

Etude Cristallographique et Magnétique d'Oxydes Mixtes de Formule $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{UO}_9$

J. C. GRENET ET P. POIX

*E.R. 83 du C.N.R.S., Laboratoire de Chimie Minérale Bât. 420
Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91400, Orsay, France*

Received June 25, 1975

L'étude cristallographique des composés de formule générale $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{UO}_9$ où $0.2 \leq x \leq 1.2$ montre que ce sont des pérovskites cubiques ordonnées de groupe d'espace probable $Fm\bar{3}m$. Dans ces oxydes mixtes, l'ion Y^{3+} occupe de préférence les sites cristallographiques de coordinence 12 ($8c$ en notation de Wyckoff). Du point de vue magnétique, ces composés ont un comportement de ferrimagnétiques. Pour chaque composition nous donnons la répartition des cations dans les différents sites.

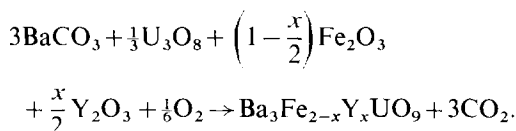
Crystallographic study of the compounds $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{UO}_9$ ($0.2 \leq x \leq 1.2$) shows that they are perovskite-type compounds of probable space group $Fm\bar{3}m$ with ordering between $4a$ and $4b$ sites. The $8c$ sites contain the Y^{3+} ions. The compounds show ferromagnetic properties. For each composition, the distribution of ions in the different crystallographic sites is given.

Introduction

Différents travaux portant sur les mécanismes de substitution dans les pérovskites ordonnées nous ont amené à l'examen de la substitution du fer dans $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{UO}_9$ (1) par un cation proche des lanthanides: l'yttrium Y^{3+} . Nous avons donc préparé les oxydes mixtes de formule $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Y}_x\text{UO}_9$ et étudié leurs propriétés cristallographiques et magnétiques.

I. Préparation des Composés

Les composés sont obtenus par diffusion à l'état solide à haute température des oxydes Fe_2O_3 , U_3O_8 , Y_2O_3 et du carbonate de baryum BaCO_3 mélangés en proportions convenables. Le schéma réactionnel s'écrit:



Le mélange, placé en nacelle de platine, subit plusieurs recuits préliminaires de 15 mn à 1100°C puis trois recuits de 48 heures à 1300 – 1350°C entrecoupés de broyages d'homogénéisation. A la suite du dernier recuit, les phases obtenues sont bien cristallisées et exemptes de toute trace d'impureté.

II. Etude Cristallographique

Les composés ainsi préparés ont été étudiés aux rayons X. Les mesures ont été faites sur un diffractomètre Philips PW-1300/00 utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Tous les échantillons préparés cristallisent dans le système cubique. La détermination du paramètre de maille est faite à $\pm 0.003 \text{ \AA}$. La Fig. 1 rassemble les résultats expérimentaux. Sur cette figure, les droites tracées en pointillés concernent les variations du paramètre de maille en fonction du taux de substitution calculé a priori selon la méthode des invariants (2,3). Le calcul a été fait dans l'hypothèse de la substitution du

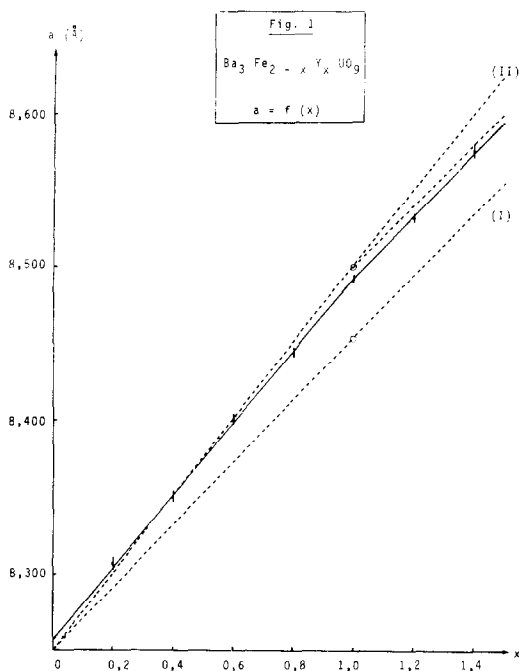
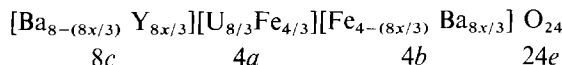


