

## Structures magnétiques des chromates de cobalt et de nickel

Marc Pernet, G. Quezel, Jean Coing-Boyat, Erwin Félix Lewy-Bertaut

---

**Citer ce document / Cite this document :**

Pernet Marc, Quezel G., Coing-Boyat Jean, Lewy-Bertaut Erwin Félix. Structures magnétiques des chromates de cobalt et de nickel. In: Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, volume 92, 3, 1969. pp. 264-273;

doi : <https://doi.org/10.3406/bulmi.1969.6355>

[https://www.persee.fr/doc/bulmi\\_0037-9328\\_1969\\_num\\_92\\_3\\_6355](https://www.persee.fr/doc/bulmi_0037-9328_1969_num_92_3_6355)

---

Fichier pdf généré le 18/03/2019

## Abstract

The magnetic structures of cobalt and nickel chromates, isostructural with  $\text{CrVO}_4$  (space group  $\text{Cmcm}$ ) were determined by neutron diffraction. The magnetic ions ( $\text{Co}^{2+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$ ) are numbered 1 to 4 in the order 000, 00 1/2, 1/2 1/2 1/2, and 1/2 1/2 0. In  $\text{CoCrO}_4$ , the arrangement of the spin vectors  $S_2$ ,  $S_3$  and  $S_4$  is characterized by the  $A_x$  (+--+ ) and  $G_z$  (+-+-) modes ; their angle with the x axis is  $55^\circ$  and their modulus, 1,20. In  $\text{NiCrO}_4$  the antiferromagnetic order is colinear according to the A mode, and  $S = 0.64$ . Therefore we observe an important reduction of the spin involved by covalent effects.

Magnetic measurements allowed us to determine the Neel points ( $14^\circ \text{ K}$  and  $23^\circ \text{ K}$  respectively) the paramagnetic Curie temperatures ( $-24^\circ$  and  $-105^\circ \text{ K}$ ) and the Curie constants, CM (3.39 and 1.60).

## Résumé

Les structures magnétiques des chromates de cobalt et de nickel isotypes de  $\text{CrVO}_4$  (groupe spatial  $\text{Cmcm}$ ) ont été déterminées par diffraction neutronique. Les quatre ions magnétiques sont en position 4 (a) : 000, 00 1/2, 1/2 1/2 1/2, 1/2 1/2 0. Dans  $\text{CoCrO}_4$ , l'arrangement des vecteurs de spins  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$ , est caractérisé par les modes (+--+ ) et  $G_2$  (+-+-); ils font un angle de  $55^\circ$  avec l'axe des x et leur module est 1,20. Dans  $\text{NiCrO}_4$ , l'arrangement est colinéaire selon le mode A et  $S = 0,64$ . On observe donc une réduction importante de spin, due à des effets de covalence. Les mesures magnétiques ont permis de déterminer les températures de Néel ( $14^\circ$  et  $23^\circ \text{ K}$  respectivement), les températures de Curie paramagnétiques ( $-24^\circ$  et  $-105^\circ \text{ K}$ ) et les constantes de Curie, CM (3,39 et 1,60).

## Structures magnétiques des chromates de cobalt et de nickel

PAR M. PERNET, G. QUEZEL, JEAN COING-BOYAT ET ERWIN-F. BERTAUT,  
Centre national de la recherche scientifique et Centre d'études nucléaires, Grenoble.

**Résumé.** — Les structures magnétiques des chromates de cobalt et de nickel isotypes de  $\text{CrVO}_4$  (groupe spatial  $Cmcm$ ) ont été déterminées par diffraction neutronique. Les quatre ions magnétiques sont en position 4 (a) : 0 0 0, 0 0 1/2, 1/2 1/2 1/2, 1/2 1/2 0. Dans  $\text{CoCrO}_4$ , l'arrangement des vecteurs de spins  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ , est caractérisé par les modes  $\mathbf{A}_x (+ - - +)$  et  $\mathbf{G}_z (+ - + -)$ ; ils font un angle de  $55^\circ$  avec l'axe des  $x$  et leur module est 1,20. Dans  $\text{NiCrO}_4$ , l'arrangement est colinéaire selon le mode  $\mathbf{A}_x$  et  $S = 0,64$ . On observe donc une réduction importante de spin, due à des effets de covalence. Les mesures magnétiques ont permis de déterminer les *températures de Néel* ( $14^\circ$  et  $23^\circ$  K respectivement), les *températures de Curie paramagnétiques* ( $-24^\circ$  et  $-105^\circ$  K) et les *constantes de Curie*,  $C_M$  (3,39 et 1,60).

**Abstract.** — The magnetic structures of cobalt and nickel chromates, isostructural with  $\text{CrVO}_4$  (space group  $Cmcm$ ) were determined by neutron diffraction. The magnetic ions ( $\text{Co}^{2+}$  or  $\text{Ni}^{2+}$ ) are numbered 1 to 4 in the order 0 0 0, 0 0 1/2, 1/2 1/2 1/2 and 1/2 1/2 0. In  $\text{CoCrO}_4$ , the arrangement of the spin vectors  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3$  and  $\mathbf{S}_4$  is characterized by the  $\mathbf{A}_x (+ - - +)$  and  $\mathbf{G}_z (+ - + -)$  modes; their angle with the  $x$  axis is  $55^\circ$  and their modulus, 1,20. In  $\text{NiCrO}_4$  the antiferromagnetic order is colinear according to the  $\mathbf{A}_x$  mode, and  $S = 0.64$ . Therefore we observe an important reduction of the spin involved by covalent effects.

« Magnetic measurements allowed us to determine the *Neel points* ( $14^\circ$  K and  $23^\circ$  K respectively) the *paramagnetic Curie temperatures* ( $-24^\circ$  and  $-105^\circ$  K) and the *Curie constants*,  $C_M$  (3.39 and 1.60). »

