



Étude de Cr₂S₃ rhomboédrique par diffraction neutronique et mesures magnétiques

E.F. Bertaut, J. Cohen, B. Lambert-Andron, P. Mollard

► To cite this version:

E.F. Bertaut, J. Cohen, B. Lambert-Andron, P. Mollard. Étude de Cr₂S₃ rhomboédrique par diffraction neutronique et mesures magnétiques. Journal de Physique, 1968, 29 (8-9), pp.813-824. <10.1051/jphys:01968002908-9081300>. <jpa-00206719>

HAL Id: jpa-00206719

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00206719>

Submitted on 1 Jan 1968

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.

ÉTUDE DE Cr_2S_3 RHOMBOÉDRIQUE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE ET MESURES MAGNÉTIQUES

Par E. F. BERTAUT, J. COHEN, Mme B. LAMBERT-ANDRON et P. MOLLARD,
 Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S., B.P. n° 319
 et Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, B.P. n° 269, 38-Grenoble.

(Reçu le 8 décembre 1967.)

Résumé. — La structure magnétique de la variété rhomboédrique de Cr_2S_3 ($\mathbf{a} = 5,94 \text{ \AA}$; $\mathbf{c} = 16,7 \text{ \AA}$; groupe $R\bar{3}$) comprend trois sous-réseaux magnétiques : $3a$ et $3b$ parallèles et $6c$ anti-parallèle. La variation thermique légèrement différente de l'aimantation des sous-réseaux donne lieu à un faible ferrimagnétisme croissant de zéro à 0°K vers un maximum de $2,17 \text{ u.e.m./g}$ à 80°K et disparaissant à la température de Néel de $T_N = 122^\circ\text{K}$. La température de Curie paramagnétique observée est $\theta_p = -636^\circ\text{K}$. Les critères de stabilité permettent d'estimer que l'intégrale d'échange la plus négative, reliant deux cations distants de $2,77 \text{ \AA}$, est inférieure à -36°K . On montre que dans Cr_2S_3 la théorie du champ moléculaire surestime largement la température de Néel.

Abstract. — The magnetic structure of the rhombohedral variety of Cr_2S_3 ($\mathbf{a} = 5.94 \text{ \AA}$; $\mathbf{c} = 16.7 \text{ \AA}$; group $R\bar{3}$) has three magnetic sublattices : $3a$ and $3b$ parallel and $6c$ antiparallel. The slightly different thermal variation of the sublattice magnetizations gives rise to a weak ferrimagnetism increasing from zero at 0°K to a maximum of 2.17 e.m.u./g at 80°K and disappearing at the Néel temperature $T_N = 122^\circ\text{K}$. The paramagnetic Curie temperature is $\theta_p = -636^\circ\text{K}$. Stability criteria allow to estimate that the most negative exchange integral relating two cations at a distance of 2.77 \AA is inferior to -36°K . For Cr_2S_3 the molecular field theory is shown to overestimate largely the Néel temperature.

Introduction. — Après un rappel des paramètres cristallographiques de la variété rhomboédrique de Cr_2S_3 , on analyse les couplages magnétiques possibles entre les trois sites cristallographiques afin de montrer qu'il n'y a qu'un type de structure magnétique compatible avec la théorie des groupes et les résultats de la diffraction neutronique. Il s'agit en fait d'une structure pseudo-antiferromagnétique (deux sous-réseaux à un spin + et un sous-réseau à deux spins —). Bien que l'hamiltonien des spins contienne des couplages vectoriels du type Dzialoshinski-Moriya autorisant l'existence d'un faible ferromagnétisme, la variation thermique du faible moment magnétique observé est montré être en accord avec une autre interprétation basée sur la nature ferrimagnétique presque compensée du composé. Cette interprétation est justifiée dans la deuxième partie. Enfin, on examine dans la dernière partie les trois principaux types d'interaction dont un à échange direct et deux de superéchange à 90° et 130° respectivement. Pour estimer leur ordre de grandeur, on utilise d'une part des critères de stabilité, dérivés d'une certaine matrice et aboutissant à des inégalités, et d'autre part la connaissance d'une égalité, à savoir la relation (commune à la théorie du champ moléculaire et aux théories coopératives) entre la

température de Curie paramagnétique observée θ_p et les intégrales d'échange. On montre à cette occasion que l'approximation du champ moléculaire n'est pas adéquate pour estimer la température de Néel T_N et on en indique la raison.

I. Diffraction neutronique. — Cr_2S_3 existe sous deux formes : trigonale et rhomboédrique. Jellinek [1] a décrit leurs structures cristallographiques. Nous étudions ici la structure magnétique de Cr_2S_3 rhomboédrique ($\mathbf{a} = 5,94 \text{ \AA}$; $\mathbf{c} = 16,7 \text{ \AA}$), celle de Cr_2S_3 trigonal ayant été présentée récemment par Van Laar [2]. Le groupe d'espace de Cr_2S_3 rhomboédrique est $R\bar{3}$. Les positions atomiques sont décrites dans le tableau I.

L'échantillon ayant servi en diffraction neutronique a été préparé au laboratoire de M. le Professeur Pâris (Lyon) par réduction de Cr_2O_3 sous H_2S [3] et contient environ 12 % de Cr_2O_3 . Nous avons enregistré des diffractogrammes à trois températures différentes : 1) à la température ambiante; 2) à celle de l'azote liquide; 3) à celle de l'hélium liquide ($4,2^\circ\text{K}$). Le diagramme observé à température ambiante, donc au-dessus de T_N , représenté sur la figure 1 est en bon accord avec la structure nucléaire proposée par Jelli-

TABLEAU I
POSITIONS ATOMIQUES

En description hexagonale :

$$\left(000; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{3}; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{2}{3}\right) +$$

3Cr en 3 a) : 000

3Cr en 3 b) : 00 $\frac{1}{2}$

6Cr en 6 c) : $\pm (00z)$ avec $z \sim \frac{1}{3}$

18S en 18 f) :

$$\pm (x, y, z; -y, x - y, z; y - x, -x, z)$$

avec $x \sim \frac{1}{3}$; $y \sim 0$; $z \sim \frac{1}{4}$.

En description rhomboédrique :

1Cr en a) : 000

1Cr en b) : $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

2Cr en c) : $\pm (xxx)$

6S en f) : $\pm (xyz; yzx; zxy)$.

nek (cf. tableau II). A la température de l'azote et de l'hélium liquide, aucune raie nouvelle n'apparaît sur le diagramme, seules les intensités de certaines raies augmentent, indiquant un ordre magnétique.

TABLEAU II

INTENSITÉS NUCLÉAIRES
OBSERVÉES ET CALCULÉES
 Cr_2S_3 (température ambiante)

$h \ k \ l$	I_{obs}	$I_{\text{calc. normalisé}}$
—	—	—
0 0 3	83 \pm 11	66
1 0 1	46 \pm 14	49
1 0 2	35 \pm 22	47
1 1 0	131 \pm 45	87
1 0 5	40 \pm 30	30
1 1 3	2 234 \pm 65	2 325
1 1 6	4 058 \pm 133	3 928
3 0 0	4 124 \pm 167	3 645