FIG. 1. Variation du paramètre en fonction du taux de substitution.

fer par l'yttrium dans le site de coordinence 6 d'une part (droite (I)), dans l'hypothèse de la substitution du baryum par l'yttrium dans le site de coordinence 12 d'autre part (droite (II)), le baryum se plaçant alors dans le site de coordinence 6 à la place du fer. Les mesures d'intensités de raies de diffraction X ont été faites par planimétrie et comptages. Les résultats ont été traités sur un ordinateur IBM 370/168 à l'aide d'un programme de calcul mis au point au laboratoire.¹

Le Tableau I rassemble l'ensemble des résultats tant expérimentaux que calculés. Le meilleur accord est obtenu dans tous les cas en plaçant la quasi totalité de l'yttrium dans le site 8c, le baryum dans le site 4b, l'uranium restant dans le site 4a. La maille élémentaire s'écrit donc:



¹ Programme "CALIN", M. Noguès, P. Delamoye, J. C. Grenet, Laboratoire de Chimie Minérale, Orsay.

TABLEAU I

x	a (Å)	$(\text{Fe}^{3+})_{4b}$	$(\text{Y}^{3+})_{8c}$	R (%)
0.2	8.304	1.3	0.2	4.2
0.4	8.350	1.1	0.4	5.7
0.6	8.401	0.9	0.5	10.1
0.8	8.444	0.7	0.7	6.4
1.0	8.492	0.5	0.8	6.6
1.2	8.532	0.3	—	—

Les facteurs de confiance R , calculés sur les raies effectivement observées d'intensité supérieure à 3% de la plus intense, sont compris entre 4.2 et 10.1% en prenant pour groupe d'espace $Fm3m$ (4).

III. Etude Magnétique

Les mesures de coefficients d'aimantation ont été réalisées au moyen d'une balance de torsion à axe horizontal (5) fonctionnant en appareil de zéro pour les mesures au-dessus de 293°K et au moyen d'un magnétomètre à échantillon vibrant (6) pour les mesures faites entre 4 et 293°K. Les étalons de référence ont été respectivement le pyrophosphate de manganèse ($\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$) et le nickel.

La Fig. 2 représente la variation de $1/\chi_M^p = f(T)$ pour les échantillons de composition correspondant à $0 < x \leq 1$. Les courbes sont caractéristiques d'un comportement ferri-magnétique. Les résultats s'interprètent au moyen d'une loi de la forme:

$$1/\chi_M^p = 1/\chi_0 + T/C - \sigma/(T - \theta)$$

proposée par Néel (7).

Le Tableau II résume les valeurs des coefficients $1/\chi_0$, C , σ , θ obtenues pour les divers échantillons ainsi que les valeurs correspondantes des températures d'ordre T_N .

Compte tenu des données cristallographiques et des mesures magnétiques dans le domaine paramagnétique, il est possible

de calculer les coefficients de champ moléculaire η , α et β . Les résultats des calculs sont