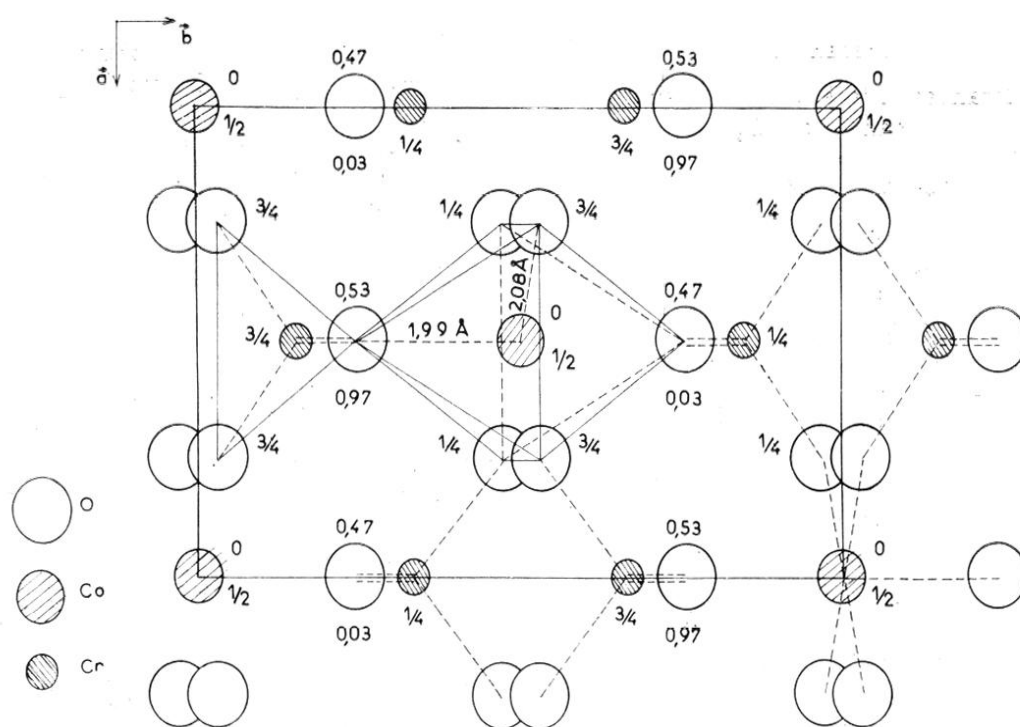
### I. — INTRODUCTION.

Les chromates de cobalt et de nickel appartiennent à la série de composés orthorhombiques isostructuraux du vanadate de chrome,  $\text{CrVO}_4$  (Brandt, 1943). Les positions atomiques du groupe spatial  $Cmcm$  ( $D_{2h}^{17}$ ) effectivement occupées sont les suivantes :

4 M (Co ou Ni) en 4 (a) : 0 0 0, ...  
4 Cr en 4 (c) : 0 y 1/4, ...

9  $\text{O}_1$  en 8 (f) : 0 y z, ...  
8  $\text{O}_2$  en 8 (g) : x y 1/4, ...

La structure est constituée d'octaèdres  $\text{MO}_6$  qui, par mise en commun d'arêtes, forment des chaînes se propageant dans la direction [0 0 1]. Des tétraèdres  $\text{CrO}_4$  relient ces chaînes entre elles (fig. 1). L'étude de ces chromates par diffraction neutronique a permis de préciser les positions atomiques et d'établir les structures magnétiques (Pernet, 1968). Les échantillons utilisés ont été préparés suivant la méthode de Briggs (1909).

FIG. 1. — Projection cotée de la structure de  $\text{CoCrO}_4$  selon  $c$ .

## II. — AFFINEMENT DES STRUCTURES CRISTALLINES PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE.

Les *paramètres de maille* de  $\text{CoCrO}_4$  et de  $\text{NiCrO}_4$ , que nous avons déterminés à l'aide des rayons X, sont :

$\text{CoCrO}_4$  :  $a = 5,52_4 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,30_8 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,23_4 \text{ \AA}$  ;  
 $\text{NiCrO}_4$  :  $a = 5,48_4 \text{ \AA}$ ,  $b = 8,22_0 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,12_7 \text{ \AA}$ .

Brandt (1943) n'ayant pas indiqué les valeurs des *paramètres de position* des atomes, nous les avons déterminés au moyen d'affinements. Les

valeurs initiales sont celles relatives aux atomes homologues de  $\text{CrVO}_4$  (Frazer et Brown, 1962). Les intensités des raies ont été mesurées sur des diagrammes de diffraction neutronique réalisés à la température ambiante. Les résultats des affinements, effectués par la méthode des moindres carrés, sont consignés dans les tableaux I et II. Le résidu cristallographique,

TABLEAU II.

### Paramètres atomiques de $\text{NiCrO}_4$ .

	VALEURS		ÉCART STANDARD $\sigma$
	initiales	finales	
Cr	$y = 0,355$	$0,350$	$0,005$
$\text{O}_1$	$y = 0,240$	$0,239$	$0,002$
	$z = 0,030$	$0,036$	$0,003$
$\text{O}_2$	$x = 0,250$	$0,268$	$0,005$
	$y = 0,475$	$0,469$	$0,002$

TABLEAU I.

### Paramètres atomiques de $\text{CoCrO}_4$ .

	VALEURS		ÉCART STANDARD $\sigma$
	initiales	finales	
Cr	$y = 0,355$	$y = 0,357$	$0,002$
$\text{O}_1$	$y = 0,240$	$y = 0,240$	$0,001$
	$z = 0,030$	$y = 0,033$	$0,001$
$\text{O}_2$	$x = 0,250$	$x = 0,250$	$0,002$
	$y = 0,475$	$y = 0,472$	$0,001$

$R = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ , est de 5,7 % pour  $\text{CoCrO}_4$  (42 observations) et de 11 % pour  $\text{NiCrO}_4$  (26 observations). Les distances interatomiques sont indiquées dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III.

**Distances interatomiques (en Å)  
dans  $\text{CoCrO}_4$ .***Dans les tétraèdres  $\text{CrO}_4$ .*

$\text{O}_1\text{-O}_1$ : 2,73	$\text{Cr-2O}_2$ : 1,69
$\text{O}_2\text{-O}_2$ : 2,75	$\text{Cr-2O}_1$ : 1,66
$\text{O}_1\text{-O}_2$ : 2,74	

*Dans les octaèdres  $\text{CoO}_6$ .*

$\text{O}_2\text{-O}_2$ : 2,75	$\text{Co-4O}_2$ : 2,08
$\text{O}_1\text{-O}_1$ : 2,84	$\text{Co-2O}_1$ : 1,89
$\text{O}_2\text{-O}_2$ : 3,13	
$\text{O}_1\text{-O}_2$ : 2,92	

*Distances.*

$\text{Co-Cr}$ : 3,32	
3,38	
$\text{Co-Co}$ : 3,11	plus courtes
$\text{Cr-Cr}$ : 3,92	distances

TABLEAU IV.

