

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

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 $Ti_2Ti_2O_7$ 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 $P6_3mm'$. Dans $FeTiNdO_5$, Nd n'est pas ordonné et les moments magnétiques de Fe sont dans le plan XY avec une configuration non colinéaire CxFy 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 ($Ti_2Ti_2O_7$) 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 $P6_3mm'$. In $FeTiNdO_5$, Nd^{3+} spins are not ordered at 1.5°K Fe^{3+} spins lie in XY plane with a CxFy 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 $T = \text{terre rare}$, 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.

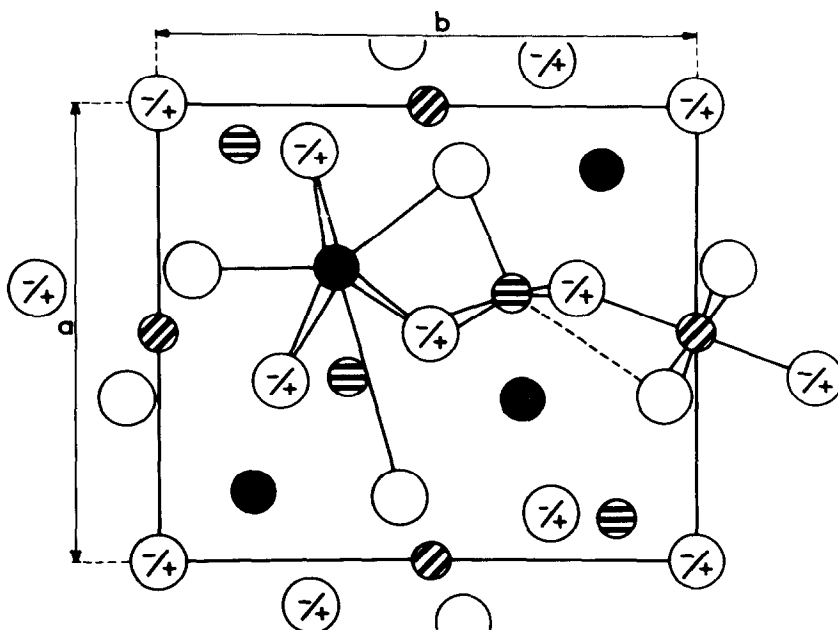


Fig. 1. Projection de la structure de HoMn_2O_5 dans le plan b .

Nous nous proposons dans ce mémoire* de faire l'étude par rayons X et par Neutrons des propriétés chimiques et physiques des composés ATiTO_5 isomorphes à Mn_2TO_5 ($\text{A}^{3+} = \text{Cr, Mn, Fe}$) ($\text{T} = \text{terres rares}$)

1. DOMAINE DE STABILITE

Le mélange des oxydes de A^{3+} (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_2O_3 ou Mn_2O_3) avec TiO_2 et T_2O_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 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 A^{3+} mais en moyenne entre 1000° et 1300°C . Ces composés isomorphes à

Mn_2TO_5 sont en compétition avec deux autres structures, pyrochlore et pérovskite de formules respectives $\text{T}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ et 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 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° et 1300° que nous avons préparé les composés les plus purs en recuisant et rebroyant le mélange des oxydes pendant plusieurs jours. Les composés 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 A^{3+} . Nos résultats n'ont pas été concluants avec A^{3+}

*Thèse n° 3405.

