

**ÉTUDE PAR DES MESURES DE DIFFRACTION DE NEUTRONS ET DE MAGNÉTISME  
DES PROPRIÉTÉS CRISTALLINES ET MAGNÉTIQUES  
DE COMPOSÉS CUBIQUES SPINELLES  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0,6 \leq x \leq 1,2$ )**

Par B. BOUCHER, R. BUHL (1), R. DI BELLA (2) et M. PERRIN (1),

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Études Nucléaires de Saclay, B.P. n° 2, 91-Gif-sur-Yvette.

(Reçu le 11 juillet 1969.)

**Résumé.** — On étudie par des mesures de diffraction de neutrons, de rayons X et de magnétisme les échantillons spinelles cubiques  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  avec  $0,6 \leq x \leq 1,2$ . Toutes les mesures sont faites sur des poudres. On détermine l'inversion. Les mesures de rayons X à 4,2 °K ne mettent en évidence aucun changement de système cristallin. On établit la structure magnétique. On détermine les constantes d'anisotropie. L'évolution en fonction de la température de la structure magnétique et des propriétés magnétiques est étudiée.

**Abstract.** — We study by neutron diffraction, X rays and magnetic measurements the cubic spinel samples  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  ( $0.6 \leq x \leq 1.2$ ). All measurements are made on powder samples. Inversion is determined. X rays measurements at 4.2 °K do not show any change in crystal system. The magnetic structure is established and anisotropy constants are determined. The evolution as a function of temperature of the magnetic structure and properties is studied.

**Introduction.** — Plusieurs auteurs ont étudié des corps de la série  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$ . Ces composés présentent la structure spinelle. Ils sont cubiques quand  $0 < x < 1,2$  et quadratiques quand  $1,2 < x < 3$ .

En 1956, Lotgering [1] étudie le cas  $x = 1$ . En 1958, Wickham et Croft [2] donnent une étude cristallographique et magnétique des échantillons correspondant à  $0 \leq x \leq 2$ . Ils précisent à partir des mesures d'aimantation une structure ferrimagnétique colinéaire.

Or les mesures d'aimantation en champ intense ne mettent en évidence aucune saturation comme cela devrait se produire avec une structure ferrimagnétique alignée. De plus, Wickham et Croft supposent que les ions cobalt en site B sont diamagnétiques, comme Roth [3] l'a montré dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Ce travail a pour but de préciser ces points. Pour cela, on établit la structure magnétique, ce qui nous amène à déterminer l'anisotropie de ces corps ainsi que l'évolution de la structure en fonction de la température.

On a effectué des mesures de diffraction de neutrons et d'aimantation sur quatre échantillons correspondant respectivement à  $x = 0,6; 0,8; 1,0$  et  $1,2$ . Toutes les mesures ont été faites sur des poudres.

**I. Préparation. Pureté. Structure cristalline.** — L'étude de la préparation du cobaltite de manganèse a été effectuée par analyse thermogravimétrique du mélange convenable des deux oxydes de cobalt et manganèse. La température de formation de  $\text{MnCo}_2\text{O}_4$  est de 900 °C dans l'air. La zone de stabilité en phase unique de ce composé pur s'étend de cette température jusqu'à l'ambiante; au-dessus de 900 °C, il se décompose.

La préparation a été réalisée suivant la technique classique de fabrication des céramiques déjà décrite en détail à propos des manganites [4]. On a vérifié que le traitement thermique de refroidissement ne modifiait pas les propriétés magnétiques et cristallographiques, en particulier le taux d'inversion. Tous les corps étudiés ont été refroidis lentement, assurant ainsi une bonne stabilité à la température ambiante et une meilleure cristallisation.

Les mesures de rayons X (3) faites à température ambiante montrent que les échantillons présentent une phase unique à structure spinelle. On retrouve les paramètres publiés par Wickham et coll. [2] (tableau I) ( $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  suit la loi de Vegard quand  $0 \leq x \leq 1,2$ ).

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS

| $x$ | $a$ (Å)             | WICKHAM [2] |
|-----|---------------------|-------------|
| —   | —                   | —           |
| 0,6 | $8,1912 \pm 0,0008$ | 8,192       |
| 0,8 | $8,2350 \pm 0,0005$ | 8,235       |
| 1,0 | $8,2795 \pm 0,0007$ | 8,280       |
| 1,2 | $8,3189 \pm 0,0007$ | 8,316       |

A 4,2 °K, les mesures de rayons X (3) n'ont mis en évidence aucun changement de système cristallin (précision relative sur les paramètres  $10^{-4}$ ).

L'analyse chimique (4) a montré que la proportion des trois éléments constituants était bien respectée.

(3) Mesures faites par MM. Jehanno et Kleinberger, D.Ph.-G./PSRM.

(4) Analyses effectuées par M. Duclos, L.M.P.S., C.N.R.S., Bellevue.