+ impuretés
de Cr_2O_3

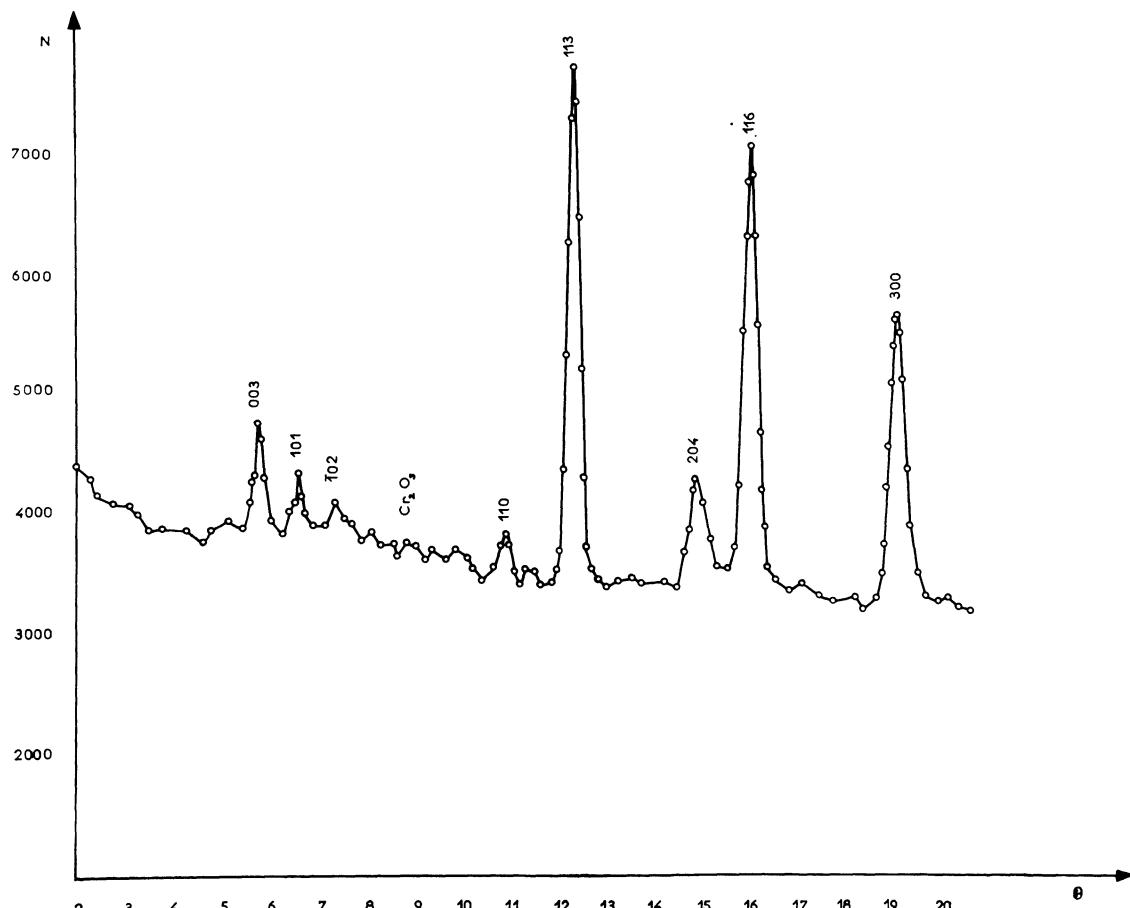


FIG. 1. — Diagramme de diffraction neutronique de Cr_2S_3 rhomboédrique à température ambiante : $\lambda = 1,125 \text{ \AA}$.

Cela est beaucoup plus indicatif d'un ferro ou ferri-magnétique que d'un antiferromagnétique. Comme les mailles cristallographiques et magnétiques restent identiques, le vecteur de propagation [11] est :

$$\mathbf{k} = [000].$$

ANALYSE MACROSCOPIQUE DES CONFIGURATIONS MAGNÉTIQUES. — On construit les matrices de transformation des vecteurs spins sous les opérations du groupe cristallographique. Leurs transposées forment une représentation Γ du groupe. La réduction de Γ fournit les représentations irréductibles dont les vecteurs de base décrivent les configurations possibles des spins [4]. Au vecteur d'onde $\mathbf{k} = 0$ correspond la pleine symétrie du groupe ponctuel $\bar{3} = 3 \times \bar{1}$ qui, abélien, ne possède que des représentations irréductibles à une dimension. Elles sont énumérées dans le tableau III.

TABLEAU III

REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES

DE $\bar{3}$ POUR $k = 0$

$$\omega = \exp 2\pi i/3$$

ÉLÉMENTS	e	3	3^2	$\bar{1}$	$3\bar{1}$	$3^2\bar{1}$
A_g	1	1	1	1	1	1
E_{g_1}	1	ω	ω^2	1	ω	ω^2
E_{g_2}	1	ω^2	ω	1	ω^2	ω
A_u	1	1	1	-1	-1	-1
E_{u_1}	1	ω	ω^2	-1	- ω	- ω^2
E_{u_2}	1	ω^2	ω	-1	- ω^2	- ω

Sites *a* et *b*. — Sous une rotation 3, les composantes d'un vecteur axial se transforment comme celles d'un vecteur polaire (donc comme les coordonnées), tandis que l'inversion laisse le vecteur axial invariant.

La matrice correspondant à la rotation 3 sera notée :

$$\alpha = \begin{bmatrix} \cdot & -1 & \cdot \\ 1 & -1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{I.1})$$

Celle correspondant à l'inversion, notée β , est la matrice unité :

$$\beta = \begin{bmatrix} 1 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 1 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 1 \end{bmatrix}. \quad (\text{I.2})$$

Des relations entre caractères (I.3), où e est l'opération identité, on déduit que les représentations Γ_g du tableau II, soient A_g , E_{1g} et E_{2g} , sont contenues chacune une fois :

$$\begin{aligned} \chi(3) &= \chi(3^2) = \chi(3\bar{1}) = \chi(3^2\bar{1}) = 0 \\ \chi(e) &= \chi(\bar{1}) = 3. \end{aligned} \quad (\text{I.3})$$

De plus, la forme des matrices montre que les composantes *z* se transforment selon A_g et les composantes *x*, *y*, selon E_{1g} ou E_{2g} .

Sites *c*. — Les matrices de transformation seront d'ordre 6. Celle correspondant à la rotation 3 a la forme simple :

$$(3) = \begin{bmatrix} \alpha & 0 \\ 0 & \alpha \end{bmatrix} \quad (\text{I.4})$$

tandis que celle correspondant à l'inversion qui interchange les points $00z$ et $00\bar{z}$ a la forme :

$$(\bar{1}) = \begin{bmatrix} 0 & \beta \\ \beta & 0 \end{bmatrix}. \quad (\text{I.5})$$

Les α et β sont les matrices (I.1) et (I.2) respectivement. On reconnaît aisément que $\chi(e) = 6$, tandis que les traces de tout autre élément de symétrie sont nulles. La représentation correspondante est donc régulière et en l'occurrence elle contient chaque représentation irréductible du tableau II une fois. Les vecteurs de base sont :

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}_{1c} + \mathbf{S}_{2c}; \quad \mathbf{A} = \mathbf{S}_{1c} - \mathbf{S}_{2c}. \quad (\text{I.6})$$

Les composantes de \mathbf{A} appartiennent aux représentations Γ_g et les composantes de \mathbf{F} aux Γ_g , en particulier F_z appartient à A_g tandis que les composantes *x*, *y* appartiennent à E_{1g} ou E_{2g} .

Nous obtenons ainsi un premier résultat, à savoir que les modes \mathbf{A} sur les sites *c* ne peuvent être couplés avec les modes des sites *a* et *b*, les seuls couplages autorisés étant entre les représentations Γ_g , communes aux sites *a*, *b* et *c*.

INVARIANTS D'ORDRE DEUX. — Dans le plan Oxy , les vecteurs de base se transformant selon E_{1g} sont :

$$S_{ax} + \omega S_{ay}; \quad S_{bx} + \omega S_{by}; \quad F_{cx} + \omega F_{cy} \quad (\text{I.7})$$

où $\omega = \exp 2\pi i/3$.

Les invariants d'ordre deux sont les 6 produits que l'on peut former entre les quantités (I.7) et leurs conjugués.

Les produits triviaux :

$$\begin{aligned} (S_{jx} + \omega S_{jy})(S_{jx} + \omega * S_{jy}) \\ = (S_x^2 + S_y^2 - S_x S_y) \quad (j = a, b) \end{aligned} \quad (\text{I.8})$$

représentent le carré de la longueur du vecteur \mathbf{s} dans le plan Oxy .