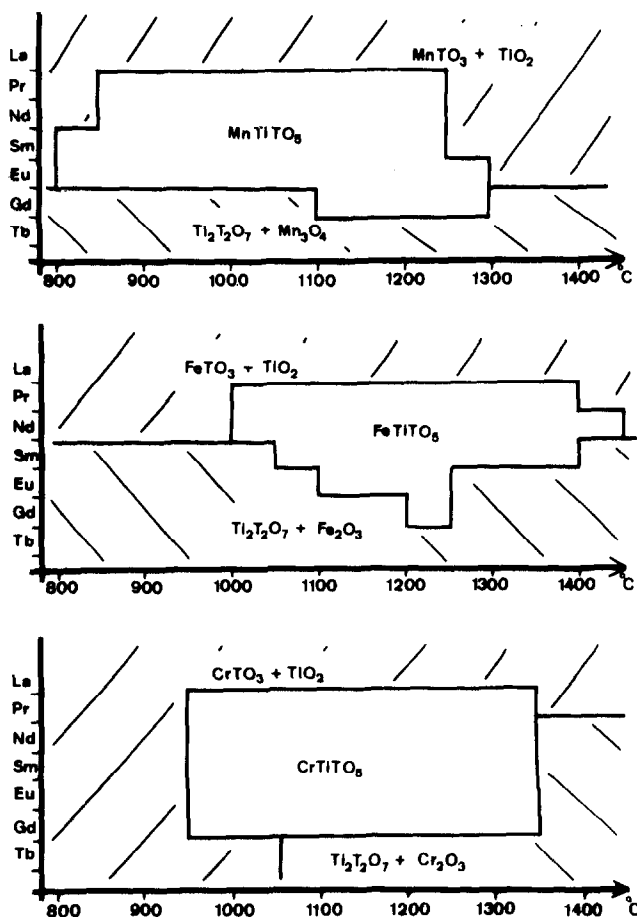


Fig. 2. Diagrammes de phase A_2O_3 - TiO_2 - T_2O_3 en fonction de la température.

= 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 orthorhombique. 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			Fe			Mn		
	<i>b</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
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 où 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°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°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°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 FeTiSmO_5 (λCR)

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

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

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

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

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

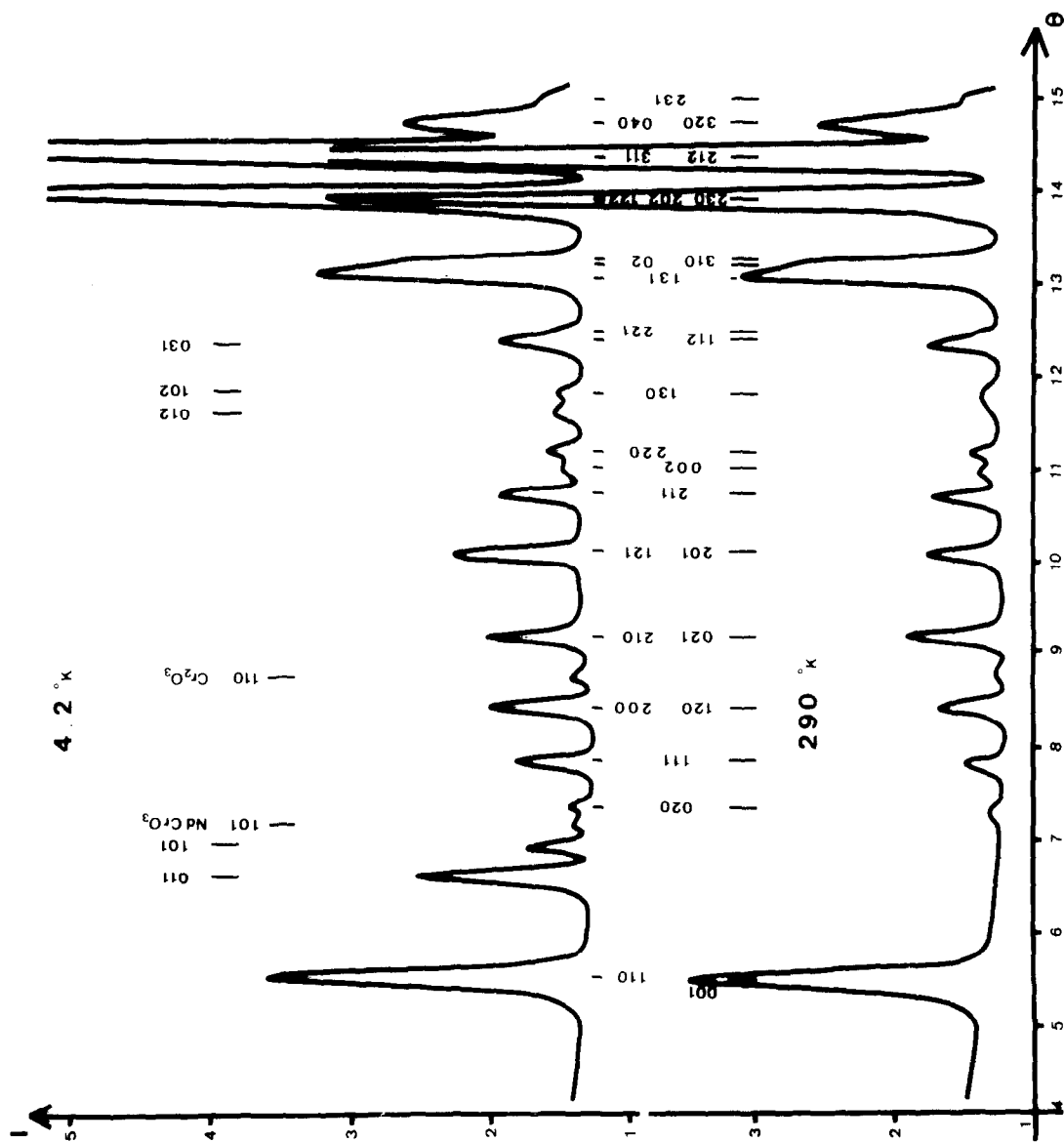


Fig. 3. Diagrammes de diffraction neutronique de CrTiNdO_5 ($\lambda = 1.106 \text{\AA}$).