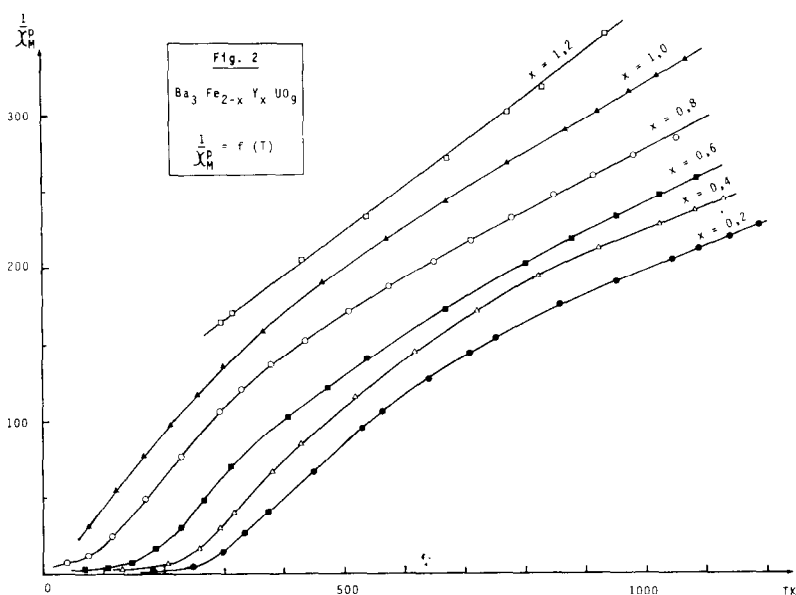


FIG. 2. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire en fonction de la température.

TABLEAU II

x	C	$1/\chi_0$	σ	θ	T_N
0.2	7.87	102	25 000	188	260
0.4	7.00	102	18 464	174	220
0.6	6.15	103	20 958	95	165
0.8	5.25	95	8 913	57	60
1.0	4.37	97	5 453	10	—

TABLEAU III

x	η	α	β	$M_s (\mu_B)$	Type
0.2	180	-1.22	-0.12	3.60	<i>Q</i>
0.4	160	-1.22	-0.08	2.46	<i>Q</i>
0.6	142	-1.56	0.02	1.60	<i>P</i>
0.8	112	-1.52	-0.10	0.75	<i>M</i>
1.0	—	—	—	0.45	—

reportés dans le Tableau III qui contient également les valeurs des moments magnétiques à saturation au zéro absolu ainsi que le type d'aimantation prévu.

Il convient de noter que les composés correspondant à $x = 0.2$ et $x = 0.4$ sont convenablement saturés alors que la saturation

en champ des autres composés n'est pas complète. Il s'ensuit que la valeur de M_s pour ces composés est un peu moins précise puisqu'elle est obtenue par extrapolation des courbes $M = f(1/H)_T$. La Fig. 3 montre les variations de $M = f(T)$ pour chaque composition. Les variations du moment magnétique à saturation en fonction de la composition sont reportées sur la Fig. 4. Sur cette Fig. 4, les droites (I) et (II) en pointillés représentent les variations théoriques du moment magnétique à saturation, dans le cas d'un modèle colinéaire, pour les deux hypothèses limites

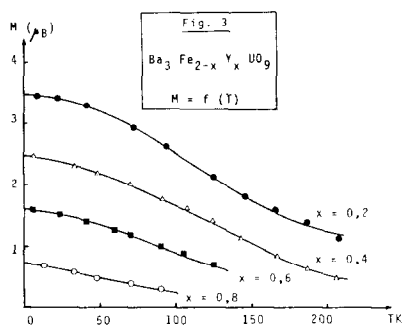


FIG. 3. Variation du moment à saturation en fonction de la température.

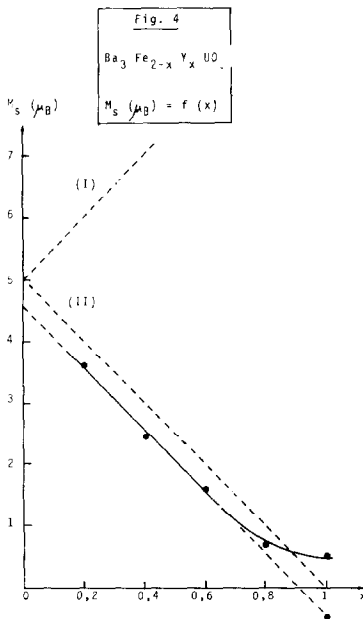


Fig. 4. Variation du moment à saturation absolu en fonction du taux de substitution.