Les produits « mixtes » tels que :

$$(S_{ax} + \omega S_{ay})(S_{bx} + \omega * S_{by}) = \mathbf{s}_a \cdot \mathbf{s}_b - i\mathbf{z} \cdot (\mathbf{s}_a \times \mathbf{s}_b) \quad (\text{I.9})$$

donnent lieu à deux invariants, un produit scalaire et un triple produit, \mathbf{z} étant le vecteur unité selon Oz . Les vecteurs spins dans le plan Oxy sont ici notés en petits caractères. On a :

$$\mathbf{z} \cdot (\mathbf{s}_a \times \mathbf{s}_b) = \mathbf{z} \cdot (\mathbf{s}_a \times \mathbf{s}_b).$$

Les invariants formés avec les composantes selon Oz sont les 6 produits de S_{az} , S_{bz} et F_z entre eux. Finale-

ment, en rangeant les termes convenablement et en supprimant des termes banals, on aboutit à l'hamiltonien suivant :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2} a_c F^2 + a_{ab} \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{S}_b + a_{ac} \mathbf{S}_a \cdot \mathbf{F} + a_{bc} \mathbf{S}_b \cdot \mathbf{F} \\ & + \frac{1}{2} b_a S_{az}^2 + b_b S_{bz}^2 + b_c F_z^2 + b_{ab} S_{az} S_{bz} + b_{ac} S_{az} F_z \\ & + b_{bc} S_{bz} F_z + \mathbf{d}_{ab} \cdot (\mathbf{S}_a \times \mathbf{S}_b) + \mathbf{d}_{ac} \cdot (\mathbf{S}_a \times \mathbf{F}) \\ & + \mathbf{d}_{bc} \cdot (\mathbf{S}_b \times \mathbf{F}) = \mathcal{H}(x, y) + \mathcal{H}(z). \quad (I.10) \end{aligned}$$

Ici les constantes de la forme a_j et a_{jk} décrivent des interactions isotropes, celles de la forme b_j et b_{jk} décrivent respectivement des anisotropies uniaxes et d'échange anisotrope selon Oz ; enfin, les vecteurs du type $\mathbf{d}_{jk} = d_{jk} \mathbf{z}$ sont des vecteurs de Dzialoshinski selon Oz .

Remarque. — Il n'y a pas de termes de couplage entre les composantes xy et celles selon Oz . Donc, dans un hamiltonien d'ordre deux, il n'y aurait que deux solutions possibles (sauf cas de dégénérescence) : ou bien les spins sont dans le plan Oxy , ou bien selon Oz . Seuls des invariants d'ordre quatre (en $\cos^4 \varphi$ par exemple) non explicités dans (I.10) peuvent produire un arrangement de spins faisant un angle φ (différent de zéro et de $\pi/2$) avec Oz .

Dans tous les cas connus jusqu'ici et notamment dans les chromites de terres rares [5], les vecteurs de Dzialoshinski agissant entre des ions de chrome trivalent sont petits devant les intégrales d'échange (interactions isotropes) et ne donneraient lieu qu'à de faibles déviations de la colinéarité, en l'occurrence à un faible ferromagnétisme lorsque les spins sont dans le plan Oxy . Le faible ferromagnétisme apparaît facilement dans les mesures magnétiques, tandis qu'en diffraction neutronique il ne pourra être détecté que sur des monocristaux par la technique des neutrons polarisés. Les mesures magnétiques font effectivement apparaître un faible ferromagnétisme mais qui peut recevoir une autre interprétation. Aussi bien les mesures magnétiques que l'étude des intensités de diffraction excluent un ferrimagnétisme fort (par exemple : \mathbf{S}_a et \mathbf{S}_c parallèles, \mathbf{S}_b antiparallèle). Parmi les trois solutions « quasi » antiferromagnétiques que l'on peut imaginer (cf. tableau IV), uniquement la solution 1 (\mathbf{F}_c antiparallèle à \mathbf{S}_a et \mathbf{S}_b) s'accorde avec les inten-

sités observées. D'ailleurs, les solutions 2 et 3 sont incompatibles avec la théorie des groupes (le vecteur $\mathbf{A} = \mathbf{S}_{c_1} - \mathbf{S}_{c_2}$ appartenant aux représentations Γ_u). La structure magnétique est représentée par la figure 2.

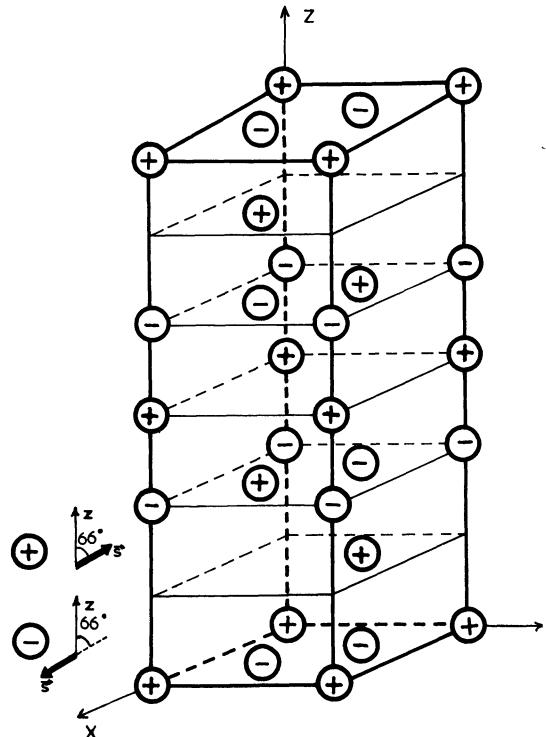


FIG. 2.
Structure magnétique de Cr_2S_3 rhomboédrique.

ÉTUDE A 4,2 °K. — Les intensités magnétiques sont mesurées par différence (sans correction de température) entre les diagrammes à température ambiante et à $T = 4,2$ °K. Ceux des résultats obtenus par différence entre deux raies d'intensité voisine sont entachés d'une grande erreur relative et fournissent seulement un ordre de grandeur de l'intensité magnétique observée $I_{M\text{obs}}$. On a mis les intensités magnétiques calculées sous la forme :

$$I_{M\text{calc}} = N \times r \times p \times F_M^2 \times \langle \sin^2 \alpha \rangle. \quad (I.11)$$

Ici p est le facteur de multiplicité, F_M le facteur de structure magnétique. N facteur de normalisation entre les intensités théoriques et observées est calculé à partir des intensités nucléaires à température ambiante. $\langle \sin^2 \alpha \rangle$ où α est l'angle entre le vecteur de diffusion \mathbf{h} et la direction des spins est calculé à partir de :

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{2}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) \sin^2 \varphi + \frac{l^2}{c^2} \cos^2 \varphi. \quad (I.12)$$

Ici φ est l'angle des spins avec l'axe Oz . Le rapport des intensités $I(102)$ et $I(104)$ mesuré avec une bonne précision permet de calculer $\varphi = 61^\circ$.

Le facteur r dans (I.11) exprime une réduction

TABLEAU IV
MODÈLES QUASI ANTIFERROMAGNÉTIQUES

SOLUTIONS	SITES			
	a	b	c_1	c_2
—	—	—	—	—
1	+	+	—	—
2	+	—	+	—
3	+	—	—	+

TABLEAU V

INTENSITÉS MAGNÉTIQUES À 4,2 °K

$$\varphi \approx 61^\circ; S_{\text{obs}} = S_{\text{th}} \times 0,8$$

<i>h k l</i>	$I_{M \text{ obs}}$	$I_{M \text{ calc. normalisée}}$
0 0 3	118 ± 22	132
1 0 1	81 ± 22	73
1 0 2	664 ± 34	664
1 0 4	554 ± 57	553
1 1 0	0	0
1 0 5	60 ± 40	47
1 1 3	130 ± 150	315
2 0 2	266 ± 50	320
2 0 4	158 ± 150	242
1 1 6	0	0
2 1 1		
0 1 8	500 ± 150	578
1 2 2		
3 0 0	0	0

des intensités due à la covalence. Remarquons que la détermination de φ , à partir de rapports d'intensités, ne dépend pas de r . Nous avons trouvé $r = 0,64$, c'est-à-dire de même ordre de grandeur que dans Cr₃S₄ [6] et Cr₂NiS₄ [7].