TABLEAU II

VALEURS CALCULÉES ET OBSERVÉES  $j \frac{F_N^2 e^{-(2B \sin^2 \theta)/\lambda^2}}{\sin \theta \sin 2\theta}$  EN BARNS PAR MAILLE

LES PARAMÈTRES OBTENUS PAR LE CALCUL SONT PORTÉS AU BAS DES COLONNES

| Co <sub>2,4</sub> Mn <sub>0,6</sub> O <sub>4</sub> |             | Co <sub>2,2</sub> Mn <sub>0,8</sub> O <sub>4</sub> |             | Co <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub> |             | Co <sub>1,8</sub> Mn <sub>1,2</sub> O <sub>4</sub> |             |          |
|--|-------------|--|-------------|----------------------------------|-------------|--|-------------|----------|
| ( <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> )                 | OBSERVÉE    | CALCULÉE   | OBSERVÉE    | CALCULÉE                         | OBSERVÉE    | CALCULÉE   | OBSERVÉE    | CALCULÉE |
| —  | —           | —  | —           | —                                | —           | —  | —           | —        |
| 111  | 618         | 650  | 140         | 230                              | 52          | 44   | 58          | 16       |
| 220  | 840         | 710  | 688         | 730                              | 830         | 796  | 920         | 640      |
| 311  | 224         | 320  | 21 524      | { 70                             | 100         | 10   | 80          | 12       |
| 222  | 19 260      | 19 486   | 21 776      | 23 592                           | 23 510      | 26 154   | 27 760      |          |
| 400  | 11 330      | 11 320   | 9 998       | 9 954                            | 8 240       | 8 380  | 7 712       | 8 210    |
| 331  | 2 658       | 2 223  | 2 680       | 2 688                            | 3 292       | 3 220  | 3 184       | 3 242    |
| 422  | 182         | 164  | 422         | 182                              | 256         | 422  | 406         | 190      |
| (511)<br>(333)                                     | 4 588       | 4 720  | 4 132       | 4 020                            | 3 138       | 3 324  | 2 790       | 2 900    |
| 440  | 15 012      | 15 160   | 13 682      | 13 568                           | 10 480      | 11 132   | 10 450      | 11 250   |
| 442  | 540         | 380  | 360         | 182                              | —           | —  | 200         | 168      |
|  | $R = 2,8\%$ |  | $R = 2,2\%$ |                                  | $R = 2,3\%$ |  | $R = 5,4\%$ |          |
|  | $u = 0,387$ |  | $u = 0,387$ |                                  | $u = 0,387$ |  | $u = 0,386$ |          |
|  | $B = 0,27$  |  | $B = 0,36$  |                                  | $B = 0,56$  |  | $B = 0,52$  |          |
|  | Inverse     |  | Inverse     |                                  | Inverse     |  | Inverse     |          |

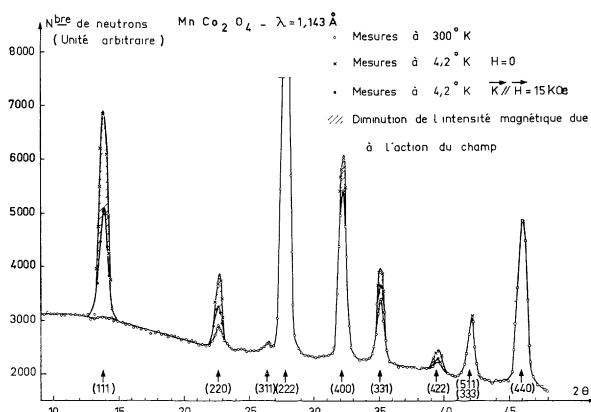


FIG. 1. — Spectres de diffraction de neutrons faits à 300 °K ( $H = 0$ ), 4,2 °K ( $H = 0$ ) et 4,2 °K avec  $H = 15$  kOe (parallèle au vecteur de diffusion)  $\lambda = 1,143$  Å.

Les spectres de diffraction de neutrons (fig. 1) faits à température ambiante, c'est-à-dire bien au-dessus de la température d'ordre magnétique, obéissent aux règles d'extinction du groupe Fd3m(O<sub>h</sub><sup>7</sup>).

On a traité par moindres carrés les intensités des raies mesurées en barns par maille (en prenant le nickel comme « étalon »). On a pris les amplitudes de diffusion suivantes :

$$b_{\text{Co}} = 0,235 \times 10^{-12} \text{ cm} [3]; \quad b_0 = 0,577 \times 10^{-12} \text{ cm}$$

$$b_{\text{Mn}} = -0,36 \times 10^{-12} \text{ cm}.$$

Un facteur de température  $B$  isotrope, identique pour tous les atomes, a été introduit dans l'analyse des résultats.

L'affinement converge bien. Le paramètre  $u$  de l'oxygène est pratiquement constant ( $u \neq 0,387$ ) quel que soit  $x$ . Les atomes de manganèse sont toujours en

site  $B$  (à 3 % près). La formule cristallographique s'écrit donc  $\text{Co}[\text{Co}_{2-x}\text{Mn}_x]\text{O}_4$ .

Aucun ordre à grande distance entre atome de manganèse et de cobalt n'apparaît sur le site  $B$ . Le tableau II résume l'ensemble des résultats.

**II. Mesures magnétiques à 4,2 °K.** — 1. Les mesures d'aimantation faites en champs statiques ( $H < 20$  kOe) montrent une forme inhabituelle des courbes  $I(H)$  quand  $H$  est petit (fig. 2).