Tableau 3. Paramètres cristallins de CrTiNdO₅

	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_1x	2_1y	$2z$	$\bar{1}$	$\bar{1}2_1x$	$\bar{1}2_1y$	$\bar{1}2z$
S_{1x}	$+S_{4x}$	$-S_{3x}$	$-S_{2x}$	$+S_{2x}$	$+S_{3x}$	$-S_{4x}$	$-S_{1x}$
S_{1y}	$-S_{4y}$	$+S_{3y}$	$-S_{2y}$	$+S_{2y}$	$-S_{3y}$	$+S_{4y}$	$-S_{1y}$
S_{1z}	$-S_{4z}$	$-S_{3z}$	$+S_{2z}$	$+S_{2z}$	$-S_{3z}$	$-S_{4z}$	$+S_{1z}$
S_{5x}	$+S_{8x}$	$-S_{8x}$	$-S_{5x}$	$+S_{6x}$	$+S_{7x}$	$-S_{7y}$	$-S_{6x}$
S_{5y}	$-S_{8y}$	$+S_{8y}$	$-S_{5y}$	$+S_{6y}$	$-S_{7y}$	$+S_{7x}$	$-S_{6y}$
S_{5z}	$-S_{8z}$	$-S_{8z}$	$+S_{5z}$	$+S_{6z}$	$-S_{7z}$	$-S_{7z}$	$+S_{6z}$

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

$k = 000$					Groupes de Shubnikov
Site 4g et 4h		Site 4f			
Γ_1	Cz		Cz		Pbam
Γ_2	Cx	Fy	Cx	Fy	Pb'am'
Γ_3	Fx	Cy	Fx	Cy	Pba'm'
Γ_4	Fz		Fz		Pb'a'm
Γ_5	Ax	Gy	Gz		Pb'a'm'
Γ_6	Gz	Ax	Gy		Pb'am
Γ_7	Az	Gx	Ay		Pba'm
Γ_8	Gx	Ay	Az		Pbam'

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

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

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

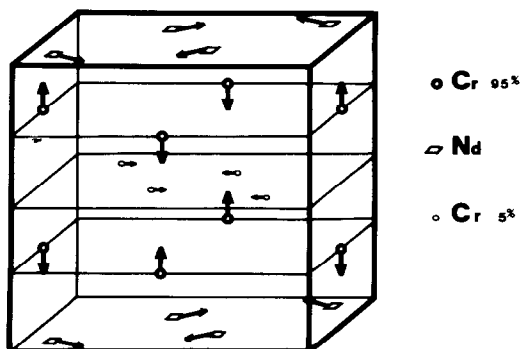
Il en est de même pour S_5, S_6, S_7, S_8

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 Γ_8 . En effet nous expliquons les intensités magnétiques observées, en admettant l'existence des modes $+Gx$ et $-Fy$ sur les sites 4g (Nd³⁺) et Ay sur le site 4h (5% Cr³⁺) 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 CrTiNdO₅.

Le Tableau 6 donne la correspondance entre Iobs. et I théorique pour les différentes réflexions.

Nous avons pris les valeurs du facteur de forme f de Nd de [4] et pour Cr³⁺ 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 Cr^{3+} est insuffisante pour pouvoir préciser l'angle des spins avec l'axe des y .

2. 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 CrTiNdO_5 . Nous n'avons que peu de raies de diffraction, un grand nombre de paramètres à affiner, et le pourcentage de 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 Fe^{3+} ou 57% de Ti^{4+} sur le site $4h$, et 57% de Fe^{3+} ou 43% de Ti^{4+} sur le site $4f$.

Le Tableau 7 résume le résultat de cet affinement.

