \AA}$ ).

matrices représentatives pour  $h = 000,5$

$$(D(2_{1x}))^2 = +1 \quad (D(2_{1y}))^2 = +1$$

$$(D(\bar{1}))^2 = +1$$

$$D(2_{1x}) D(2_{1y}) = D(2_{1y}) D(2_{1x})$$

$$D(2_{1x}) D(\bar{1}) = D(\bar{1}) D(2_{1x})$$

$$D(2_{1y}) D(\bar{1}) = D(\bar{1}) D(2_{1y})$$

Ces matrices commutent, donc les représentations irréductibles sont de dimension 1 et comme il y a 8 éléments dans le groupe ponctuel, il y aura 8 représentations irréductibles. Ceci était prévisible, car il n'y a pas d'élément générateur de translation suivant  $z$ . Par la méthode de l'opérateur de projection on obtient ainsi les mêmes modes compatibles que dans le cas de  $\text{CrTiNdO}_5$  (Tableau 5).

#### Configurations magnétiques observées.

La seule structure compatible avec les intensités observées correspond à la représentation  $\Gamma_2$  (Tableau 5) Le groupe de Shubnikov est  $P_{2c}$  b'am'. Nous expliquons les intensités magnétiques observées, en admettant l'existence des modes  $-Cx + Fy$  sur le site  $4h$  (43% de Fe), et  $+Cx - Fy$  sur le site  $4f$  (57% Fe). La faiblesse des intensités observées ne nous permet pas de trancher entre ces modes et  $-Cx + Fy$  sur  $4h$  et  $-Cx + Fy$  sur  $4f$ . Les moments magnétiques sur les 2 sites font un angle de  $15^\circ$  avec l'axe des  $y$ .

La Fig. 6 représente la direction des moments sur les différents sites. Le Tableau 8 donne la correspondance entre I obs. et I calculées.

Nous avons pris les valeurs de  $f$  pour le fer, de [6].

### 3. $\text{MnTiNdO}_5$

Pour ce composé l'étude est différente, en effet les  $b(\text{Mn})$  et  $b(\text{Ti})$  sont négatifs et de valeurs identiques. Il sera donc impossible de les distinguer par affinement sur les intensités nucléaires.

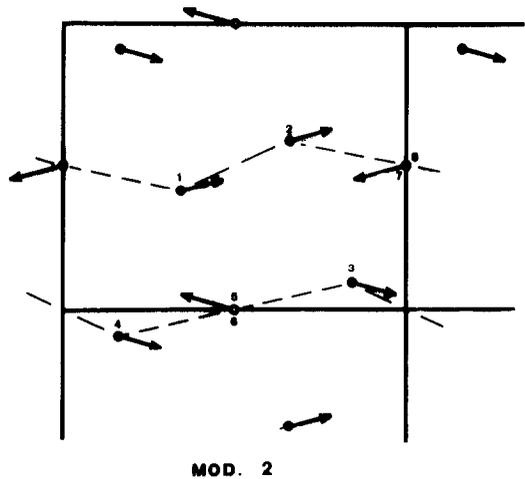
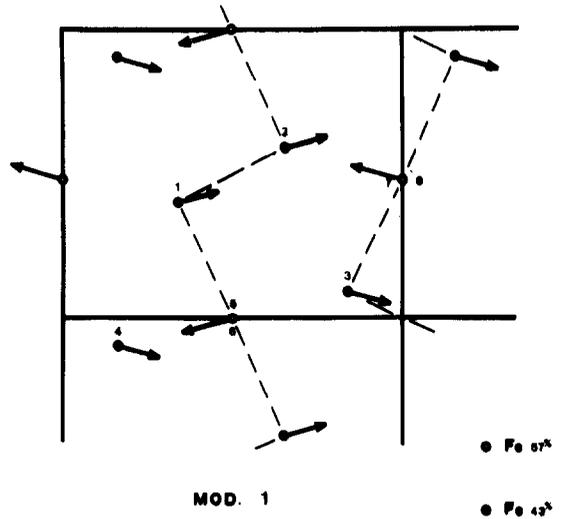


Fig. 6. Projection de la structure magnétique de  $\text{FeTiNdO}_5$  (la maille double suivant  $c$ ).