**Distances interatomiques (en Å)  
dans  $\text{NiCrO}_4$ .***Dans les tétraèdres  $\text{CrO}_4$ .*

$\text{O}_1\text{-O}_1$ : 2,62	$\text{Cr-2O}_2$ : 1,76
$\text{O}_2\text{-O}_2$ : 2,93	$\text{Cr-2O}_1$ : 1,60
$\text{O}_1\text{-O}_2$ : 2,73	

*Dans les octaèdres  $\text{NiO}_6$ .*

$\text{O}_2\text{-O}_2$ : 2,93	$\text{Ni-4O}_2$ : 2,01
$\text{O}_1\text{-O}_1$ : 2,76	$\text{Ni-2O}_1$ : 1,89
$\text{O}_2\text{-O}_2$ : 3,10	
$\text{O}_1\text{-O}_2$ : 2,88	

*Distances.*

$\text{Ni-Cr}$ : 3,26	
3,37	
$\text{Ni-Ni}$ : 3,06	plus courtes
$\text{Cr-Cr}$ : 3,93	distances

**III. — ÉTUDE DES STRUCTURES MAGNÉTIQUES  
À 4,2° K.**

Les comparaisons des diagrammes de diffraction neutronique (fig. 2 et 3) à l'ambiante d'une part, et à la température de l'hélium liquide d'autre part, montrent que toutes les raies magnétiques peuvent être indexées dans la maille « chimique ». Les structures magnétiques vectorielles ont donc même périodicité que les structures « chimiques ».

**a) Application de la théorie  
macroscopique de Bertaut (1963).**

Le chrome ayant le degré d'oxydation VI dans les chromates (Müller 1968), les seuls atomes magnétiques sont ceux des éléments de transition divalents, que nous numérotions de 1 à 4 dans l'ordre suivant :

$$0 \ 0 \ 0, \ 0 \ 0 \ 1/2, \ 1/2 \ 1/2 \ 1/2, \ 1/2 \ 1/2 \ 0;$$

et auxquels sont attachés respectivement les vecteurs de spin  $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2, \mathbf{S}_3, \mathbf{S}_4$ .

Pour dresser le *tableau des configurations magnétiques* possibles dans le groupe  $Cmcm$ , nous avons pris comme éléments de symétrie indépendants générateurs des positions générales 16 ( $h$ ) du groupe : l'axe hélicoïdal  $2_{1x}$  ( $x, 1/4, 0$ ), l'axe  $2_y$  ( $0, y, 1/4$ ), le centre d'inversion  $\bar{1}$  ( $0, 0, 0$ ) et la translation du réseau de Bravais,  $\vec{C}$  ( $1/2, 1/2, 0$ ). Les configurations possibles sont caractérisées par les quatre vecteurs  $\mathbf{F}, \mathbf{G}, \mathbf{C}, \mathbf{A}$ , qui forment une base de représentations irréductibles :

$$\begin{aligned}\mathbf{F} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4 \\ \mathbf{G} &= \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4 \\ \mathbf{C} &= \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4 \\ \mathbf{A} &= \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4\end{aligned}$$

Les propriétés de transformation des composantes de ces vecteurs dans les opérations de symétrie sont indiquées dans le tableau V.

L'énergie d'interaction magnétique doit être invariante dans les opérations de symétrie du groupe. Donc, dans l'approximation d'un hamiltonien d'ordre 2 dans les spins, c'est-à-dire d'ordre 2 dans les vecteurs de base, seules les composantes appartenant à une même représentation peuvent coexister.

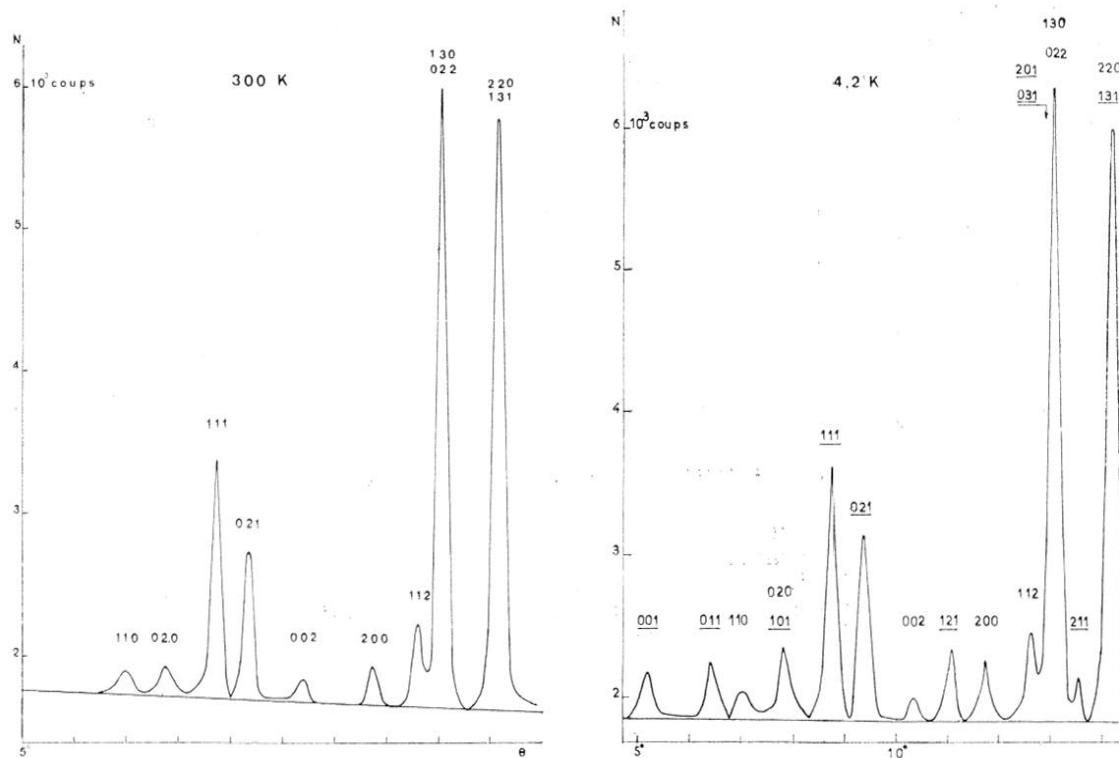
**b) Structure magnétique de  $\text{CoCrO}_4$ .**

Les réflexions observées (fig. 2) :  $00l$  dont  $h + k$  est pair et  $l$  impair et  $01l$  dont  $h + k$  et  $l$  sont impairs, purement magnétiques (elles ne respectent pas les extinctions du groupe), impliquent la présence simultanée des modes  $\mathbf{A}$  et  $\mathbf{G}$ , respectivement. Or, dans aucune des 8 représentations du groupe  $Cmcm$ , il n'y a de couplage  $\mathbf{A-G}$ . Mais on remarque que les positions générales 16 ( $h$ ) de ce groupe sont occupées, et qu'il suffit de 3 des 4 éléments de symétrie, pour engendrer les positions 8 ( $f$ ) et 8 ( $g$ ) qu'occupent les atomes d'oxygène.