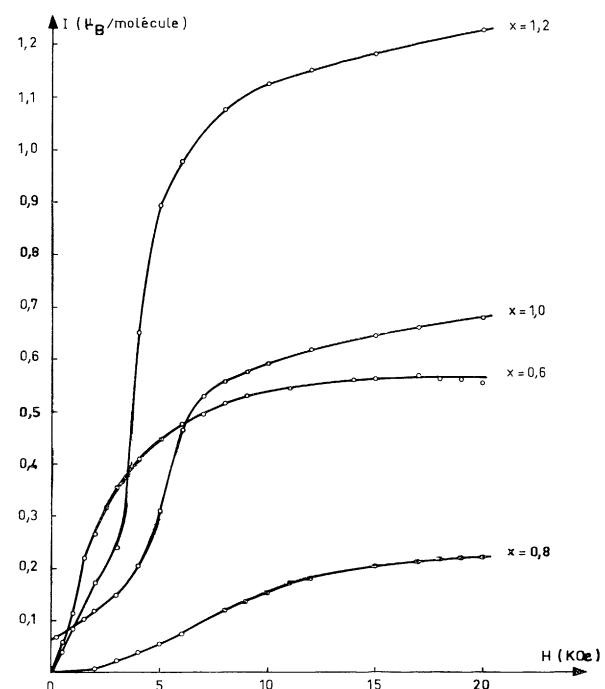


FIG. 2. — Variation de l'aimantation de  $\text{Co}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$  en champ statique faible.

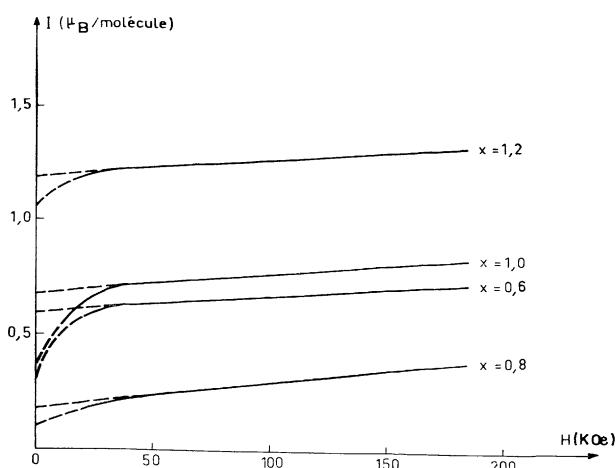


FIG. 3. — Variation de l'aimantation dans les champs intenses.

2. On a mesuré (5) l'aimantation des échantillons en champs intenses (jusqu'à 200 kOe) (fig. 3). On observe :

— une anisotropie assez forte; il faut, quel que soit  $x$ , des champs de 30 à 40 kOe pour obtenir une variation linéaire de  $I$  avec  $H$ ,

— une aimantation qui croît linéairement avec  $H$  dans les champs élevés : on n'atteint pas la saturation. Nous appellerons  $I_0$  l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de la courbe  $I(H)$  à 4,2 °K. Les valeurs  $I_0$  ainsi obtenues (tableau III) sont légèrement supérieures à celles publiées par Wickham et Croft [2].

TABLEAU III

$I_0$  ( $\mu_B/\text{molécule}$ )

| $x$ | CHAMP INTENSE   | DIFFRACTION     |
|-----|-----------------|-----------------|
| —   | —               | —               |
| 0,6 | $0,59 \pm 0,05$ | $0,69 \pm 0,15$ |
| 0,8 | $0,18 \pm 0,05$ | $0,14 \pm 0,15$ |
| 1,0 | $0,68 \pm 0,05$ | $0,77 \pm 0,15$ |
| 1,2 | $1,20 \pm 0,05$ | $1,33 \pm 0,15$ |

Valeurs de l'aimantation spontanée à 4,2 °K déterminées par extrapolation à champ nul des mesures d'aimantation en champs intenses et par les mesures de diffraction de neutrons.

3. MESURES DE DIFFRACTION DE NEUTRONS. — Les spectres mesurés à 4,2 °K avec ou sans champ appliqué suivant le vecteur de diffusion  $\mathbf{K}$  (fig. 1) obéissent aux règles d'extinction caractéristiques des réseaux cubiques à faces centrées. Aucune raie de surstructure n'apparaît. La raie (200) nulle à température ambiante reste nulle à 4,2 °K.

L'application d'un champ de 15 kOe suivant  $\mathbf{K}$  modifie les intensités. Celles-ci décroissent quand  $H$  croît (quel que soit l'échantillon) sans pour autant s'annuler. La figure 4 représente l'évolution du sommet des raies (111) et (220) en fonction de  $H$ .

III. Structure magnétique à 4,2 °K. — 1. Les spectres de diffraction à 4,2 °K s'interprètent bien

(5) Mesures faites par MM. de Gunzbourg et Miedan-Gros, D.Ph.-G./PSRM, Saclay.