On en déduit :

$$S_{\text{obs}} = S_{\text{théorique}} \times \sqrt{r} = 0,8 S_{\text{théorique}} = 1,2.$$

L'accord entre les intensités observées et calculées (cf. tableau V et fig. 3) est satisfaisant.

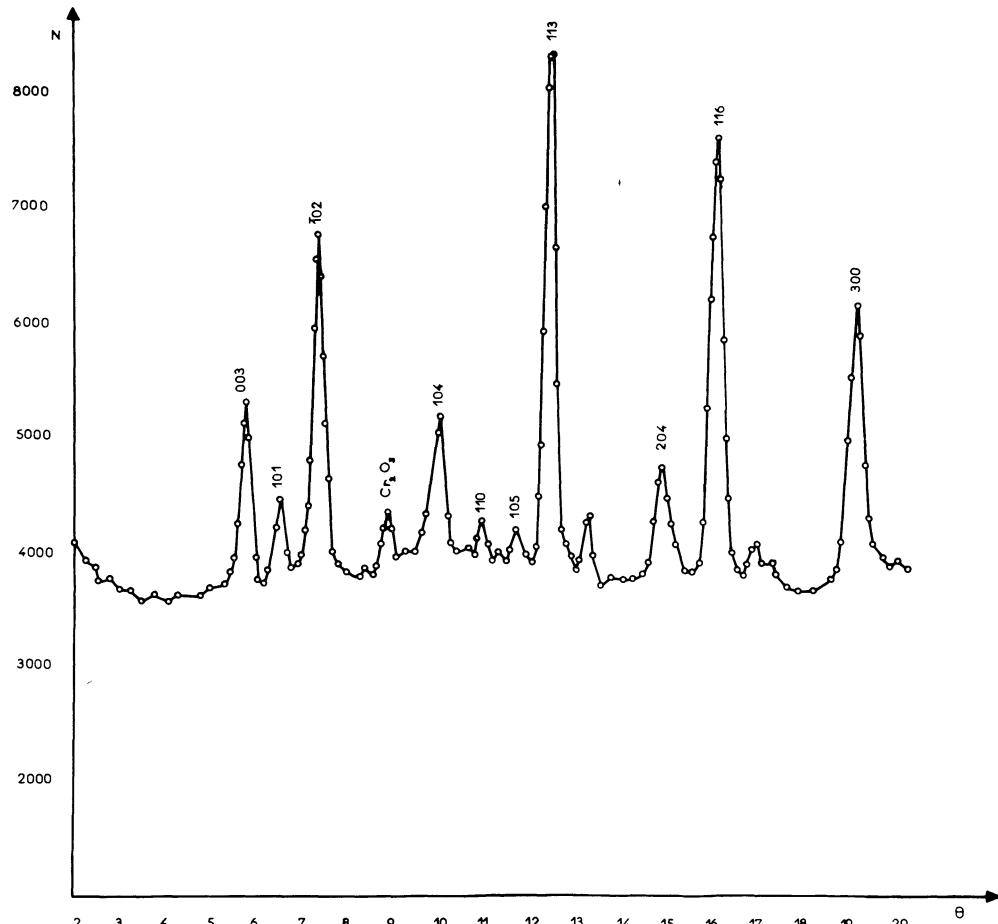
ÉTUDE À 80 °K. — Les intensités observées à 80 °K (cf. tableau VI et fig. 4) sont légèrement différentes. C'est ainsi que le rapport des intensités des raies $I(102)/I(104)$ varie de 1,2 (4,2 °K) à 1,485 (80 °K), mettant en évidence une rotation des spins vers l'axe **c**. L'angle φ est devenu 43° et l'on calcule :

$$S_{\text{obs}} (80 \text{ °K}) = S_{\text{théorique}} \times 0,655.$$

On a donc :

$$S_{\text{obs}} (80 \text{ °K})/S_{\text{obs}} (4,2 \text{ °K}) = 0,82.$$

Ce résultat correspond sensiblement à la variation des spins à laquelle on doit s'attendre selon une loi de Brillouin lorsque $T/T_N = 80/122 = 0,66$.

FIG. 3. — Diagramme de diffraction neutronique de Cr₂S₃ rhomboédrique à 4,2 °K.

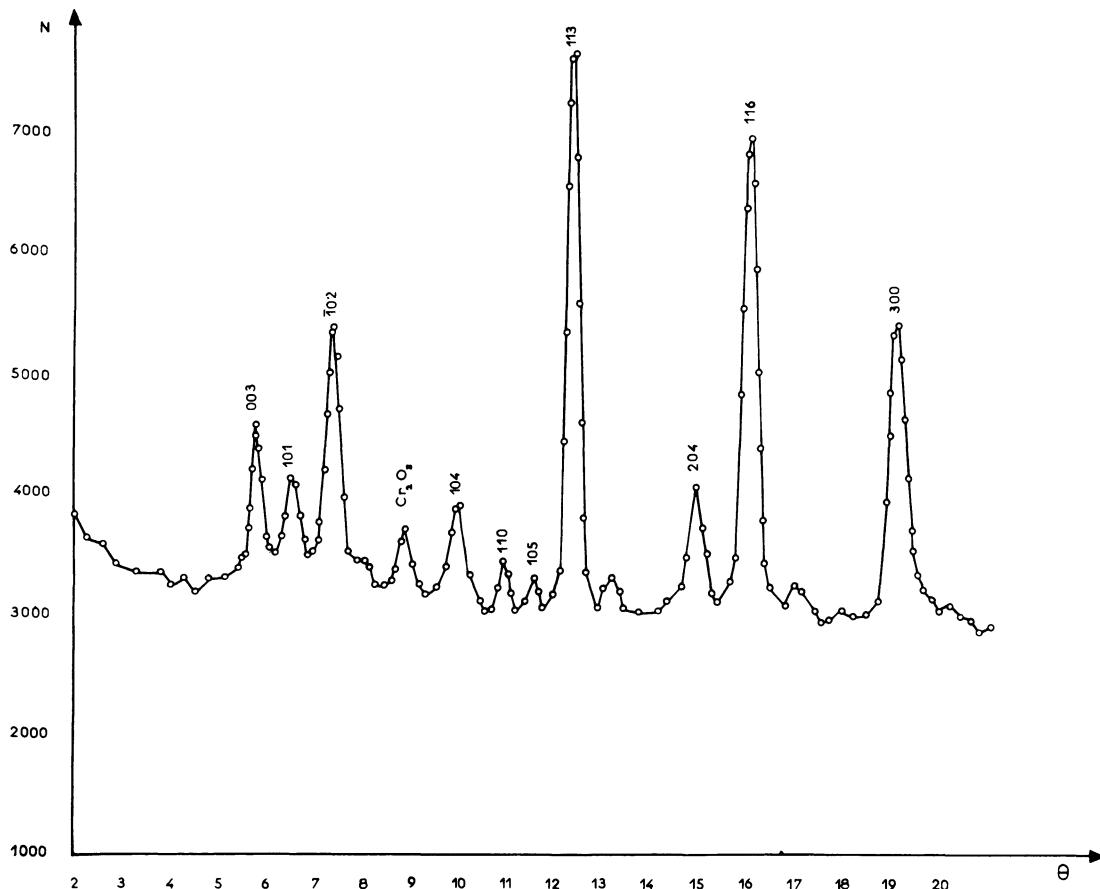
FIG. 4. — Diagramme de diffraction neutronique de Cr₂Cr rhomboédrique à 80 °K.