TABLEAU IV

x	4a	4b	8c
0.2	UFe _{0.5}	Fe _{1.3} Ba _{0.2}	Ba _{2.8} Y _{0.2}
0.4	UFe _{0.5}	Fe _{1.1} Ba _{0.4}	Ba _{2.6} Y _{0.4}
0.6	UFe _{0.5}	Fe _{0.9} Ba _{0.5} Y _{0.1}	Ba _{2.5} Y _{0.5}
0.8	UFe _{0.5}	Fe _{0.7} Ba _{0.7} Y _{0.1}	Ba _{2.3} Y _{0.7}
1.0	UFe _{0.5}	Fe _{0.5} Ba _{0.8} Y _{0.2}	Ba _{2.2} Y _{0.8}

suivantes: I, substitution de Fe³⁺ en site 4a. II, substitution de Fe³⁺ en site 4b. La comparaison avec la courbe expérimentale confirme la répartition des ions Fe³⁺ entre les sous-réseaux 4a et 4b déterminée à partir des mesures cristallographiques.

Le Tableau IV donne, pour chaque composition étudiée la répartition des différents cations dans les trois sites cristallographiques 4a, 4b et 8c.

IV. Discussion

L'ensemble des résultats présentés permet d'établir sans ambiguïté la répartition des cations dans la maille pérovskite et met en évidence le mécanisme de substitution du fer

par l'yttrium. Ce mécanisme obéit dans un premier temps à la règle de distorsion minimum entre les sites 4a et 4b ($0 \leq x \leq 0.30$). Après être passé par un minimum, la distorsion augmente avec le taux de substitution. Ce phénomène est dû au fait que la différence de charge U⁶⁺/Ba²⁺ n'autorise pas une répartition du baryum entre les sites 4a et 4b. L'ordre cristallographique est donc conservé (8) et ce résultat se comprend d'autant mieux que c'est le baryum qui occupe le site 4b et non l'yttrium, donc que la différence de charge 4a/4b est maximum.

Il est intéressant de noter qu'au cours de la substitution, le sous-réseau 4a reste identique. La variation du coefficient $\eta\alpha$ qui traduit l'évolution des interactions magnétiques dans le sous-réseau 4a est en accord avec ce fait.

En effet, $\eta\alpha$ reste constant, de l'ordre de -200 , aux erreurs expérimentales près. L'analyse de la courbe $M_s = f(x)$ appelle quelques commentaires. Pour $0 < x \leq 0.8$ la courbe expérimentale se trouve décalée d'environ $0.5\mu_B$ par rapport à la droite théorique (II) calculée d'après les résultats cristallographiques et la différence entre le moment à saturation du composé où $x = 0.2$ et celui où $x = 0.8$ vaut $2.85\mu_B$ ($3.60 - 0.75 = 2.85$). Cela correspond sensiblement à la variation de moment que provoque la substitution de 0.6Fe^{3+} si l'on attribue à l'ion Fe³⁺ un moment à saturation de $5\mu_B$. Cette importante remarque implique que l'écart de $0.5\mu_B$ observé ne peut être imputé à un mode de distribution particulier des ions Fe³⁺ entre les sites cristallographiques 4a et 4b.

Les conséquences sont de trois ordres:

—le moment du fer dans le site 4b est bien égal à $5\mu_B$.

—tout se passe en fait comme si le moment porté dans le site 4a est supérieur de $0.5\mu_B$ à la valeur théorique ($2.5\mu_B$).

—la substitution du fer se fait obligatoirement en site 4b par les ions diamagnétiques Ba²⁺ ou Y³⁺.