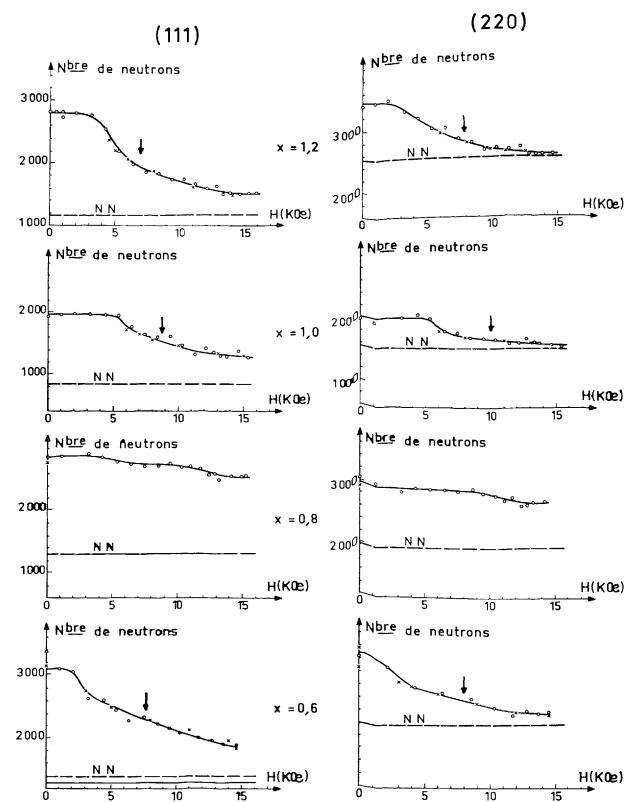


FIG. 4. — Variation de l'intensité magnétique des raies de diffraction de neutrons (111) et (220) en fonction d'un champ appliqué suivant le vecteur de diffusion. Le niveau nucléaire est indiqué (N.N.). Les points indiquent les mesures expérimentales, les croix les valeurs calculées compte tenu de l'anisotropie. Les flèches indiquent le champ seuil  $H_S$  défini dans le texte.

avec un modèle ferrimagnétique colinéaire, les moments des ions du site  $A$  étant antiparallèles à ceux du site  $B$ .

Le tableau IV montre le bon accord entre les intensités mesurées et les intensités calculées avec un tel modèle. Il donne les valeurs des aimantations des sous-réseaux  $A$  et  $B$ .

L'aimantation du sous-réseau  $A$  est toujours égale, quel que soit  $x$ , à  $3,0 \pm 0,1 \mu_B$ . L'ion cobalt peuplant ce site est donc un ion  $\text{Co}^{2+}$ .

La figure 5 représente la variation, avec  $x$ , de l'aimantation du sous-réseau  $B$  rapportée à deux atomes (une molécule). L'aimantation varie linéairement avec  $x$ .

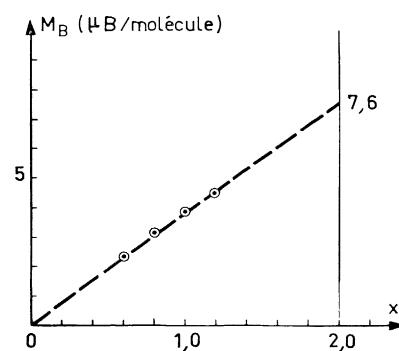


FIG. 5. — Variation de l'aimantation du sous-réseau  $B$  (rapportée à une molécule) en fonction de  $x$ .

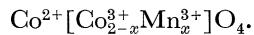
## TABLEAU IV

VALEURS OBSERVÉES ( $H = 0$ ) ET CALCULÉES (avec le modèle ferrimagnétique colinéaire) de  $jq^2 F_{\text{Mag}}^2$  EN  $\mu_{\text{B}}^2/\text{MAILLE}$   
 $M_A$  ET  $M_B$  SONT DONNÉS EN  $\mu_{\text{B}}/\text{MOLÉCULE}$

| $(h, k, l)$ | $x = 0,6$ |          | $x = 0,8$ |          | $x = 1,0$ |          | $x = 1,2$ |          |
|-------------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|-----------|----------|
|             | MESURÉE   | CALCULÉE | MESURÉE   | CALCULÉE | MESURÉE   | CALCULÉE | MESURÉE   | CALCULÉE |
| 111         | 3 631     | 3 700    | 4 560     | 4 620    | 5 740     | 5 720    | 6 560     | 6 610    |
| 220         | 4 646     | 4 640    | 4 534     | 4 560    | 4 840     | 4 820    | 4 548     | 4 860    |
| 311         | 960       |          | 310       |          | 64        |          | 10        |          |
| 222         | 3 220     | 2 800    | 1 750     | 3 490    | 6 943     | 5 104    | 5 950     | 6 720    |
| 400         | 6 700     | 7 300    | 9 974     | 9 520    | 13 760    | 12 300   | 13 846    | 14 500   |
| 331         | 11 900    | 11 100   | 15 041    | 13 880   | 17 980    | 17 160   | 16 555    | 19 830   |
| 442         | 9 070     | 9 240    | 9 400     | 9 150    | 10 416    | 9 680    | 13 020    | 9 780    |
| $M_A$       | 3,01      |          | 2,98      |          | 3,07      |          | 3,09      |          |
| $M_B$       | 2,32      |          | 3,12      |          | 3,84      |          | 4,44      |          |

En extrapolant à  $x = 0$  (2 ions cobalt), on obtient une aimantation pratiquement nulle. En extrapolant à  $x = 2$  (2 atomes de manganèse sur le site  $B$ ), on obtient une aimantation de  $7,6 \mu_{\text{B}}$ , soit une valeur légèrement inférieure à celle attendue dans le cas d'un ion  $\text{Mn}^{3+}$  (moment orbital bloqué :  $8 \mu_{\text{B}}$ ). Ceci montre que, quand on a  $0,6 \leq x \leq 1,2$ , tout se passe comme si le cobalt peuplant le site  $B$  était diamagnétique (ceci n'est possible dans un site octaédrique que dans le cas de l'ion  $\text{Co}^{3+}$  en état de « spin bas » comme l'a déjà montré Roth [3] dans  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) et le manganèse avait la valence  $3^+$ . Évidemment, il n'est pas possible de préciser si le manganèse est présent sous la forme de deux ions  $\text{Mn}^{3+}$  ou d'un mélange d'ion  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$ .