TABLEAU VI

INTENSITÉS MAGNÉTIQUES A 80 °K

 $\varphi \simeq 43^\circ; S_{\text{obs}} = S_{\text{th}} \times 0,655$

$h \ k \ l$	$I_M \text{ obs}$	$I_M \text{ calc. normalisée}$
0 0 3	84 ± 24	56
1 0 1	103 ± 26	58
1 0 2	462 ± 35	462
1 0 4	311 ± 65	307
1 1 0	0	0
1 0 5	50 ± 40	25
1 1 3	120 ± 150	232
2 0 2	230 ± 150	255
2 0 4	150 ± 150	168
1 1 6	0	0
2 1 1	300 ± 150	390
0 1 8		
1 2 2	0	0
3 0 0		

Le faible nombre d'observations ne permet pas de mesurer les valeurs des spins des sous-réseaux individuels.

II. Mesures magnétiques : Interprétation du faible ferromagnétisme. — Les mesures magnétiques faites avec l'appareillage décrit antérieurement [8] entre 4,2 °K et 500 °K ont mis en évidence une température de Néel $T_N = 122$ °K et une température de Curie paramagnétique $\theta_p = -636$ °K, extrapolée à partir de l'asymptote (au-dessus de 273 °K) de la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité (cf. fig. 5). La constante de Curie déduite de la pente (au-dessus de 270 °K) est $C_{\text{exp}} = 2,22$, alors que la constante théorique est $C_{\text{th}} = 1,875$. On peut tenir compte de la différence en attribuant aux intégrales d'échange (ou coefficients du champ moléculaire) une variation thermique linéaire avec la température [9] de la forme :

$$n_T = n_0(1 + \gamma T) \quad (\text{II.1})$$

$$\text{où :} \quad \gamma = -2,9 \times 10^{-4}. \quad (\text{II.2})$$

Un phénomène particulièrement intéressant est le faible ferromagnétisme qui, nul au zéro absolu, croît

vers un maximum de 2,17 u.e.m./g à 80 °K pour s'annuler enfin à la température de Néel. Or le faible ferromagnétisme dû au couplage de Dzialoshinski reste rigoureusement proportionnel à l'aimantation d'un sous-réseau (cf. l'étude des orthoferrites [10]); de plus, entre 4,2 °K et 80 °K, les spins tournent vers l'axe c, ce qui devrait faire diminuer la composante ferromagnétique au lieu de la faire augmenter.

C'est pourquoi nous préférons une autre explication, basée sur le « pseudo »-antiferromagnétisme du composé. Nous considérons le faible ferromagnétisme comme un ferrimagnétisme dû à la compensation imparfaite des deux sous-réseaux de Néel, cristallographiquement distincts : le sous-réseau I formé par les ions Cr³⁺ sur les sites a et b et le sous-réseau II formé par les sites c. La différence $\sigma_I - \sigma_{II} = \sigma$ de leurs aimantations s'annule au zéro absolu où les deux sous-réseaux sont saturés, et à la température de Néel $T = T_N$, conformément à l'observation.

Remarque. — La différence cristallographique vient de ce que les lacunes sur le réseau de Cr se trouvent dans le plan (001) passant par le sous-réseau b. Si on trempe le sulfure, on parvient à une répartition statistique des lacunes et le faible ferrimagnétisme disparaît.

Soient :

$$\sigma_I = \frac{1}{2} N \mu_B g j \cdot x; \quad \sigma_{II} = \frac{1}{2} N \mu_B g j \cdot y \quad (\text{II.3})$$

les aimantations des sous-réseaux. On prendra $g = 2$; $j = 3/2$ pour l'ion Cr³⁺.

Les expressions des champs moléculaires h_I et h_{II} sont :

$$h_I = n_I \sigma_I + n_{II} \sigma_{II} = \frac{n}{2} N \mu_B g j (\alpha x + \beta y) \quad (\text{II.4})$$

$$h_{II} = n \sigma_I + n_{II} \sigma_{II} = \frac{n}{2} N \mu_B g j (x + \beta y) \quad (\text{II.4})$$

avec les abréviations :

$$\alpha = n_I/n; \quad \beta = n_{II}/n \quad (\text{II.5})$$

x et y sont les fonctions de Brillouin :

$$x = B_j \left[\frac{K}{T} (\alpha x + y) \right]; \quad y = B_j \left[\frac{K}{T} (x + \beta y) \right] \quad (\text{II.6})$$

$$\text{où : } K = \frac{1}{2} n N_B^2 g^2 j^2 / R. \quad (\text{II.7})$$

Or l'aimantation est faible et la différence relative $\frac{y-x}{x}$ est de l'ordre de 4 %. Les champs moléculaires h_I et h_{II} sont très voisins; il en résulte que n_I est peu différent de n_{II} et que α est peu différent de β .

Posons :

$$\beta = \alpha + \varepsilon. \quad (\text{II.8})$$

Alors :

$$\beta y + x = \alpha x + y + \eta$$

avec :

$$\eta = (x - y) (1 - \alpha) + \varepsilon y. \quad (\text{II.9})$$

Puisque η est petit, on peut développer la fonction de Brillouin y (II.6) par la formule de Taylor :

$$y = x + \eta \frac{K}{T} B' \left[\frac{K}{T} (\alpha x + y) \right] \quad (\text{II.10})$$

soit en résolvant par rapport à $y - x = \sigma$:

$$\sigma = \frac{\varepsilon}{\alpha + 1} Z B'(Z) / \left[1 - \frac{\alpha - 1}{\alpha + 1} \frac{Z B'(Z)}{B(Z)} \right] \quad (\text{II.11})$$

avec :

$$Z = \frac{K}{T} (\alpha x + y) \simeq \frac{K}{T} (1 + \alpha) x. \quad (\text{II.12})$$

La variation de σ en fonction de Z ou de T a bien la forme expérimentalement observée figure 5, et en

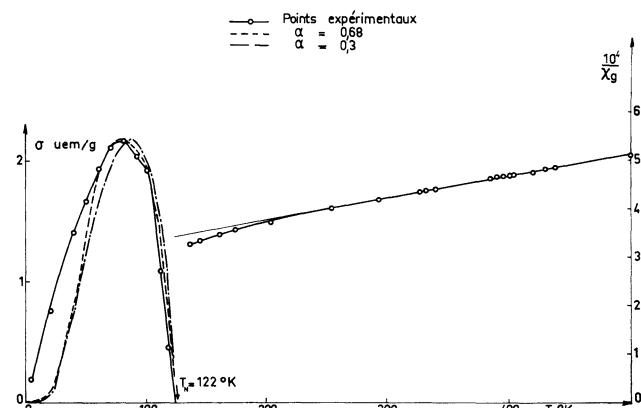


FIG. 5. — Échelle de gauche et courbes de gauche : variation thermique de l'aimantation expérimentale et courbes théoriques pour $\alpha = 0,3$ et $\alpha = 0,68$.
Échelle de droite et courbe de droite : variation thermique de l'inverse de la susceptibilité.

ajustant les paramètres ε et α de manière à obtenir le meilleur accord, on trouve :

$$\alpha = 0,68 = n_I/n; \quad \varepsilon = \beta - \alpha = 0,047. \quad (\text{II.13})$$

Or la théorie du champ moléculaire d'un antiferromagnétique fournit :

$$T_N = \frac{1}{2} C(-n + n_I); \quad \theta_p = \frac{1}{2} C(n + n_I) \quad (\text{II.14})$$

d'où une autre estimation indépendante de α :

$$\alpha = \frac{T_N + \theta_p}{-T_N + \theta_p} = \frac{122 - 643}{-122 - 643} = 0,68. \quad (\text{II.15})$$

Remarque 1. — Le bon accord est assez fortuit et de fortes variations de α n'affectent que peu la forme de la courbe comme le montre la figure 5 pour :

$$\alpha = 0,68 \quad \text{et} \quad \alpha = 0,3.$$

Remarque 2. — La correction de température (II.1) fournit pour n et n_I les valeurs corrigées :

$$n_0 = -345; \quad n_I = 219. \quad (\text{II.16})$$

III. Études des interactions. — Les atomes de soufre étant en position générale xyz ($x \sim \frac{1}{3}$; $y \sim 0$; $z \sim \frac{1}{4}$), le voisinage d'un seul atome S permettra d'examiner les mécanismes de super-échange et aussi d'échange direct.