Tableau 7. Paramètres cristallins de FeTiNdO_5

	X	Y	Z	Pbm
Nd	0,136	0,184	0,0	4g
43% Fe^{3+} 57% Ti^{4+}	0,088	-0,156	0,5	4h
57% Fe^{3+} 43% 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 CrTiNdO_5

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

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

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 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

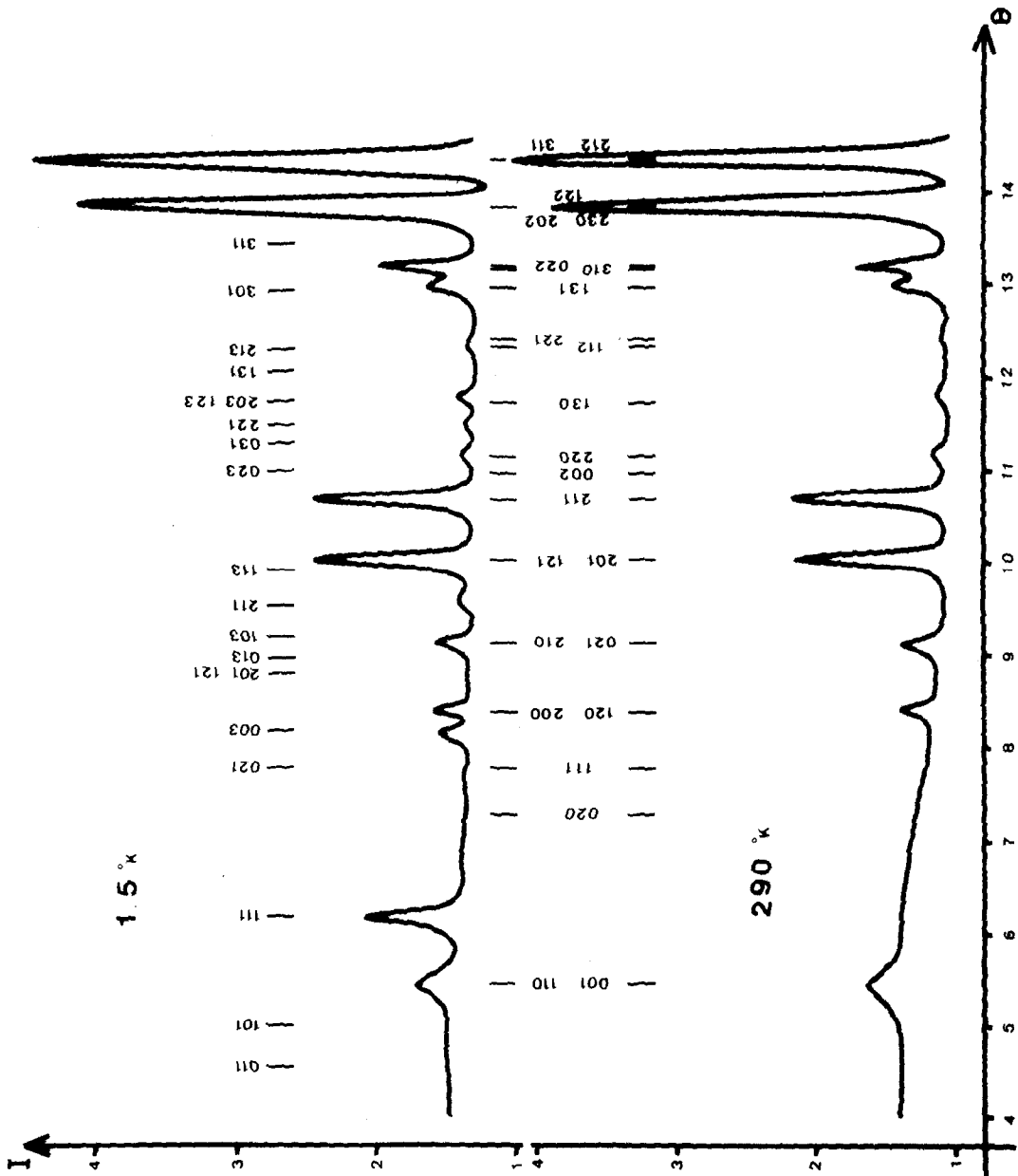


Fig. 5. Diagrammes de diffraction neutronique de FeTiNdO_5 ($\lambda \approx 1.106 \text{ \AA}$).

matrices représentatives pour $h = 00\ 0,5$

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

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

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

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

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

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 CrTiNdO_5 (Tableau 5).

Configurations magnétiques observées.
La seule structure compatible avec les intensités observées correspond à la représentation Γ_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° 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. 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.