Ceci confirme la formule donnée par Wickham et Croft [2] :



Enfin, les valeurs des aimantations spontanées, déduites des mesures de diffraction, sont portées au tableau III. Elles sont légèrement supérieures à celles obtenues par les mesures d'aimantation en champ fort.

**2. ANISOTROPIE.** — Pour interpréter les spectres de diffraction de neutrons obtenus en présence d'un champ de 15 kOE appliqué suivant le vecteur de diffusion, il faut tenir compte de l'anisotropie. L'expérience montre (fig. 4) que la direction [110] est une direction de plus faible aimantation que la direction [111]. Malheureusement, il n'est pas possible de mesurer, avec précision, la variation de l'intensité magnétique de la raie (400), la composante nucléaire étant très grande et le facteur de forme petit. Seul un calcul peut montrer si la direction [100] est une direction de facile aimantation ou non.

Dans le cas d'un cristal cubique, l'expression développée de l'énergie d'anisotropie est, en se limitant aux deux premiers termes :

$$E_{an} = K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2) + K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2$$

où les  $\alpha_i$  sont les cosinus directeurs de la direction d'aimantation par rapport aux axes du cube.

En présence d'un champ, le système est en équilibre quand l'énergie totale  $E$  (égale à la somme de l'énergie

d'anisotropie et de l'énergie due au champ extérieur) est minimale. On repère la direction de l'aimantation par les angles  $\theta$  et  $\varphi$  (fig. 6) et le champ par ses projec-

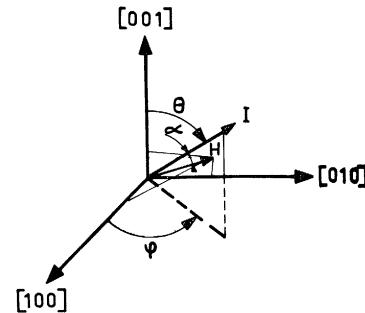


FIG. 6.

tions  $H_x$ ,  $H_y$ ,  $H_z$  sur les axes de références. L'équilibre est atteint quand :

$$2 \frac{\partial E}{\partial \varphi} = \sin 4\varphi \sin^4 \theta (K_1 + K_2 \cos^2 \theta) + 2I(H_x \sin \varphi - H_y \cos \varphi) \sin \theta = 0 \quad (1)$$

et :

$$4 \frac{\partial E}{\partial \theta} = \sin 2\theta [2K_1(\sin^2 \theta \sin^2 2\varphi + 2 \cos 2\theta) + K_2 \sin^2 \theta \sin^2 2\varphi (\cos^2 \theta + \cos 2\theta)] - 4I[\cos \theta (H_x \cos \varphi + H_y \sin \varphi) - H_z \sin \theta] = 0. \quad (2)$$

Nous allons montrer que les mesures d'intensité des réflexions (111) et (220) faites sous champ magnétique permettent de déterminer les constantes  $K_1$  et  $K_2$ , moyennant l'hypothèse suivante : nous supposons que, pour le champ maximal  $H_M$  que nous avons pu atteindre (15 kOE), seuls subsistent le ou les domaines dont la direction d'aimantation fait avec le champ l'angle le plus petit. Tous les autres ont disparu par déplacement des parois.

Nous supposons également que la direction de facile aimantation est la direction [100] et nous allons montrer que tous les résultats qu'on en déduit rendent bien compte des données expérimentales.

Quand on applique le champ  $H_M$  suivant la direction [110], d'après notre hypothèse, tous les domaines

à  $135^\circ$  (ceux dont l'aimantation est dirigée suivant  $[100]$  et  $[010]$ ) et à  $90^\circ$  ( $[001]$  et  $[00\bar{1}]$ ) ont disparu. Seuls subsistent deux types de domaines, ceux dont la direction d'aimantation est parallèle à  $[100]$  et à  $[010]$ . En fait, sous l'action de  $H_M$ , la direction de cette aimantation s'est rapprochée de la direction  $[110]$ , mais en restant dans le plan  $(001)$  puisque l'expérience nous a montré que  $[110]$  était une direction de plus facile aimantation de  $[111]$ . Dans ces conditions,

$$\theta = \frac{\pi}{2} \text{ et } \varphi = \frac{\pi}{4} - \alpha, \text{ } \alpha \text{ étant l'angle que fait l'aimantation avec la direction } [110],$$

donc avec le champ. On détermine l'angle  $\alpha$  à partir de l'intensité « magnétique » de la raie  $(220)$  pour  $H = H_M$ . Cette valeur de  $\alpha$  étant connue ainsi que celle de l'aimantation  $I$ , l'équation (1) donne la valeur de  $K_1$ .

Un calcul analogue effectué pour la réflexion  $(111)$  permet alors de déterminer  $K_2$ .

Les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  ainsi obtenues sont données dans le tableau V pour les 4 échantillons étudiés. Seules les constantes relatives aux échantillons  $x = 1,2; 1; 0,6$  ont été déterminées par la méthode précédente. Celles relatives à l'échantillon  $x = 0,8$  ont été obtenues par interpolation des résultats pour  $x = 1$  et  $x = 0,6$ . Nous montrerons en effet par la suite que notre hypothèse de départ ne pouvait s'appliquer à cet échantillon.