La figure 6 représente un atome S (en $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z} + \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$,

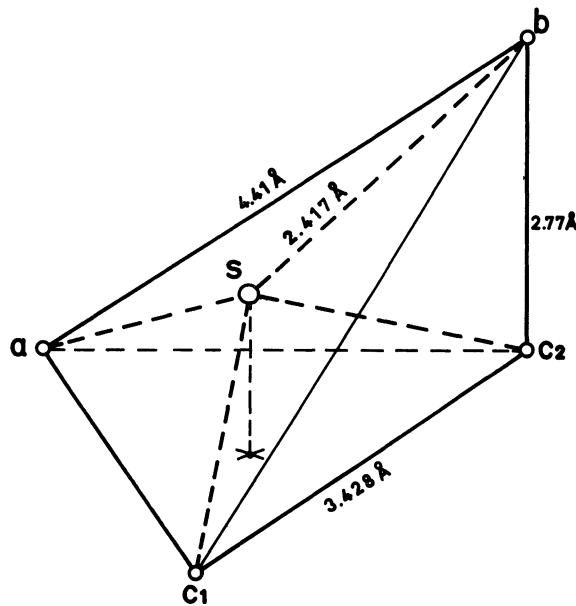


FIG. 6. — Voisinage d'un atome de soufre :

$$\begin{aligned}\widehat{aSb} &= \widehat{bSc_1} = 131^\circ 4' \\ \widehat{aSc_1} &= \widehat{aSc_2} = \widehat{c_1Sc_2} = 90^\circ 20' \\ \widehat{bSc_2} &= 70^\circ.\end{aligned}$$

soit approximativement en $\left(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{12}\right)$ avec ses quatre ⁽¹⁾ voisins : $a(0, 0, 0)$; $b\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{6}\right)$; $c_1\left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} - z\right)$ et $c_2\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z - \frac{1}{3}\right)$ avec $z = \frac{1}{3} + \varepsilon$, ainsi que les angles des liaisons de super-échange et les distances entre ions.

L'interaction J_{bc_2} est relative à une distance exceptionnellement courte entre les cations (2,77 Å) : elle est du type à échange direct prédominant et fortement négative (cf. [6] et [7]). Les intégrales d'échange J_{ac} et $J_{c_1c_2}$ relatives aux liaisons magnétiques $a-S-c$ et c_1-S-c_2 sont du type d'interaction à angle droit, les distances $a-c$ et c_1-c_2 étant de 3,42 Å environ. Enfin, il y a à considérer des intégrales d'échange telles que J_{ab} et J_{bc_1} , l'angle cation-S-cation étant de 132°

environ et la distance cation-cation étant de 4,41 Å. Les interactions à angle droit sont très sensibles à de faibles variations de distances entre cations. C'est ainsi que dans Cr_3S_4 cette interaction est négative pour $r = 3,30$ Å et positive pour $r = 3,50$ Å. Donc *a priori* on ne peut affirmer rien de sûr dans le cas présent où $a-c \sim c_1-c_2 = 3,42$ Å, c_1-c_2 étant légèrement supérieur à $a-c$, on peut néanmoins supposer que :

$$J_{c_1c_2} \geq J_{ac}. \quad (\text{III.1})$$

VOISINAGES. — Le spin en $a(000)$ a six voisins c de signe opposé à 3,43 Å dans le plan et six voisins b de même signe à 4,41 Å entre plans. Les sous-réseaux a et c étant anti-parallèles, J_{ac} , liaison à angle droit, doit être négative. Le spin en $b\left(00\frac{1}{2}\right)$ a deux voisins c de signe opposé à 2,77 Å selon Oz , six voisins a de même signe et six voisins c de signe opposé à 4,41 Å (entre plans). Enfin, le spin c en $00z$ ($z = \frac{1}{3} + \varepsilon$) a un voisin b de signe opposé à 2,77 Å selon Oz , trois voisins a de signe opposé et trois voisins c de même signe dans le plan à 3,43 Å et enfin trois voisins b à 4,41 Å entre plans. Le tableau VII résume les voisinages.

STABILITÉ DE LA STRUCTURE. — L'un de nous a indiqué une méthode d'analyse de structures magnétiques [11] qui aboutit à la résolution d'une équation matricielle du type :

$$[\zeta(\mathbf{k}) - (\lambda)] \mathbf{T}(\mathbf{k}) = 0. \quad (\text{III.2})$$

La dimension de la matrice $\zeta(k)$ est égale au nombre de réseaux de Bravais, donc ici à quatre (un site a , un site b , deux sites c). Les éléments de la matrice $\zeta(\mathbf{k})$ sont :

$$\zeta_{ij}(\mathbf{k}) = \sum J_{ij} \exp 2\pi i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j). \quad (\text{III.3})$$

Lorsque le vecteur de propagation $\mathbf{k} = 0$, l'élément de matrice $\zeta_{ij}(0)$ se réduit à l'intégrale d'échange J_{ij} entre le spin en \mathbf{R}_i et celui en \mathbf{R}_j , multipliée par le nombre de voisins équivalents du spin en \mathbf{R}_i sur le réseau j . Ici la matrice $\zeta(0)$ a la forme :

$$\zeta(0) = \begin{bmatrix} \cdot & \zeta_{ab} & \zeta_{ac} & \zeta_{ac} \\ \zeta_{ab} & \cdot & \zeta_{bc} & \zeta_{bc} \\ \zeta_{ac} & \zeta_{bc} & \cdot & \zeta_{cc} \\ \zeta_{ac} & \zeta_{bc} & \zeta_{cc} & \cdot \end{bmatrix} \quad (\text{III.4})$$

avec les abréviations :

$$\begin{aligned}\zeta_{ab} &= 6J_{ab}; \quad \zeta_{ac} = 3J_{ac} \\ \zeta_{bc} &= 3J_{bc} + J_{bc_2}; \quad \zeta_{cc} = 3J_{c_1c_2}.\end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

On montre [11] que pour $\mathbf{k} = 0$ le vecteur colonne $\mathbf{T}(\mathbf{k})$ dans (III.2) s'identifie avec le vecteur colonne spins (\mathbf{S}) :

$$(\mathbf{S}) = \begin{bmatrix} \mathbf{S}_a \\ \mathbf{S}_b \\ \mathbf{S}_{c_1} \\ \mathbf{S}_{c_2} \end{bmatrix}. \quad (\text{III.6})$$

⁽¹⁾ Dans la structure apparentée de NiAs, l'anion a pour voisinage un prisme formé de 6 cations, les trois axes Ni-As-Ni du prisme étant pratiquement orthogonaux. Ici S a pour voisinage un tétraèdre très déformé.

TABLEAU VII

VOISINAGES

RÉSEAU	COORDONNÉES	DISTANCE Å	INTÉGRALE D'ÉCHANGE	TYPE D'ÉCHANGE
—				
VOISINAGE DE Cr EN <i>a</i> (000)				
<i>b</i>	$\frac{1}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} u ;$ $\frac{1}{3} \frac{1}{3} \bar{u} ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} \bar{u} ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} \bar{u} ;$ $u = \frac{1}{6}$	4,41	J_{ab}	<i>s</i>
<i>c</i> ₁	$\frac{1}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} u ;$ $u = \frac{1}{3} - z$	3,428	J_{ac_1}	<i>s</i>
<i>c</i> ₂	$\frac{1}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} u ;$ $u = -\frac{1}{3} + z$	3,428	J_{ac_2}	<i>s</i>
VOISINAGE DE Cr EN <i>b</i> $\left(00\frac{1}{2}\right)$				
<i>c</i> ₁	$\frac{1}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} u ;$ $u = \frac{2}{3} - z$	4,41	J_{bc_1}	<i>s</i>
<i>c</i> ₁	0, 0, 1 — <i>z</i> ;	2,775	J'_{bc_1}	<i>d et s</i>
<i>c</i> ₂	0 0 <i>z</i>	2,775	J_{bc_2}	<i>d et s</i>
<i>c</i> ₂	$\frac{1}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} u ;$ $u = \frac{1}{3} + z$	4,41	$J'_{bc_2} = J_{bc_1}$	<i>s</i>
VOISINAGE DE Cr EN <i>c</i> ₂ (00 <i>z</i>)				
<i>c</i> ₁	$\frac{1}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{2}{3} \frac{1}{3} u ; \frac{1}{3} \frac{2}{3} u ;$ $u = \frac{2}{3} - z$	3,428	$J_{c_2 c_1}$	<i>s</i>

s = super-échange.*d* = échange direct.