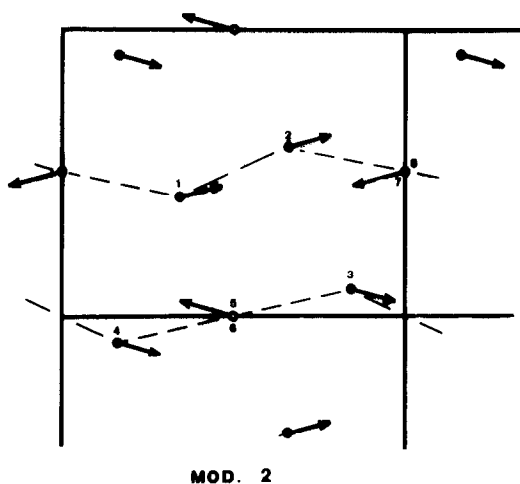
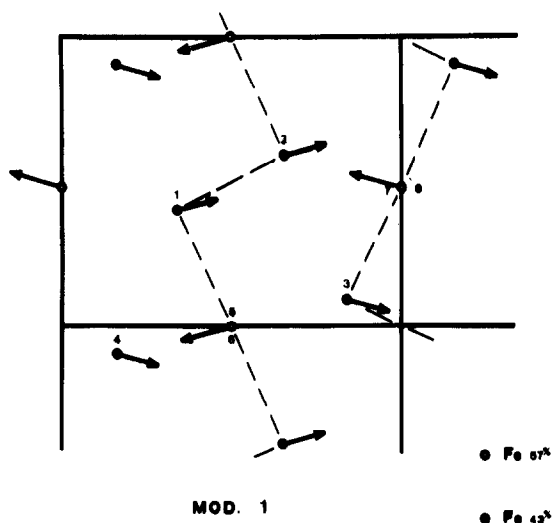


Fig. 6. Projection de la structure magnétique de FeTiNdO_5 (la maille double suivant c).

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 Mn^{3+} ne sont pas encore ordonnés magné-
tiquement.

Tableau 8. Intensités magnétiques, observées et calculées pour FeTiNdO_5

Hkh	$I \text{ cal}_1$	$I \text{ obs}$	$I \text{ cal}_2$
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	0	5
211	18,5	24	30,6
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

$S(\text{eff}) = 0,935$ (théorique); $R_1 = 15\%$;
 $R_2 = 18\%$.

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^{4+} 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^{4+} 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_5 , la position du Ti^{4+} 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^{3+} , 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)

	$dx^2 - y^2$	dy^2	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 ³⁺	Mn ³⁺	Fe ³⁺	Ti ⁴⁺
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, Cr³⁺ 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 Cr³⁺ 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 Fe³⁺, les énergies de stabilisation sont identiques pour tous les sites, et nous pouvons en tirer les mêmes conclusions que pour Ti⁴⁺. C'est ce que nous observons puisqu'il y a pratiquement équpartition du Fe³⁺ sur les 2 sites. Il faut cependant remarquer une légère préférence du Fe³⁺ pour le site octaédrique (57%), qui ne peut pas s'expliquer par une différence de rayon ionique, ceux du Fe³⁺ et Ti⁴⁺ étant sensiblement identiques ou bien Fe³⁺ préférerait donc l'environnement octaédrique, ou bien Ti⁴⁺ le site "pyramide à base carrée".

Quant à Mn³⁺, 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 BiMn₂O₅, les ions Mn³⁺ vont sur ce site. D'autre part le fait que le composé MnTiNdO₅ ne soit pas ordonné à 1,5°K peut être dû à l'isolement des Mn³⁺ 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 Ti⁴⁺ 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 CrNdTiO₅ et 15° pour celui de Fe dans FeNdTiO₅. Si l'on ajoute que nous avons trouvé un angle de 13° entre la direction des spins avec l'axe des X dans BiMn₂O₅, on se rend compte que la direction d'anisotropie diffère de 90°. Elle correspond à la symétrie des sites: en effet dans BiMn₂O₅ 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 NdCrTiO₅ 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 Fe^{3+} du site $4h$, situé en XY et $\bar{X}\bar{Y}$ sont couplés ferromagnétiquement comme dans Fe_2CaO_4 et UFeO_4 (9) et (10) à l'opposé de ceux de Cr^{3+} et de Mn^{3+} dans CrTiNdO_5 et Mn_2BiO_5 .

Il faut remarquer que cette interaction se fait par pont d'oxygène légèrement supérieur à 90° ($\text{Fe}_{(7)}\text{O}_{(7)}\text{Fe}_{(7)} = 1000^\circ 18'$) 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 drivers 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).