Connaissant les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$ , il reste à montrer que les valeurs obtenues n'infirment pas les hypothèses de départ et permettent de rendre compte des phénomènes observés.

On constatera tout d'abord que les valeurs de  $K_1$

et  $K_2$  trouvées conduisent toujours à  $[100]$  pour direction de plus facile aimantation comme nous l'avons supposé,  $[111]$  étant une direction de plus difficile aimantation que  $[110]$ , comme l'expérience le montre.

D'autre part, connaissant les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$ , on peut calculer, à l'aide des équations (1) et (2), les valeurs de  $\theta$  et  $\varphi$  pour  $H = H_M$  quand le champ est dirigé suivant d'autres directions que les directions  $[110]$  ou  $[111]$ . Connaissant ces valeurs, on peut calculer l'intensité des réflexions « magnétiques » correspondant à ces directions.

Nous avons alors vérifié que dans la limite des erreurs expérimentales les intensités observées pour ces réflexions pour  $H = H_M$  sont en bon accord avec les intensités ainsi calculées (tableau VI).

Connaissant les valeurs de  $K_1$  et  $K_2$ , on peut également calculer, au moyen des équations (1) et (2), les valeurs de champ  $H_S$  à partir desquelles les domaines « défavorisés » ont complètement disparu. Ces valeurs sont reportées dans le tableau V. Elles montrent que notre hypothèse de départ (à 15 kOE, il ne reste plus qu'un seul type de domaine) était exacte pour les trois échantillons  $x = 1,2; 1; 0,6$  et ne l'était pas pour l'échantillon 0,8.

Quand  $H > H_S$ , on peut aussi calculer de la même manière les angles  $\theta$  et  $\varphi$  en fonction du champ et en déduire la variation de l'intensité magnétique diffractée en fonction du champ. La comparaison avec l'expérience est donnée sur la figure 4 : les croix représentent les valeurs des intensités des réflexions  $(111)$  et  $(220)$  calculées pour différentes valeurs de champ. On voit qu'il y a un accord entre les valeurs calculées et les valeurs observées.

TABLEAU V

VALEURS DES CONSTANTES D'ANISOTROPIE ET CHAMP SEUIL  $H_S$   
CORRESPONDANT A LA FIN DES DÉPLACEMENTS DE PAROIS

| $x$ | $K_1$<br>(ergs/cm <sup>3</sup> ) |   | $K_2$<br>(ergs/cm <sup>3</sup> ) |   | $H_S \parallel [111]$<br>(en kOe) |                          | $H_S \parallel [110]$<br>(en kOe) |   |
|-----|----------------------------------|---|----------------------------------|---|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------|---|
|     | —                                | — | —                                | — | DOMAINES<br>A $125^\circ$         | DOMAINES<br>A $90^\circ$ | DOMAINES<br>A $135^\circ$         | — |
| 1,2 | $1,3 \times 10^6$                |   | $6 \times 10^6$                  |   | 7,0                               | 8,0                      | 4,5                               |   |
| 1   | $0,8 \times 10^6$                |   | $5 \times 10^6$                  |   | 8,6                               | 10,0                     | 5,0                               |   |
| 0,8 | $(0,9 \times 10^6)$              |   | $(2 \times 10^6)$                |   | 27                                | 19,0                     | 20,0                              |   |
| 0,6 | $1,15 \times 10^6$               |   | $— 1,5 \times 10^6$              |   | 8                                 | 7,8                      | 8,2                               |   |

TABLEAU VI

VALEURS OBSERVÉES ( $H = 15$  kOe) ET CALCULÉES (avec le modèle ferrimagnétique colinéaire)  
COMPTE TENU DE L'ANISOTROPIE DE  $jq^2 F_{\text{Mag}}^2$  EN  $\mu_B^2/\text{MAILLE}$  (n.m. = non mesurable)

| $x$ | 0,6         |        | 1,0     |        | 1,2     |        |         |
|-----|-------------|--------|---------|--------|---------|--------|---------|
|     | $(k, h, l)$ | MESURÉ | CALCULÉ | MESURÉ | CALCULÉ | MESURÉ | CALCULÉ |
| 111 | 1 042       | 1 330  |         | 2 416  | 2 150   | 2 053  | 2 000   |
| 220 | 1 389       | 1 290  |         | 412    | 480     | 400    | 360     |
| 311 |             | 120    |         |        | 20      |        |         |
| 222 | 1 293       | 690    |         | 2 100  | 1 890   | 1 920  | 2 040   |
| 400 | n.m.        | 0      |         | n.m.   | 0       | n.m.   | 0       |
| 331 | 4 350       | 3 020  |         | 4 590  | 4 000   | 4 520  | 3 000   |
| 422 | 3 200       | 2 120  |         | 1 100  | 974     | 1 552  | 1 550   |

**IV. Interprétation des mesures d'aimantation à 4,2 °K.** — On a vu que l'aimantation croît linéairement avec  $H$  quand  $H$  est supérieur à 30 ou 40 kOE (selon la valeur de  $x$ ), c'est-à-dire à des valeurs de champ pour lesquelles le calcul montre que l'anisotropie est vaincue. Ceci suggère que la structure n'est pas strictement colinéaire. Avec une structure ferrimagnétique alignée on devrait obtenir la saturation.