Remarque. — De même [11], l'hamiltonien isotrope est :

$$H_{\text{is}} = (\tilde{\mathbf{S}}) \zeta(0) (\mathbf{S}) \quad (\text{III.7})$$

où $(\tilde{\mathbf{S}})$ est le vecteur ligne correspondant; une simple identification avec la partie isotrope de l'hamiltonien macroscopique (I.10) montre comment ses coefficients phénoménologiques sont reliés aux intégrales d'échange :

$$\begin{aligned} 2\zeta_{ab} &= a_{ab}; & 2\zeta_{ac} &= a_{ac} \\ 2\zeta_{bc} &= a_{bc}; & \zeta_{cc} &= a_c. \end{aligned} \quad (\text{III.8})$$

Enfin, la matrice (λ) dans (III.2) est diagonale et les paramètres λ_i essentiellement positifs ($i = a, b, c$) mesurent la contribution du spin i à l'énergie d'échange [11] en valeur absolue.

Au lieu de dériver tous les modes de spins possibles à l'aide de la matrice $\zeta(0)$, nous utilisons ici directement la connaissance de la structure pour en discuter la stabilité. La première équation de :

$$(\zeta(0) - (\lambda)) (\mathbf{S}) = 0$$

se lit :

$$-\lambda_a \mathbf{S}_a + \zeta_{ab} \mathbf{S}_b + \zeta_{ac} (\mathbf{S}_{c_1} + \mathbf{S}_{c_2}) = 0.$$

Elle fournit à cause de $\mathbf{S}_a = \mathbf{S}_b = -\mathbf{S}_{c_1} = -\mathbf{S}_{c_2}$:

$$\lambda_a = \zeta_{ab} - 2\zeta_{ac} = 6(J_{ab} - J_{ac}) \quad (\text{III.9})$$

(en règle générale, dans une structure colinéaire, λ_i est égal à la somme des intégrales d'échange $J_{ij} \varepsilon_{ij}$ où le coefficient ε_{ij} est égal à plus ou moins 1 suivant que les spins sur i et j sont de même signe ou de signe contraire).

On trouve de même :

$$\begin{aligned} \lambda_b &= \zeta_{ab} - 2\zeta_{bc} = 6J_{ab} - 6J_{bc_1} - 2J_{bc_2}, \\ \lambda_c &= \zeta_{cc} - (\zeta_{ac} + \zeta_{bc}) = 3(J_{c_1 c_2} - J_{ac} - J_{bc_1}) - J_{bc_2}. \end{aligned} \quad (\text{III.9}')$$

Il sera pratique pour la suite d'introduire les abréviations :

$$p = \zeta_{ab} + \zeta_{cc}; \quad q = \zeta_{ac} + \zeta_{bc}. \quad (\text{III.10})$$

Ici p est un paramètre intra sous-réseaux de Néel et q un paramètre inter sous-réseaux.

Un premier critère de stabilité est la positivité [11] des valeurs des λ_i . On en déduit que :

$$\zeta_{ab} > 2\zeta_{ac}; \quad \zeta_{ab} > 2\zeta_{bc}; \quad \zeta_{cc} > q. \quad (\text{III.11})$$

Un second critère de stabilité s'obtient en comparant l'énergie magnétique en valeur absolue de la structure observée, mesurée par $\sum_i \lambda_i$ à celle d'une structure non observée (c'est-à-dire instable).

C'est ainsi que l'on trouve :

$$\begin{aligned} \Sigma_1 &= \left(\sum_i^4 \lambda_i \right)_1 = 2p - 4q \\ \Sigma_2 &= \left(\sum_i^4 \lambda_i \right)_2 = -2q. \end{aligned} \quad (\text{III.12})$$

Ici les indices inférieurs 1 et 2 se rapportent aux solutions 1 (observée) et 2 (non observée) du tableau IV. La comparaison $\Sigma_1 > \Sigma_2$ entraîne la simple inégalité :

$$p > q. \quad (\text{III.13})$$

Enfin, un troisième critère de stabilité locale [11] s'obtient en écrivant que la matrice :

$$\Delta(\mathbf{dk}) = (\lambda) - \zeta(\mathbf{k}_0 + \mathbf{dk})$$

a des racines positives pour des variations arbitraires dk du vecteur de propagation autour de \mathbf{k}_0 (ici $\mathbf{k}_0 = 0$). En particulier, $\Delta(\mathbf{dk})$ doit avoir un déterminant positif (= produit des racines) ainsi que tous ses mineurs positifs. Cela doit encore rester vrai pour $\mathbf{dk} \rightarrow 0$. C'est ainsi que l'on doit avoir par exemple :

$$\lambda_a \lambda_b - \zeta_{ab}^2 > 0; \quad \lambda_c^2 - \zeta_{cc}^2 > 0. \quad (\text{III.14})$$

De la dernière inégalité, on déduit :

$$\zeta_{cc} > \frac{1}{2} q \quad (\text{III.15})$$

inégalité plus restrictive que la troisième inégalité (III.11). Montrons que les inégalités que nous venons d'établir permettent déjà de classer les cinq intégrales d'échange rencontrées. Celles-ci peuvent se ramener à trois types, caractérisés par les angles Cr-S-Cr :

échange direct dominant :

$$J(70^\circ) = J_{bc_2} = x$$

super-échange à angle droit :

$$J(90^\circ) = J_{ac} = J_{c_1 c_2} = y$$

super-échange à 132° :

$$J(132^\circ) = J_{ab} = J_{bc_1} = z. \quad (\text{III.16})$$

Les inégalités les plus restrictives (première inégalité (III.11), (III.13) et (III.15)) peuvent alors s'écrire :

$$z > y; \quad z > \frac{1}{3}x; \quad y > z + \frac{1}{3}x. \quad (\text{III.17})$$

Selon (III.17) et en vertu de la négativité présumée de x , on a :

$$z > y > z + \frac{1}{3}x > \frac{2}{3}x > x. \quad (\text{III.18})$$

On a donc le classement suivant : l'interaction à échange direct (x) est la plus négative; viennent ensuite celle à 90° (y) et enfin celle à 120° (z).

On a évidemment intérêt à associer aux inégalités ci-dessus des égalités tirées des mesures magnétiques. Toutes les théories (coopératives et du champ moléculaire) s'accordent pour définir la température de Curie paramagnétique Θ_p par [12] :

$$\Theta_p = \tau \sum J_{ij} \quad (\text{III.19})$$

$$\text{avec :} \quad \tau = \frac{2}{3} S(S+1). \quad (\text{III.20})$$

Dans nos notations, on obtient :

$$\Theta_p = \tau \left(\frac{1}{2} p + q \right). \quad (\text{III.21})$$

Ici :

$$\tau = 2,5; \quad \Theta_p = 636 \text{ } ^\circ\text{K}$$

d'où :

$$x + 4,5y + 6z = -254,4 \text{ } ^\circ\text{K}. \quad (\text{III.22})$$

L'égalité (III.21) jointe aux inégalités (III.18) permet de restreindre davantage l'intervalle de variation de x, y, z et d'obtenir par exemple :

$$J(70^\circ) = x < -42,4 \text{ } ^\circ\text{K}; \quad J(132^\circ) = z > -18,8 \text{ } ^\circ\text{K}. \quad (\text{III.23})$$

La figure 7 illustre un domaine de variation permis par les inégalités présentes.