TABLEAU V.

Représentations et modes de spins dans  $Cmcm$ .

REPRÉSENTATIONS	OPÉRATEURS				COMPOSANTES DES MODES	GROUPES MAGNÉTIQUES
	$2_{1x}$	$2_y$	$\bar{1}$	$\bar{C}$		
$\Gamma_{1g}$	+	+	+	+	$A_x$	$Cmcm$
$\Gamma_{2g}$	—	+	+	+	$F_y$	$Cm'cm'$
$\Gamma_{3g}$	+	—	+	—	$F_x$	$Cmc'm'$
$\Gamma_{4g}$	—	—	+	+	$A_y$	$Cm'c'm$
$\Gamma'_{1g}$	—	+	+	—	$G_z$	$C_p mcm$
$\Gamma'_{2g}$	+	+	+	—	$C_y$	$C_p m'cm'$
$\Gamma'_{3g}$	—	—	+	—	$G_x$	$C_p mc'm'$
$\Gamma'_{4g}$	+	—	+	—	$C_x$	$C_p m'c'm$
					$A_z$	
					$F_z$	
					$G_y$	
					$C_z$	

FIG. 2. — Diagrammes de diffraction neutronique de  $CoCrO_4$  à 4,2 et 300° K ( $\lambda = 1,125 \text{ \AA}$ ).

Les indices des raies magnétiques sont soulignés.

Or les trois éléments  $2_{1x}$ ,  $2_y$ ,  $\bar{1}$ , engendrent les positions générales du groupe  $Pbcn-(D_{2h}^{14})$ . Ce groupe comporte des positions spéciales identiques à celles de  $Cmcm$ , et ses positions générales 8 (d) prennent des expressions identiques, pour  $x = 0$ , à celles des positions 8 (f), pour  $z = 1/4$  à celles de 8 (g) de  $Cmcm$ . On peut donc

décrire la structure de  $CoCrO_4$  dans le groupe  $Pbcn$  :

4 Co en 4 (a) ; 4 Cr en 4 (c) ;

8  $O_1$  en 8 (d), avec  $x = 0$  ; 8  $O_2$  en 8 (d), avec  $z = 0,25$  ;

mais les atomes ne sont plus équivalents dans la translation  $1/2, 1/2, 0$ .

TABLEAU VI.

Représentations et modes de spins dans  $Pbcn$ .

REPRÉSENTATIONS	OPÉRATEURS			COMPOSANTES DES MODES			GROUPES MAGNÉTIQUES
	$2_{1x}$	$2_y$	$\bar{1}$				
$\Gamma_{1g}$	+	+	+	$A_x$	$C_y$	$G_z$	$Pbcn$
$\Gamma_{2g}$	—	+	+	$G_x$	$F_y$	$A_z$	$Pb'cn'$
$\Gamma_{3g}$	+	—	+	$F_x$	$G_y$	$C_z$	$Pbc'n'$
$\Gamma_{4g}$	—	—	+	$C_x$	$A_y$	$F_z$	$Pb'c'n$

Les représentations et modes de spins dans  $Pbcn$  constituent le tableau VI. Le couplage des modes  $A$  et  $G$  peut alors se faire selon deux possibilités.  $A_x$  et  $G_z$  ou  $A_z$  et  $G_x$ . Mais l'existence de la réflexion 001 exclut la composante  $A_z$ . Donc ne peuvent coexister que les modes  $A$  selon  $x$  et  $G$  selon  $z$ , qui appartiennent à la représentation  $\Gamma_{1g}$ .

La meilleure vérification consiste cependant à comparer les intensités observées et calculées (tableau VII). Nous avons utilisé pour les calculs les facteurs de forme magnétiques déterminés par Scatturin *et al.* (1961). Nous avons trouvé :  $\overline{A_z^2} = 7,4 \pm 0,7$  ;  $\overline{G_z^2} = 15,4 \pm 2$ . Il s'en-

suit que les spins, situés dans le plan  $xz$ , font un angle de  $55 \pm 4^\circ$  avec l'axe des  $x$  (fig. 4). Le « spin apparent » observé de l'atome de cobalt est  $S = 1,20 \pm 0,07$ .

c) Structure magnétique de  $NiCrO_4$ .

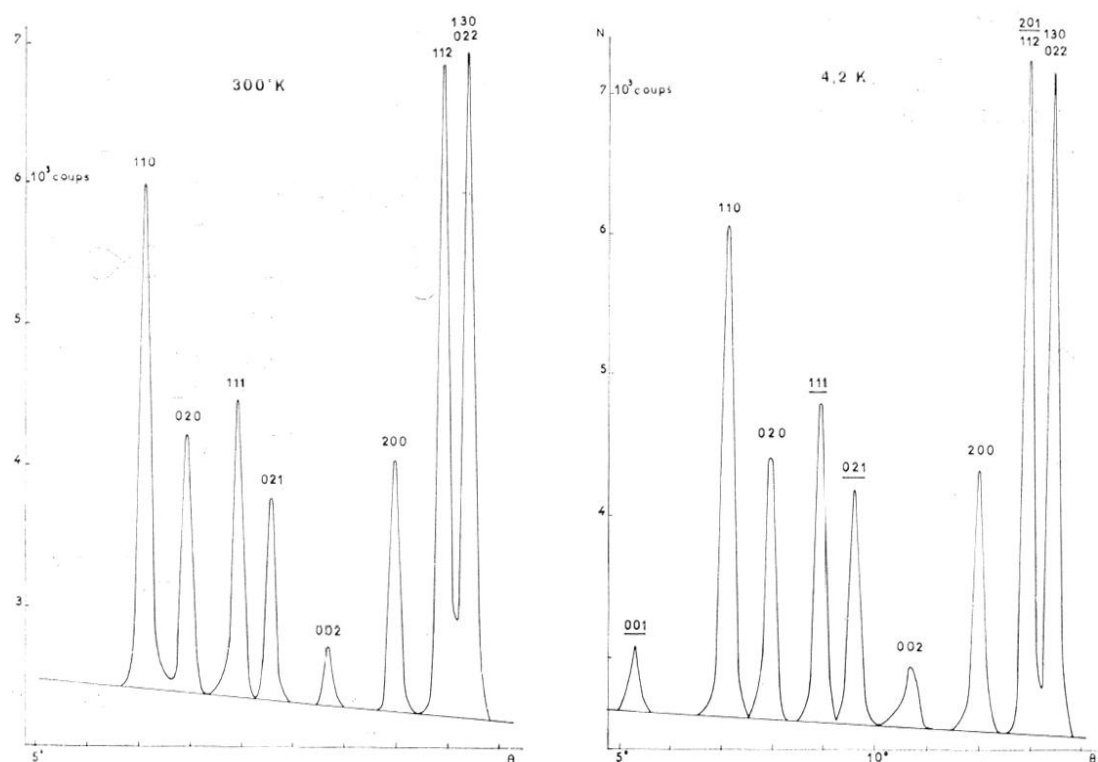
L'existence à  $4,2^\circ$  K, des raies 001, 111, 021 implique la présence du mode  $A$  (fig. 3). La présence de la réflexion 001 exclut la composante  $A_z$ , et un calcul d'intensités montre que l'accord avec l'observation est meilleur pour le mode  $A_x$  que pour le mode  $A_y$ . Le mode  $A_x$  appartient à la représentation  $\Gamma_1$ , aussi bien