Ce fait s'explique en supposant que les interactions  $BB$  sont du type antiferromagnétique. D'autre part, on sait que la moitié environ des positions de site  $B$  sont peuplées d'ions diamagnétiques ( $\text{Co}^{3+}$ ) répartis au hasard. Dans ce cas, le champ moléculaire que voit un ion  $\text{Mn}^{3+}$  placé en site  $B$  fluctuera d'une position à une autre, l'entourage d'ions magnétiques  $B$  variant d'une position à une autre. Cette fluctuation du champ moléculaire entraîne une fluctuation du moment magnétique.

La structure magnétique sera donc formée d'un sous-réseau  $A$  d'aimantation  $\mathbf{M}_A$  et d'un « sous-réseau »  $B$  formé de moments qui sont répartis statistiquement à l'intérieur d'un cône d'axe  $\mathbf{M}_A$ , la résultante  $\mathbf{M}_B$  des moments des ions du site  $B$  étant opposée à  $\mathbf{M}_A$ . Une telle structure se comportera en présence d'un champ comme une structure triangulaire (absence de saturation). Mais les mesures de diffraction de neutrons ne mettront en évidence qu'une valeur moyenne des moments des ions  $\text{Mn}^{3+}$  alignée avec  $\mathbf{M}_A$ .

L'aimantation  $\mathbf{M}_B$  du sous-réseau  $B$  doit être inférieure à la valeur des moments magnétiques des ions  $\text{Mn}^{3+}$ . C'est bien ce que l'on observe. Si l'on admet que les moments orbitaux sont bloqués, les valeurs mesurées de  $M_B$  sont inférieures de 5 % environ aux valeurs théoriques. Ceci correspond à un demi-angle au sommet du cône, c'est-à-dire à une fluctuation moyenne de 18°.

## V. Évolution de la structure en fonction de la température. — 1. MESURE D'AIMANTATION. —

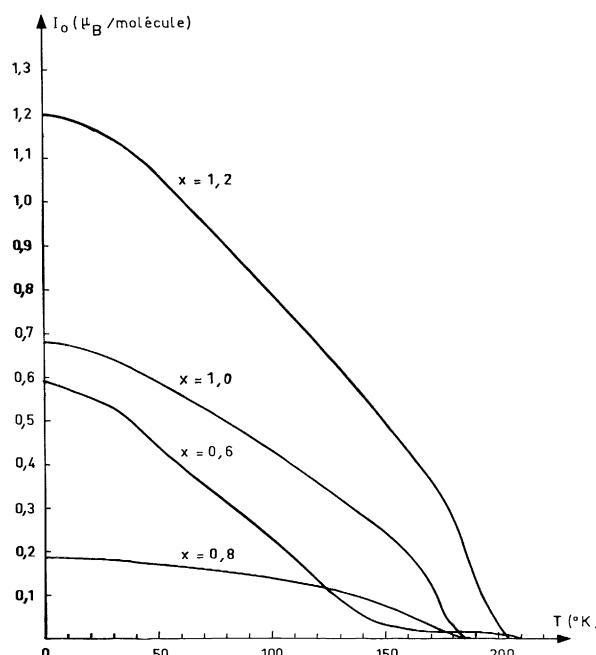


FIG. 7. — Variation de l'aimantation spontanée, mesurée en champ statique ( $0 < H < 60$  kOE), en fonction de la température.

figure 7 représente la variation de l'aimantation spontanée<sup>(6)</sup> des différents échantillons en fonction de la température. Les températures de Curie ainsi déterminées sont légèrement supérieures à celles publiées par Wickham [2], pour trois échantillons. Le quatrième échantillon ( $x = 0,6$ ) présente un moment permanent dès 210 °K, température très nettement supérieure à celle donnée dans [2] (145 °K); ce moment qui reste très faible entre 150 et 210 °K est probablement dû à une impureté.

**2. MESURES DE DIFFRACTION DE NEUTRONS.** — On a mesuré l'évolution de l'intensité des raies de diffraction (111) et (220) en fonction de la température (fig. 8).

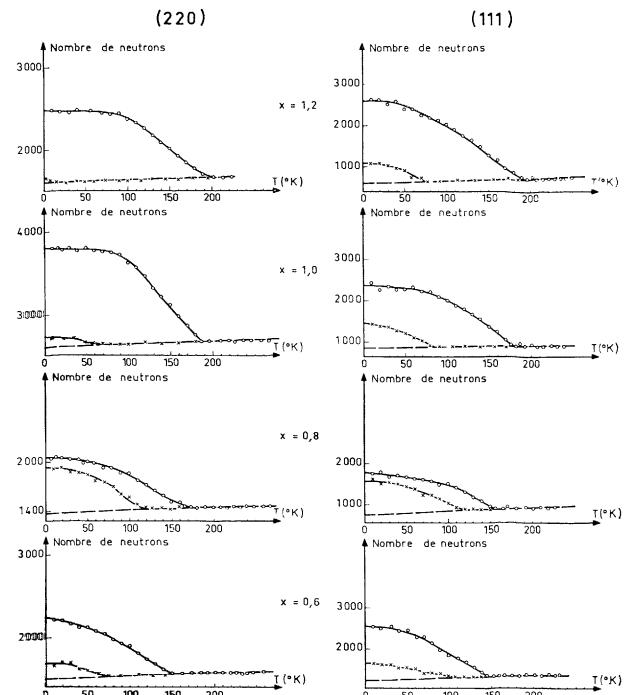


FIG. 8. — Variation de l'intensité magnétique des raies de diffraction de neutrons (111) et (220) en fonction de la température avec et sans champ appliqué suivant le vecteur de diffusion :

- : Sans champ.
- × : Avec champ.