Il reste uniquement la détermination de la structure magnétique. Or le diagramme de Diffraction Neutronique à  $1,5^\circ\text{K}$  est identique à celui obtenu à température ambiante. Les  $\text{Mn}^{3+}$  ne sont pas encore ordonnés magnétiquement.

Tableau 8. Intensités magnétiques, observées et calculées pour FeTiNdO<sub>5</sub>

| Hkh | I cal <sub>1</sub> | I obs | I cal <sub>2</sub> |
|-----|--------------------|-------|--------------------|
| 001 | 0                  | 0     | 0                  |
| 011 | 0,3                | ] 5[  | 5,4                |
| 101 | 2,3                |       | 0                  |
| 111 | 87                 |       | 87                 |
| 021 | 5,6                | 0     | 5,6                |
| 003 | 55,6               | 55,1  | 55,6               |
| 201 | 5,2                | ] 15[ | 5,2                |
| 121 | 7,7                |       | 1,7                |
| 013 | 4,6                |       | 0                  |
| 103 | 0                  |       | 5                  |
| 211 | 18,5               |       | 24                 |
| 113 | 12,1               | 15    | 12,1               |
| 023 | 4,9                | 0     | 4,9                |
| 031 | 5                  | 0     | 0                  |
| 221 | 18,9               | 23    | 18,9               |
| 203 | 41,9               | ] 44[ | 41,9               |
| 123 | 6,9                |       | 8,3                |
| 131 | 0                  |       | 0                  |
| 213 | 24                 | 26    | 16,5               |
| 301 | 0                  |       | 0                  |
| 311 | 24,9               | 30    | 24,9               |

S(eff) = 0,935 (théorique); R<sub>1</sub> = 15%;  
R<sub>2</sub> = 18%.

4. DISCUSSIONS

Environnement des atomes de transition 3d

La structure possédant deux sites différents, l'un octaédrique l'autre "pyramide à base carrée" est assez exceptionnelle pour que l'on se demande quels sites vont choisir les différents cations.

Basolo et Pearson (7) donnent les valeurs théoriques des niveaux d'énergie des orbitales d dans des champs cristallins de différentes

symétries en particulier pour un octaèdre, une pyramide à base carrée et un tétraèdre (Tableau 9).

Ces calculs ont été faits par la méthode du champ cristallin, en assimilant les ligands à des charges ponctuelles et pour des symétries idéales que nous n'observons que très rarement dans les composés.

D'après ce tableau on peut calculer l'énergie de stabilisation due à l'action du champ cristallin sur les électrons 3d. Cette énergie dépend de la symétrie et du nombre des électrons 3d, donc variera pour les différents cations (Tableau 10).

Ti<sup>4+</sup> ne possède aucun électron 3d et l'énergie de stabilisation sera donc nulle pour n'importe quelle symétrie. Seules interviennent alors les hybridations d'orbitales s, p, d, la covalence et la taille des rayons ioniques. Donc, théoriquement, Ti<sup>4+</sup> peut aller sur n'importe quel des deux sites. L'expérience montre qu'il va dans un octaèdre (structure pérovskite) mais aussi sur des sites bipyramides à base triangulaire (8) comme l'énergie de stabilisation est sensiblement la même pour une bipyramide et une pyramide à base carrée nous pouvons donc penser une dans les composés ATiTO<sub>5</sub>, la position du Ti<sup>4+</sup> sur les 2 sites est indifférente, et il pourra donc aussi bien se trouver dans la site octaédrique que dans le site pyramide à base carrée. C'est ce que nous observons dans nos différents composés.