En effet, si l'on admet que l'ion Fe³⁺ est seul porteur d'un moment magnétique de $5\mu_B$, qu'il soit dans le site 4a ou dans le site 4b, il faut supposer, par exemple, que le moment apparent trop faible du sous-réseau 4b est dû à un encagement des ions Fe³⁺ par les

groupements (UO₆)⁶⁻ diamagnétiques. Il semble que cette hypothèse soit peu vraisemblable puisque la substitution du fer n'est probablement pas sélective mais porte aussi bien sur les positions "encagées" que sur celles qui ne le sont pas. Par contre, l'hypothèse qui suit devient plausible: le phénomène observé est dû essentiellement au rôle que jouent les "clusters" (UO₆)⁶⁻ sur les fer du sous-réseau 4b en provoquant un couplage ferromagnétique dans ce sous-réseau. Il a été montré récemment que des composés isomorphes de formule Ba₂MeUO₆ où Me²⁺ = Mn²⁺, Ni²⁺ et Co²⁺ (9) sont ferromagnétiques possédant un moment magnétique à saturation réduit. En particulier dans le cas du nickel, le moment observé est 1.8μ_B pour 2.3μ_B théoriquement et tout se passe comme si l'uranium dans le site 4a était porteur d'un moment de 0.5μ_B. L'existence d'un couplage ferromagnétique serait alors confirmée par la valeur du coefficient β, voisin de zéro en contradiction avec l'existence d'un couplage antiferromagnétique dans le sous-réseau 4b. La faible valeur négative de β trouverait son explication dans l'antagonisme entre les interactions antiferromagnétiques dues à l'existence d'ions Fe³⁺ dans le site 4b et les interactions ferromagnétiques relayées par les groupements (UO₆)⁶⁻ porteurs.

Lorsque x est voisin de 1, certains ions Fe³⁺ du sous-réseau 4a peuvent se trouver dans des "clusters" diamagnétiques d'ions Ba²⁺, Y³⁺, et O²⁻ et ne participent plus de ce fait au moment magnétique du sous-réseau 4a. Il est donc normal d'observer une diminution moins rapide que prévu pour la variation du moment à saturation en fonction de la composition. De telles hypothèses ont d'ailleurs été avancées par Ishikawa *et al.* (10) dans des études sur les ferrites.

Conclusion

Le travail effectué sur les pérovskites cubiques ordonnées de formule Ba₃Fe_{2-x}Y_xUO₉ constitue la phase préliminaire d'une étude beaucoup plus vaste sur les pérovskites contenant une lanthanide. Du point de vue cristallographique des composés Ba₃Fe_{2-x}Ln_xUO₉ où Ln = Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Tb et Gd se comportent sensiblement de la même façon.

D'autre part, le fait de remplacer l'ion Y³⁺ non porteur de moment par un ion de lanthanide Ln³⁺ dans le site de coordinence 12 de la structure pérovskite peut conduire à des propriétés magnétiques particulières.

Dans ce cas, l'existence d'un troisième sous-réseau magnétique est prévisible. Les résultats de ces travaux actuellement en cours seront publiés ultérieurement.

Bibliographie

1. C. ROPARS, J. BERTHON, J. C. BERNIER, ET P. POIX, *Ann. Chim.* **14**, 377 (1966).
2. P. POIX, Relations entre les distances anion-cation et les paramètres cristallins, "Séminaires de Chimie de l'Etat Solide," Vol. 1, p. 82, CDU et SEDES (1966-1967).
3. P. POIX, *Bull. Soc. Fr. Ceram.*, No. 72 (1966).
4. "International Tables of X-Ray Crystallography," Vol. 1, Birmingham, Kynoch Press (1959).
5. J. C. BERNIER, Thèse de doctorat d'Etat, Paris (1965).
6. S. FONER, *Rev. Sci. Instr.* **30**, 548 (1969).
7. L. Néel, *Ann. Phys. (N. Y.)* **12**, 137 (1948).
8. J. C. GRENET, P. POIX, ET A. MICHEL, *Ann. Chim.* **7**, 231 (1972).
9. L. PADEL, J. C. GRENET, ET P. POIX, *C.R. Acad. Sci. Paris* **279**, 505 (1974).
10. J. F. DILLON ET Y. ISHIKAWA, *J. Appl. Phys.* **35**, 1054 (1964).