TABLEAU VII.

Intensités magnétiques de  $CoCrO_4$ .

$I_o$  : intensité observée.  
 $p$  : multiplicité des plans réflecteurs.  
 $f$  : facteur de forme magnétique.  
 $q$  : module du vecteur d'interaction magnétique.  
 $I_c$  : intensité calculée.

$h \ k \ l$	$I_o$	$pf^2q^2$	$\frac{I_o}{0,29 pf^2q^2} = A_x^2 \text{ ou } G_z^2$	$I_c$	MODE
0 0 1	3,58	1,71	$7,2 \pm 0,9$	3,58	A
0 1 1	5,14	1,14	$15,6 \pm 2,3$	5,01	G
1 0 1	7,53	1,70	$15,3 \pm 2,3$	7,48	G
1 1 1	6,25	3,15	$6,8 \pm 1,8$	6,57	A
0 2 1	6,61	2,76	$8,3 \pm 1,6$	5,75	A
1 2 1	18,13	4,09	$15,30 \pm 2,1$	17,97	G
0 3 1	11,42	1,83	$21,50 \pm 5,4$	8,16	G
2 0 1	0,92	0,36	$8,80 \pm 2,2$	0,67	A
2 1 1	11,93	3,62	$11,40 \pm 3,1$	16,20	G
1 3 1	5,54	3,24	$5,9 \pm 3,5$	6,95	A

FIG. 3. — Diagrammes de diffraction neutronique de  $\text{NiCrO}_4$  à 4,2 et 300° K ( $\lambda = 1,144 \text{ \AA}$ ).

Les indices des raies magnétiques sont soulignés.

dans le groupe  $Pbcn$  que dans le groupe  $Cmcm$ . La figure 5 représente l'arrangement des moments magnétiques. Le spin de l'atome de nickel a pour valeur  $0,64 \pm 0,10$ . Le tableau VIII donne les intensités observées et calculées avec cette valeur.

TABLEAU VIII.

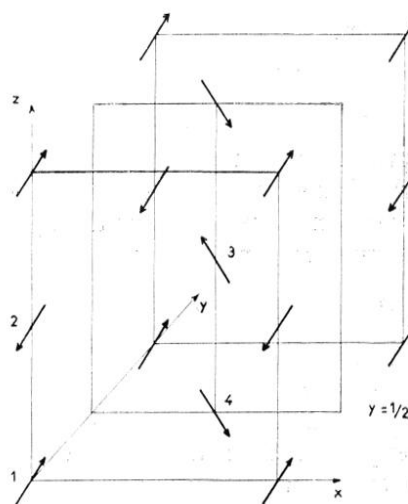
Intensités magnétiques de  $\text{NiCrO}_4$ .

$hkl$	$I_o$	$pf^2q^2$	$\frac{I_o}{0,29 pf^2q^2} = A^2$	$I_c$
0 0 1	3,01	1,76	5,87	3,19
1 1 1	4,62	3,40	4,68	6,16
0 2 1	5,00	2,89	5,96	5,23
2 0 1	0,75	0,43	5,20	0,78
1 3 1	7,19	3,73	6,65	6,74

## d) Réduction de spin.

**CoCrO<sub>4</sub>.** Dans la plupart des composés du cobalt divalent, le spin apparent est nettement supérieur à 1,5 (1,65 dans  $\text{CoSO}_4 \cdot \alpha$  (Frazer et

Brown, 1962), 1,91 dans  $\text{CoSO}_4 \cdot \beta$  (Bertaut *et al.*, 1963). Mais la valeur observée dans  $\text{CoCrO}_4$  (1,2), nettement inférieure au spin seul (1,5),

FIG. 4. — Structure magnétique de  $\text{CoCrO}_4$ .

implique une réduction par covalence comme cela a été observé (Colominas *et al.*, 1967) dans  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ .



Marshall et Hubbard (1965) ont montré que la présence de liaisons covalentes dans certains types de corps antiferromagnétiques entraîne une diminution de l'amplitude de diffusion magnétique.

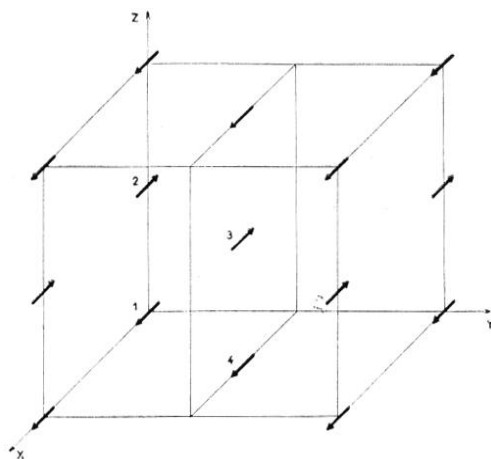


FIG. 5. — Structure magnétique de  $\text{NiCrO}_4$ .