L'intensité de la raie (220) ne dépend que de l'aimantation  $M_A$  du site  $A$ . On obtient ainsi directement la variation de  $M_A$  en fonction de  $T$ . Connaissant  $M_A(T)$ , on peut déduire de la variation de l'intensité de la raie (111) la variation de l'aimantation  $M_B$  du site  $B$  en fonction de la température. Les courbes représentatives des aimantations réduites  $M_A(T)/M_{A_0}$  obtenues pour chaque valeur de  $x$  se superposent. Il en est de même dans le cas des aimantations réduites du site  $B$ . Ces variations sont représentées figure 9 (dans le cas  $x = 1,2$ ).

Enfin, l'évolution des raies de diffraction (111) et (220) en présence d'un champ de 15 kOE appliqué suivant le vecteur de diffusion (fig. 8) montre qu'il faut atteindre des températures élevées (80 à 120 °K)

(6) Mesures faites par MM. Allain et Denis, D.Ph.-G./PSRM, Saclay.

pour obtenir l'alignement de l'aimantation avec le champ placé suivant la direction [111]. Par contre,

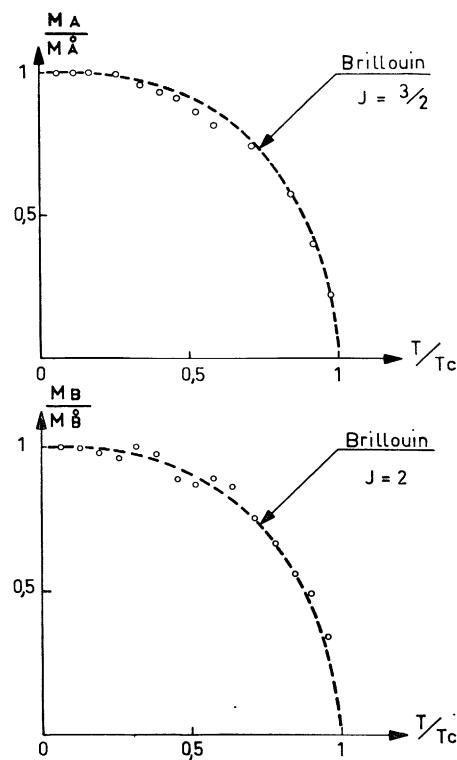


FIG. 9. — Variation des aimantations réduites des sous-réseaux *A* et *B* en fonction de la température réduite ( $x = 1,2$ ).

on obtient beaucoup plus facilement cet alignement quand on applique le champ suivant la direction [220], ceci montre que la direction [111] reste, quand  $T$  croît, la direction de difficile aimantation.

**Conclusion.** — La structure magnétique des corps étudiés est bien ferrimagnétique comme Wickham et Croft l'avaient prévue. Les aimantations des deux sous-réseaux sont opposées, mais l'aimantation du sous-réseau *B* n'est qu'une moyenne des moments magnétiques des ions de site *B*; ces moments fluctuent en direction, assez fortement autour de leur résultante. L'absence d'ordre entre atomes de cobalt et de manganèse dans ce site exclut la possibilité d'une structure triangulaire du type Yaffet Kittel [5]; de même, l'existence d'un seul type d'ion magnétique dans le site exclut la possibilité d'une structure du type « en étoile » [6].

Cette étude confirme que l'ion cobalt engagé dans le site *B* présente la valence  $3^+$  et est dans un état de « spin bas ».

Enfin, il faut noter qu'il a été possible, grâce à la diffraction de neutrons, de déterminer l'ordre de grandeur des constantes d'anisotropie de ces corps à partir des mesures faites sur une poudre et non sur un monocristal.

**Remerciements.** — Nous remercions M. le Professeur Herpin qui a suivi ce travail et M. Meriel qui nous a aidé par de nombreuses discussions.

Nous remercions également les personnes, citées dans le texte, qui ont effectué des mesures sur ces corps, ainsi que MM. Piesvaux et Sougi qui nous ont aidés lors des mesures de diffraction de neutrons.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] LOTGERING (F. K.), *Philips Res. Repts.*, 1956, **11**, 337-350.
- [2] WICKHAM (D. G.) et CROFT (W. J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **7**, 351-360.
- [3] ROTH (W. L.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1964, **25**, 1-10.
- [4] BUHL (R.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1969, **30**, 805-812.
- [5] YAFFET KITTEL, *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 290.
- [6] BOUCHER (B.), BUHL (R.) et PERRIN (M.), *C. R. Acad. Sci.*, 1966, **263** B, 344-347 ; *J. Appl. Phys.*, 1967, **38**, 1109-1110.
- BOUCHER (B.), Thèse (Paris, 1968), Rapport C.E.A., n° 3806.
- BOUCHER (B.), BUHL (R.) et PERRIN (M.), *J. Phys. Chem. Sol.*, 1969, **30**, 2467.