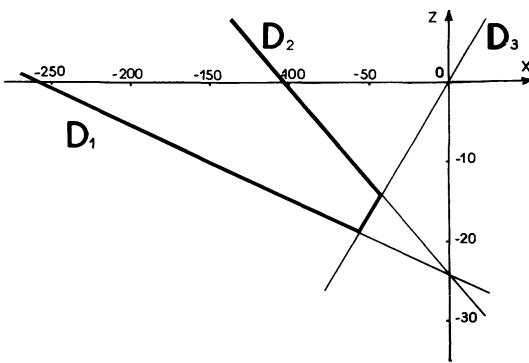


FIG. 7. — Domaines de stabilité. — Les droites D₁, D₂, D₃ correspondent respectivement aux trois inégalités (III.17) entre x, y et z ; on a éliminé le paramètre y grâce à la relation (III.21). Le domaine de stabilité est délimité en trait fort.

La théorie du champ moléculaire. — Cette théorie permet de dériver une relation pour la température de Néel qui, dans nos notations, s'écrit :

$$T_N = \tau' \left(\frac{1}{2} p - q \right). \quad (\text{III.24})$$

On a alors :

$$p = \frac{\Theta_p}{\tau} + \frac{T_N}{\tau'}; \quad q = \frac{1}{2} \left(\frac{\Theta_p}{\tau} - \frac{T_N}{\tau'} \right). \quad (\text{III.25})$$

En principe, on a dans cette théorie $\tau' = \tau$. Il est facile de voir qu'on aboutit alors à une contradiction. En effet, la condition de stabilité (III.13) impliquerait :

$$\Theta_p > -3T_N \quad (\text{III.26})$$

condition qui n'est pas vérifiée par l'expérience ($\Theta_p = -636 \text{ } ^\circ\text{K}; \quad T_N = 122 \text{ } ^\circ\text{K}$). La raison de l'échec est que la théorie du champ moléculaire surestime largement la température de Néel. Si nous introduisons un facteur de réduction $\rho < 1$ tel que :

$$\tau' = \rho\tau \quad (\text{III.27})$$

l'inégalité (III.13) fournit :

$$\rho < -3T_N/\Theta_p \quad \text{ou} \quad \rho < 0,57. \quad (\text{III.28})$$

Remarque. — La réduction est moins forte lorsqu'on corrige les intégrales d'échange de l'effet de température. Cette correction qui revient à remplacer T_N par $T_N/(1 + \gamma T_N) = 126 \text{ } ^\circ\text{K}$ et Θ_p par :

$$\Theta_p/(1 + \Theta_p) = 537 \text{ } ^\circ\text{K}$$

avec la valeur de γ (II.2) aboutit à :

$$\rho_0 < 0,7. \quad (\text{III.28}')$$

De même, (III.23) est remplacé par :

$$J(70^\circ) < -36 \text{ } ^\circ\text{K}; \quad J(132^\circ) > -16 \text{ } ^\circ\text{K}. \quad (\text{III.23}')$$

Pour mieux comprendre le sens physique du facteur de réduction ρ , comparons la formule semi-empirique de Rushbrooke et Woods [13] pour la température de Curie valable pour un grand nombre de ferromagnétiques (III.29) à celle dérivée de la théorie du champ moléculaire (III.30) :

$$T_c(\text{R. et W.}) = \frac{5}{96} (z - 1) J[11S(S + 1) - 1] \quad (\text{III.29})$$

$$T_c(\text{champ mol.}) = \frac{2}{3} zJS(S + 1). \quad (\text{III.30})$$

Ici z = nombre de voisins, J = intégrale d'échange. Le facteur de réduction est ici :

$$\rho = \frac{55}{96} \cdot \frac{3}{2} \cdot \frac{z - 1}{z} = 0,86 \frac{z - 1}{z}.$$

Il atteindrait 0,5 lorsque le nombre de voisins z tombe à 3. Bien que l'on ne puisse transposer littéralement, la raison principale du désaccord de la théorie moléculaire pourrait être le fait que l'intégrale d'échange la plus forte en valeur absolue (notée $x = J(70^\circ) = J_{bc_2}$) est associée avec un nombre de voisins faible (deux pour b , un pour c) et que dans le cas présent z est certainement inférieur à 6. Néel [14] a déjà reconnu en 1932 ce défaut de la théorie du champ moléculaire.

Conclusion. — La structure magnétique de Cr₂S₃ rhomboédrique comporte trois sous-réseaux 3a, 3b et 6c, les sous-réseaux 3a et 3b étant parallèles et 6c antiparallèle : c'est un pseudo-antiferromagnétique. Le faible ferromagnétisme observé nul à 0 $^\circ\text{K}$ est maximal (2,17 u.e.m.) à 80 $^\circ\text{K}$ pour disparaître à la température de Néel $T_N = 122 \text{ } ^\circ\text{K}$. En principe, un faible ferromagnétisme peut provenir du couplage vectoriel de Dzialoshinski, permis dans le groupe R³. Mais la variation thermique incite à interpréter le phénomène plus naturellement comme un ferrimagnétisme dû à la compensation incomplète des sous-réseaux. Les critères de stabilité montrent que la théorie du champ moléculaire surestime largement la température de Néel. La connaissance de la température de Curie paramagnétique $\Theta_p = -636 \text{ } ^\circ\text{K}$,

liée aux critères de stabilité, permet d'inférer que l'intégrale d'échange x , la plus fortement négative, due à un échange direct prédominant et liant deux cations distants de 2,77 Å selon Oz , est inférieure à — 36 °K, tandis que l'intégrale d'échange z relative

aux liaisons magnétiques à 132° et à une distance cation-cation de 4,41 Å est supérieure à — 16 °K. L'intégrale d'échange y à 90 °K et relative à une distance cation-cation de 3,41 Å possède une valeur intermédiaire ($z < y < z + (1/3) x$).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] JELLINEK (F.), *Acta Cryst.*, 1967, **10**, 620.
- [2] VAN LAAR (R.), II^e Conf. Int. Transition Metals, Enschede (Hollande), juin 1967 (2).
- [3] VALLET (E.) et PARIS (J. H.), *C. R. Acad. Sc. Paris*, 1967, **264**, 203.
- [4] BERTAUT (E. F.), *Acta Cryst.*, 1968, **24 A**, 217. Cf. mémoire dans Congrès International Magnétisme, Dresde, 1966, publié dans « Magnetisms », 1967, VEB, Deutscher Verlag f. Grundstoff-industrie, Leipzig, p. 35-47.
- [5] BERTAUT (E. F.), MARESCHAL (J.), DE VRIES (G.), ALEONARD (R.), PAUTHENET (R.), REBOULLAT (J. P.) et ZARUBICKA (V.), *IEEE Trans. on Magn.*, 1966, **2**, 453-8.
- [6] ANDRON (B.) et BERTAUT (E. F.), *J. Physique*, 1966, **27**, 626.
- [7] ANDRON (B.) et BERTAUT (E. F.), *J. Physique*, 1966, **27**, 619.
- [8] COHEN (J.), *C. R. Acad. Sc.*, 1958, **246**, 3, 425.
- [9] NÉEL (L.), *J. Physique Rad.*, 1951, **12**, 259.
- [10] TREVES (D.), *J. Appl. Physics*, 1965, **36**, 1, 33.
- [11] BERTAUT (E. F.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1961, **21**, 256 ; *Magnetism*, 1963, vol. III, Suhl et Rado, Academic Press, New York.
- [12] SMART (J. S.), *Magnetism*, vol. III, Suhl et Rado, Academic Press.
- [13] RUSHBROOKE (C. G.) et WOOD (P. J.), *Mol. Phys. New York*, 1958, **1**, 257.
- [14] NÉEL (L.), *Ann. Physique*, 1932, **17**, 5, cf. *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137, et notamment 143.

(2) Présenté en même temps que ce mémoire.