La méthode des orbitales moléculaires appliquées aux complexes octaédriques  $\text{MX}_6$  permet de chiffrer cette réduction (Owen, 1964). Une liaison covalente entre l'ion central M et un *coordonat* (*ligande*) X peut être représentée par les orbitales moléculaires

$$\begin{aligned} \text{liante : } \psi_B &= N' (\varphi + B d) ; \\ \text{et antiliante : } \psi_A &= N (d - A \varphi) ; \end{aligned}$$

où  $d$  représente les orbitales  $3d$  de l'ion M,  $\varphi$  des combinaisons convenables des orbitales  $2s$  et  $2p$  de l'ion X ; A et B sont des coefficients de mélange, N et  $N'$  des coefficients de normalisation proches de l'unité.

Si l'orbitale  $d$  est occupée par un seul électron, le caractère antiliant de l'orbitale  $\psi_A$  a pour effet de transférer une fraction :

$$f = N^2 A^2$$

de spin de l'ion central sur le coordina.

En général, on doit envisager les effets séparés des fonctions  $s$ ,  $p_\sigma$  (utilisées pour des liaisons  $\sigma$ ) et  $p_\pi$  (liaisons  $\pi$ ) du coordina. Les fractions de charges transférées sont :

$$f_\sigma = N_\sigma^2 A_\sigma^2, f_\pi = N_\pi^2 A_\pi^2, f_s = N_s^2 A_s^2.$$

Si l'on considère la liaison d'un oxygène et d'un cobalt (fig. 6), la charge totale transférée est :

$$f_\sigma + f_s + 2/3 f_\pi$$

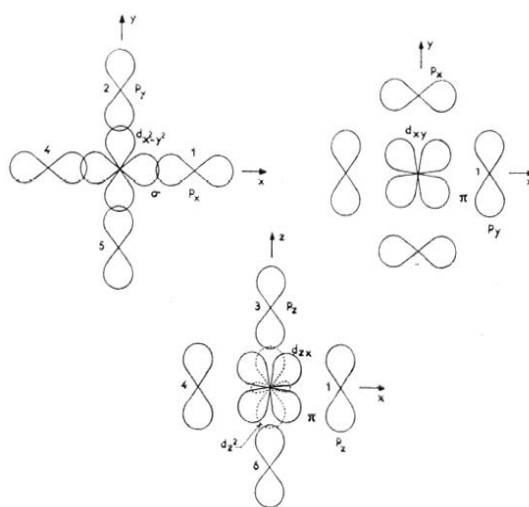


FIG. 6. — Liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  entre atome central et un atome d'oxygène (noté 1), pour un complexe octaédrique.

En supposant nul le moment orbital, le moment observé est donc :

$$3 \mu_B - 6 (f_\sigma + f_s + 2/3 f_\pi) \mu_B.$$

La réduction de moment est ainsi de

$$6/3 (f_\sigma + f_s + 2/3 f_\pi).$$

Les coefficients de transfert  $f_\sigma$ ,  $f_s$ ,  $f_\pi$  ont été déterminés pour différents voisinages octaédriques (Thornley, 1962 ; Windsor *et al.*, 1962). Nous avons pris comme coefficients relatifs à l'environnement par des ions  $\text{O}^{2-}$ , ceux qui se rapportent à l'halogène dont l'électronégativité est la plus proche, c'est-à-dire le chlore :

$$f_\sigma \simeq f_\pi = 5 \%, f_s = 0,54 \%.$$

La réduction de moment dans  $\text{CoCrO}_4$  est alors de 18 %. Le spin du cation  $\text{Co}^{2+}$  serait de 1,23, valeur en bon accord avec le résultat de la diffraction neutronique (1,20).

—  **$\text{NiCrO}_4$ .** Selon Marshall et Hubbard (1965) le moment pour un cation  $\text{Ni}^{2+}$  dans un voisinage octaédrique est :

$$\mu_{\text{obs.}} = (1 - 3 (f_\sigma + f_s)) \mu_o.$$

La somme des coefficients de covalence, pour un environnement d'ions oxygène, provient de l'étude de  $\text{NiO}$  (Alperin, 1961) :

$$f_\sigma + f_s = 6 \%.$$

Ceci conduit à une réduction de 18 %. Celle que nous avons observée (36 %) est plus forte et

comparable à celle mesurée (Andron *et al.*, 1966) dans  $\text{NiCr}_2\text{S}_4$  (30 %).

Pour conclure, les chromates de cobalt et de nickel ne sont certainement pas des composés purement ioniques.

#### IV. — MESURES MAGNÉTIQUES.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur des échantillons polycristallins, entre la température de l'hélium liquide et la température ambiante, au moyen d'une balance de translation (J. Cohen, 1959). Le léger paramagnétisme de l'ion  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $0,7 \cdot 10^{-4}$  par mole, selon Pascal a été négligé. Dans le domaine paramagnétique, les deux composés obéissent à une loi de Curie-Weiss (fig. 7 et 8), avec une constante de Curie moléculaire  $C_M$  supérieure à la valeur  $1/2 S(S+1)$  calculée pour les valeurs  $S=3/2$  et  $S=1$  des spins des ions  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  (cf. tableau IX), comme c'est d'ailleurs aussi le cas pour les sulfates isotypes (Borovik-Romanov, 1957).

Aux très basses températures, une impureté ferro-magnétique (que l'on peut attribuer à la présence du chromite-spinelle  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , dans la proportion de 5 % environ) perturbe les mesures de susceptibilité de  $\text{NiCrO}_4$ ; la courbe  $1/\chi_M(T)$

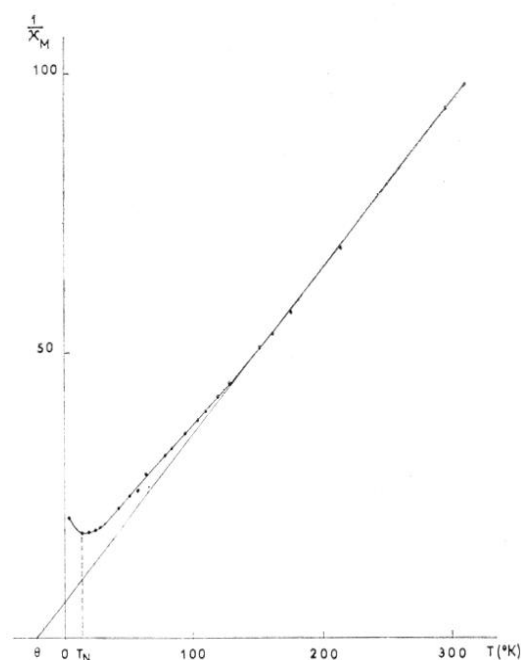


FIG. 7. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de  $\text{CoCrO}_4$ .

présente de ce fait une allure anormale et nous avons interprété le pseudo-minimum rencontré à  $23^{\circ} \text{K}$  comme le point de Néel du composé. Pour  $\text{CoCrO}_4$ , le minimum net indique une température de Néel de  $14^{\circ} \text{K}$ .