Si nous considérons maintenant Cr<sup>3+</sup>, nous pouvons observer de la même façon qu'il est peu probable de le trouver dans un

Tableau 9. Niveaux d'énergie des orbitales d dans des champs cristallins de différentes symétries (d'après Basolo et Pearson)

|                        | dx <sup>2</sup> -y <sup>2</sup> | dy <sup>2</sup> | dxy      | dxz      | dyz      |
|------------------------|---------------------------------|-----------------|----------|----------|----------|
| Pyramide à base carrée | 9,14 dq                         | 0,86 dq         | -0,86 dq | -4,57 dq | -4,57 dq |
| Octaèdre               | 6 dq                            | 6 dq            | -4 dq    | -4 dq    | -4 dq    |
| Tétraèdre              | -2,67 dq                        | -2,67 dq        | 1,78 dq  | 1,78 dq  | 1,78 dq  |

Tableau 10. Energie de stabilisation du champ cristallin pour différents cations

|                        | Cr <sup>3+</sup> | Mn <sup>3+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Ti <sup>4+</sup> |
|------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Octaèdre               | -12 dq           | -6 dq            | 0                | 0                |
| Tétraèdre              | -3,56 dq         | -1,78 dq         | 0                | 0                |
| Pyramide à base carrée | -10 dq           | -9,14 dq         | 0                | 0                |

tétraèdre, puisqu'il perd 8,44Dq par rapport à l'octaèdre, de même dans notre cas, Cr<sup>3+</sup> aura tendance à rester sur le site octaédrique plutôt que sur le site "pyramide à base carrée", puisqu'il perd alors 2Dq d'énergie. C'est ce que nous observons, mais alors que l'on ne connaît pas de Cr<sup>3+</sup> sur un site tétraédrique, nous en observons 5 pour cent sur le site "pyramide à base carrée", ce qui peut s'expliquer par la faible différence de stabilisation.

En ce qui concerne Fe<sup>3+</sup>, les énergies de stabilisation sont identiques pour tous les sites, et nous pouvons en tirer les mêmes conclusions que pour Ti<sup>4+</sup>. C'est ce que nous observons puisqu'il y a pratiquement équpartition du Fe<sup>3+</sup> sur les 2 sites. Il faut cependant remarquer une légère préférence du Fe<sup>3+</sup> pour le site octaédrique (57%), qui ne peut pas s'expliquer par une différence de rayon ionique, ceux du Fe<sup>3+</sup> et Ti<sup>4+</sup> étant sensiblement identiques ou bien Fe<sup>3+</sup> préférerait donc l'environnement octaédrique, ou bien Ti<sup>4+</sup> le site "pyramide à base carrée".

Quant à Mn<sup>3+</sup>, théoriquement il préférera nettement le site pyramide à base carrée (gain de 3,14 Dq par rapport à l'octaèdre). Nous n'avons pu le vérifier sur les composés avec Ti, mais nous avons observé que sur le composé isomorphe BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, les ions Mn<sup>3+</sup> vont sur ce site. D'autre part le fait que le composé MnTiNdO<sub>5</sub> ne soit pas ordonné à 1,5°K peut être dû à l'isolement des Mn<sup>3+</sup> dans la structure, puisqu'ils ne sont situés que sur le site 4h (pyramide à base carrée): la liaison magnétique entre les plans des Mn distants de  $c = 5,81$  devient alors

très faible, le site 4f étant occupé par Ti<sup>4+</sup> diamagnétique.

### Interactions magnétiques

La première remarque concerne l'angle que font les spins avec l'axe des y: 12° pour le spin de Nd dans CrNdTiO<sub>5</sub> et 15° pour celui de Fe dans FeNdTiO<sub>5</sub>. Si l'on ajoute que nous avons trouvé un angle de 13° entre la direction des spins avec l'axe des X dans BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, on se rend compte que la direction d'anisotropie diffère de 90°. Elle correspond à la symétrie des sites: en effet dans BiMn<sub>2</sub>O<sub>5</sub> les moments magnétiques sont dirigés à peu près dans la direction de l'axe de la pyramide à base carrée, pour le composé avec le fer ils sont parallèles au plan de base de la pyramide, et pour Nd dans NdCrTiO<sub>5</sub> où l'environnement est constitué de 8 oxygènes voisins de la terre rare, la direction des moments magnétiques reste parallèle au plan de symétrie de la terre rare et à la base carrée de la pyramide.