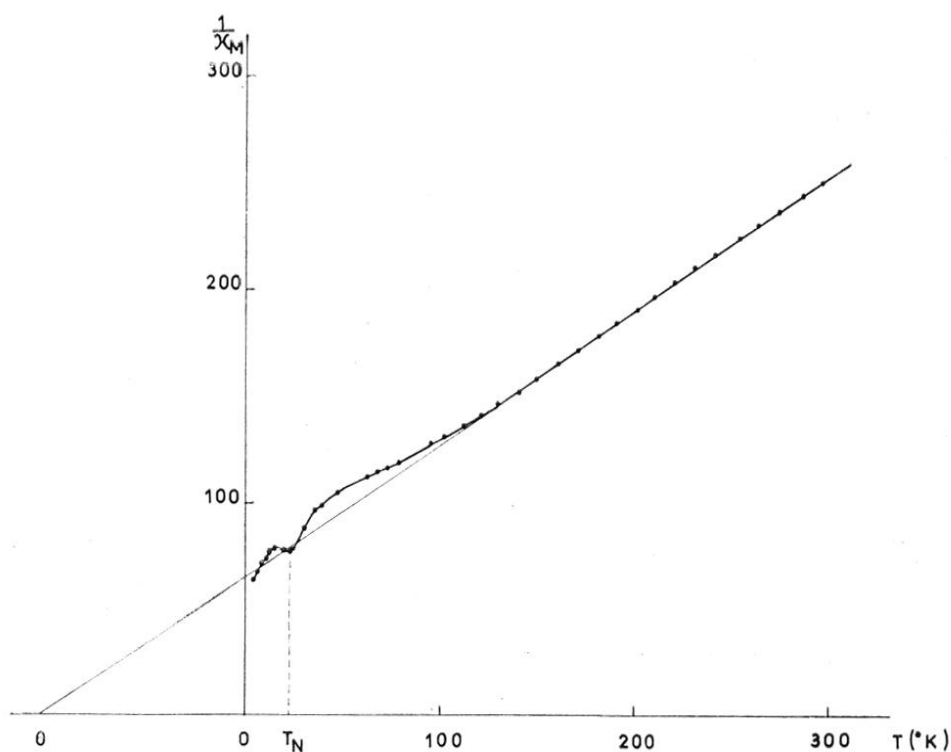


FIG. 8. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de  $\text{NiCrO}_4$ .

TABLEAU IX.

## Mesures magnétiques des chromates et sulfates isotopes.

$T_N$  : température de Néel.  
 $C_M$  : constante de Curie molaire.  
 $\chi_M$  : susceptibilité molaire à l'ambiante.  
 $\theta$  : température de Curie paramagnétique.

COMPOSÉ	$T_N$ (° K)	$C_M$ obs.	$C_M$ calc.	DOMAINE DE VALIDITÉ DE LA LOI DE CURIE-WEISS	$\chi_M \cdot 10^3$ (290° K)	$\theta$ (° K)	SPIN APPARENT PARAMAG- NÉTIQUE
CoCrO <sub>4</sub> .....	14	3,39	1,88	150-300	10,80	— 24	2,15
NiCrO <sub>4</sub> .....	23	1,60	1,00	130-300	4,07	— 105	1,35
CoSO <sub>4</sub> (α)....	15,5	3,37	1,88	95-300	9,87	— 47	2,14
NiSO <sub>4</sub> .....	37	1,83	1,00	45-300	4,97	— 82	1,48

Dans un *entourage octaédrique* d'anions O<sup>2-</sup>, l'état fondamental de l'ion Ni<sup>2+</sup> est un singulet : le moment orbital peut mélanger le niveau fondamental avec le premier état excité ; le calcul de perturbation permet de montrer que le facteur de Landé  $g$  est alors donné (Ballhausen, 1962) par :

$$g = 2 - \frac{8\lambda}{10Dq},$$

où  $\lambda$  est le coefficient de couplage spin-orbite et  $10Dq$  le paramètre de champ cristallin.

D'après la valeur de  $g$  (2,5) tirée de la constante de Curie expérimentale ( $C_M = 1,60$ ) et en prenant la valeur  $\lambda = 300 \text{ cm}^{-1}$  donnée par des mesures spectroscopiques, on obtient :  $10Dq \approx 5000 \text{ cm}^{-1}$ ; cette valeur, quoique faible, semble acceptable, compte tenu des approximations faites.

Un calcul semblable, fait pour l'ion Co<sup>2+</sup>, conduit à une valeur de  $g$  supérieure à celle qu'on déduit de la valeur expérimentale de  $C_M$ . Il faut remarquer, avec D. H. Martin (1967), que le moment magnétique orbital de l'ion Co<sup>2+</sup> est en général incomplètement « bloqué » par le champ cristallin : le couplage spin-orbite laisse alors l'ion dans des états pour lesquels L, S ou J ne sont pas de « bons nombres quantiques » ; il devient alors impossible d'évaluer simplement le moment magnétique.

La théorie du champ moléculaire de Néel, appliquée à la structure magnétique simple du chromate de nickel, permet une évaluation des intégrales d'échange entre les ions Ni<sup>2+</sup> premiers et seconds voisins ; on peut en effet, suivant

Smart (1963), décomposer le réseau en deux sous-réseaux constitués de plans ferromagnétiques perpendiculaires à l'axe  $c$ , les aimantations étant alternées d'un plan à l'autre. Si on appelle  $J_1$  l'intégrale d'échange entre ions d'un même sous-réseau et  $J_2$  celle entre ions de deux couches successives, on peut écrire :

$$6J_1 - 2J_2 = \rho_s T_N, \text{ avec } \rho_s = \frac{3}{2S(S+1)}.$$

$$6J_1 + 2J_2 = \rho_s \theta$$

Il faut noter que l'on a considéré ici comme équivalents, les 6 voisins d'un ion contenus dans la même couche que lui, ce qui n'est pas rigoureusement exact (deux d'entre eux, à  $a = 5,48 \text{ Å}$ , sont un peu plus éloignés que les 4 autres, à  $\frac{a+b}{2} = 4,94 \text{ Å}$ , et les angles des interactions M-O-M sont un peu différents).

On obtient  $J_1 = -5^\circ \text{ K}$ ,  $J_2 = -24^\circ \text{ K}$  ; la stabilisation de la structure est due à la très forte interaction négative entre les ions proches voisins 1 et 2.