La deuxième remarque se rapporte aux interactions Cr-Nd. Deux Cr en  $z = 0,25$  et  $-0,25$  sont couplés entre eux par de fortes interactions négatives à 90°. Ces deux atomes de Cr sont de part et d'autre d'un plan d'atome de Nd ( $z = 0$ ) et les interactions par pont d'oxygène sont identiques, ils devraient donc se coupler de la même façon par rapport à Nd dans le cas d'interactions isotropes: or leurs moments étant opposés nous devons en conclure que les interactions Cr-Nd doivent être anisotropes et antisymétriques.

La troisième remarque est relative aux interactions Fe-Fe entre les atomes des sites 4h et 4f. Les deux atomes de fer du site 4f (57% de Fe) qui sont situés symétriquement par rapport au Fe du site 4h ( $z = 0,5$ ), dont les interactions d'échange s'effectuent par le même oxygène avec un angle voisin de 120°, ont leurs moments magnétiques de même sens et opposés à ceux de ce deuxième site. L'échange est donc isotrope et s'effectue suivant les lignes parallèles de la Fig. 6.

La quatrième remarque est, que deux

atomes de  $\text{Fe}^{3+}$  du site  $4h$ , situé en  $XY$  et  $\bar{X}\bar{Y}$  sont couplés ferromagnétiquement comme dans  $\text{Fe}_2\text{CaO}_4$  et  $\text{UFeO}_4$  (9) et (10) à l'opposé de ceux de  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Mn}^{3+}$  dans  $\text{CrTiNdO}_5$  et  $\text{Mn}_2\text{BiO}_5$ .

Il faut remarquer que cette interaction se fait par pont d'oxygène légèrement supérieur à  $90^\circ$  ( $\text{Fe}_{(7)}\text{O}_{(7)}\text{Fe}_{(7)} = 1000^\circ 18'$ ) et pour des distances entre atomes de fer de  $3,04 \text{ \AA}$ . On retrouve cette distance  $3,06 \text{ \AA}$  entre deux atomes de fer sur le site  $4f$  couplés parallèlement, alors qu'elle est de  $2,78 \text{ \AA}$  entre les 2 atomes couples antiparallèlement ( $\text{Fe}_{(3)}\text{O}_{(5)}\text{Fe}_{(3)} = 78^\circ 22'$ ) où cette courte distance suggère un échange direct comme dans (9) et (10).

*Remerciements*—Nous remercions Monsieur le Professeur Bertaut pour l'attention qu'il a apportée à ce travail, nous remercions mademoiselle Martin pour son aide pour la préparation chimique des divers composés.

## REFERENCES

1. QUEZEL-AMBRUNAZ S., BERTAUT E. F. et BUISSON G., *C.r. hebd. Seanc Acad. Sci., Paris* **258**, 3025 (1964).
2. BERTAUT E. F., BUISSON G., DURIF A., MARESCHAL J., MONTMORY M. C. QUEZEL-AMBRUNAZ S., *Bull. Soc. Chim. France* 1132 (1965).
3. BERTAUT E. F., BUISSON G., QUEZEL-AMBRUNAZ S. et QUEZEL G., *Solid State Commun.* **5**, 25, (1967).
4. KOEHLER W. C. et WOLLAN E. O., *Phys. Rev.* **92**, 1380 (1953).
5. TAKEI W. J., COX D. E. et SHIRANE G., *Phys. Rev.* **129**, 2008, (1963).
6. BROCKHOUSE *et al.*, *Phys. Rev.* **98**, 1721, (1955).
7. BASOLO F. et PEARSON R. G., *Mechanism of Inorganic Reaction*, p. 55. Wiley, New York (1958).
8. GUILLEN M. et BERTAUT E. F., *Cr. hebd. Seanc Acad. Sci., Paris* **262**, 962 (1966).
9. BERTAUT E. F., CHAPPERT J., APOSTOLOV A. et SEMENOV V., *Bull. Sté Franc. Min. et Crist.*, **89**, 206, (1966).
10. BACMANN M., BERTAUT E. F. et BLAISE A., *Cr. hebd. Seanc Acad. Sci., Paris* **266**, 45 (1968).