On remarque que la théorie classique du champ moléculaire nous permet d'écrire la relation :

$$T_N - \theta = C_M \left( \frac{1}{\chi_M} \right) T = T_N.$$

Cette relation est très bien vérifiée expérimentalement ( $128 \neq 123$ ) pour NiCrO<sub>4</sub>, malgré l'incertitude sur la valeur de  $\chi_M$  à la température de Néel ( $1/\chi_M \approx 77$ ) due à la présence d'une légère composante ferromagnétique, ce qui constitue une bonne indication sur la validité de

l'approximation du champ moléculaire dans ce cas.

Par contre, il est impossible d'appliquer un tel traitement à  $\text{CoCrO}_4$ , où la décomposition simple en deux sous-réseaux n'est pas possible.

#### V. — COMPARAISONS AVEC LES STRUCTURES MAGNÉTIQUES DES SULFATES ISOTYPES.

Frazer et Brown (1962) ont déterminé par diffraction neutronique les structures magnétiques de  $\text{CoSO}_4\text{-}\alpha$  et  $\text{NiSO}_4$ . Leurs mailles magnétiques sont identiques aux mailles chimiques.

Dans  $\text{CoSO}_4\text{-}\alpha$ , les vecteurs de spins résident dans le plan  $yz$ ; leur arrangement est caractérisé par l'association des modes antiferromagnétiques  $\mathbf{C}_y$  et  $\mathbf{G}_z$ , avec un angle de  $25^\circ$  entre la direction des spins et l'axe des  $y$ . Dans  $\text{NiSO}_4$ , l'arrangement est colinéaire suivant le mode  $\mathbf{C}_y$ .

*Interactions magnétiques.* Les interactions de super-échange  $\text{M}_1\text{-O-M}_2$  le long de l'axe  $c$  positives dans les sulfates (distance  $\text{Co}_1\text{-Co}_2 = 3,26 \text{ \AA}$ ,

angle  $\text{Co}_1\text{-O-Co}_2 = 102^\circ$ ;  $d(\text{Ni-Ni}) = 3,17 \text{ \AA}$ ,  $\widehat{\text{Ni-O-Ni}} = 101^\circ$ ) sont négatives dans les chromates ( $\text{Co-Co} = 3,11 \text{ \AA}$ ,  $\widehat{\text{Co-O-Co}} = 97^\circ$ ;  $\text{Ni-Ni} = 3,06 \text{ \AA}$ ,  $\widehat{\text{Ni-O-Ni}} = 99^\circ$ ). Ceci est en accord avec la règle générale suivant laquelle aux angles voisins de  $90^\circ$ , il y a compétition entre interactions directes, fortement négatives, et de super-échange, positives. Dans les chromates, les interactions directes, favorisées par des angles plus petits, donc par des distances plus courtes, prédominent (Bertaut *et al.*, 1964; Li Huang et Orbach, 1968). Entre la paire  $\text{M}_1\text{-M}_4$  l'interaction de super-super-échange est négative dans les sulfates, plus faiblement négative dans  $\text{CoCrO}_4$ , pour devenir positive dans  $\text{NiCrO}_4$ . On peut penser que cette interaction  $\text{M-O-O-M}$  qui implique des groupements tétraédriques non magnétiques peut être plus complexe en mettant en série  $\text{M-O-S-O-M}$  et  $\text{M-O-Cr-O-M}$ , respectivement. Dans ce dernier cas le groupement  $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{--}$  peut être « spin-polarisable ».

*Manuscrit reçu le 30 janvier 1969.*

#### BIBLIOGRAPHIE

- ALPERIN, H. A. (1961). — *Phys. Rev. Letters U. S. A.*, 6, 55.  
 ANDRON, B., BERTAUT, E. F. (1966). — *J. Phys., Fr.*, 27, 719.  
 BALLHAUSEN, C. (1962). — *Introduction to Ligand Field Theory*. New York, Londres. Mc Graw-Hill, p. 127.  
 BERTAUT, E. F. (1963). — *Treatise on Magnetism*. Ed. Rado and Suhl, New-York, Academic Press; vol. III, p. 150.  
 BERTAUT, E. F., COING-BOYAT, J., DELAPALME, A. (1963). — *Phys. Letters*, 3, 178.  
 BERTAUT, E. F., ROULT, G., ALÉONARD, R., PAUTHENET, R., CHEVRETON, M., JANSEN, R. (1964). — *J. Phys. Fr.*, 25, 582.  
 BOROVIK-ROMANOV, A. S., KARASIK, V. R., KREINES, N. M. (1957). — *Soviet Phys., J. E. T. P.*, 4, 109.  
 BRANDT, K. (1943). — *Ark. Kemi Mineral. Geol. Sverige*, 17 A (6), 1.  
 BRIGGS, S. H. C. (1909). — *Z. anorg. allg. Chem. Dtsch.*, 63, 325.  
 COHEN, J. (1959). — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 246, 3425.  
 COLOMINAS-BROQUETAS, C., VU VAN QUI, BERTAUT, E. F. (1967). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 90, 109.  
 FRAZER, B. C., BROWN, P. J. (1962). — *Phys. Rev., U. S. A.*, 125, 1283.  
 LI HUANG, N., ORBACH, R. (1968). — *J. appl. Phys., U. S. A.*, 39, 426.  
 MARTIN, D. H. (1967). — *Magnetism in Solids*. Iliffe; p. 151.  
 MARSHALL, W., HUBBARD, J. (1965). — *Proc. phys. Soc. G. B.*, 86, 561.  
 MULLER, O. (1968). — Thèse, Pennsylvania State University.  
 OWEN, J. (1964). — Kjeller Report, Institute for Atomenergi, Norway; p. 127.  
 PASCAL, P. — *Nouveau Traité de chimie minérale*, Paris, Masson; t. 14, p. 86.  
 PERNET, M. (1968). — Thèse 3<sup>e</sup> cycle, Université de Grenoble.  
 SCATTURIN, V., CORLISS, L., ELLIOT, N., HASTINGS, J. (1961). — *Acta Crystallogr., Danem.*, 14, 19.  
 SMART, J. S. (1963). — *Magnetism*. Ed. Rado and Suhl, Academic Press; vol. III, p. 101.  
 THORNLEY, J. H. M. (1962). — Thèse, Oxford.  
 WINDSOR, C. G., THORNLEY, J. H. M., GRIFFITHS, J. H. E., OWEN, J. (1962). — *Proc. phys. Soc. G. B.*, 80, 803.