

Etude Structurale de Quatre Nouvelles Pérovskites au Cobalt

D. HARARI ET P. POIX

*Laboratoire de Chimie minérale, Bâtiment 420, Faculté des Sciences,
91405 Orsay-France*

ET

J. C. BERNIER

*Département Sciences des Matériaux, E.N.S.C.S., B.P. 296 R8-67000 Strasbourg,
France*

Received January 24, 1974

Four new perovskite-type compounds have been prepared. $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, and $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ are cubic with unit cell parameters: $a = 4.930 \text{ \AA}$, $a = 7.910 \text{ \AA}$, and $a = 8.181 \text{ \AA}$, respectively. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ is hexagonal with unit cell parameters $a = 5.728 \text{ \AA}$ and $c = 14.050 \text{ \AA}$. $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, and $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ are ferrimagnetic at low temperatures. The values of the Curie's constants show that the trivalent cobalt exists as the 2 electronic configurations (t_{2g}^5) and ($t_{2g}^4 e_g^2$).

La synthèse des quatre pérovskites $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, et $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ a été réalisée. Les trois premières sont de structure cubique ($Fm\bar{3}m$), avec, respectivement, les paramètres de maille, $a = 7.930 \text{ \AA}$, $a = 7.910 \text{ \AA}$ et $a = 8.181 \text{ \AA}$. $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ est de structure hexagonale ($P6_3/mmc$), avec les paramètres de maille $a = 5.728 \text{ \AA}$ et $c = 14.050 \text{ \AA}$. L'étude magnétique de ces composés montre aux basses températures l'existence d'un ferrimagnétisme pour $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, et $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$. Les constantes de Curie mesurées indiquent l'existence des deux configurations électroniques (t_{2g}^5) et ($t_{2g}^4 e_g^2$) du cobalt trivalent.

Introduction

La propriété qu'ont les cations strontium et baryum de favoriser les états d'oxydation maximum des autres cations présents nous a incité à compléter nos précédents travaux sur les pérovskites de formule générale $\text{A}_3\text{B}_2\text{WO}_9$ et $\text{A}_3\text{B}_2\text{TeO}_9$ où $\text{A} = \text{Ba}^{+2}$, Sr^{+2} , Ca^{+2} et $\text{B} = \text{Fe}^{+3}$, Cr^{+3} par l'étude des composés où B est le cobalt trivalent. Nous avons donc tenté la synthèse des quatre phases suivantes: $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, et $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$. Parmi ces composés, seul le premier, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, a été signalé par Blasse qui en a donné les paramètres de maille (1).

I. Preparation

La synthèse des oxydes mixtes $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, et $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ a

été réalisée à partir de carbonate de strontium et de baryum préalablement séchés à l'étuve ver 150°C , d'hydrocarbonate de cobalt dosé, d'acide tellurique dosé par thermogravimétrie (2) et d'anhydride tungstique. Dans tous les cas étudiés, un contrôle pondéral des phases obtenues permet de conclure, qu'aux erreurs expérimentales près, ces phases sont stoechiométriques.

(a) Synthèse des Tellurates $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ et $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$

Les composants élémentaires pris en proportions calculées de manière à réaliser la stoechiométrie en cations de la phase recherchée sont broyés, mis en nacelle de platine et subissent les traitements thermiques suivants; 24 hr à 500°C , 24 hr à 800°C , puis sous atmosphère d'oxygène 48 hr à 950°C .

Enfin, les mélanges sont portés 24 hr à

1050°C sous une pression d'oxygène (4 bars) qui permet de maintenir le degré d'oxydation III du cobalt. Entre chaque recuit, les produits sont broyés en contrôlés par pesées pour se prémunir d'un éventuel départ d'oxyde tellurique.

(b) *Synthèse des Tungstates $Sr_3Co_2WO_9$, et $Ba_3Co_2WO_9$*

Un procédé analogue a été utilisé pour les tungstates. Seule la température des deux premiers recuits a été légèrement modifiée, elle est respectivement de 600 et 900°C, au lieu de 500 et 800°C pour les tellurates, ceci en raison du caractère peu volatil de WO_3 .

A la suite de ces traitements thermiques, un contrôle aux rayons X montre que les phases obtenues sont bien cristallisées et strictement exemptes des composés de départ. Signalons enfin que différentes préparations d'un même composé conduisent à des propriétés cristallographiques et magnétiques reproductibles.

II. Etude Cristallographique

Nos mesures de diffraction rayons X ont été réalisées sur un diffractomètre Philips à platine horizontale, une anticathode de Cu a été utilisée. Les mesures de paramètres de maille ont été faites en incluant à une préparation un étalon interne de NaCl ($a = 5.6399 \text{ \AA}$).

TABLEAU I
GROUPE $Fm\bar{3}m$

Ions	Notations de Wyckoff	Positions
Sr (ou Ba)	8c	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \dots$
Co, W (ou Te)	4a	0, 0, 0; ...
Co, W (ou Te)	4b	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \dots$
O	24e	$x, 0, 0; \dots$

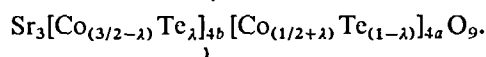
Nos mesures d'intensité ont été obtenues par planimétrie de nos enregistrements. L'ensemble de nos mesures cristallographiques a été traité sur ordinateur UNIVAC 1110.

(a) *Etude des Phases $Sr_3Co_2TeO_9$, $Ba_3Co_2TeO_9$, et $Sr_3Co_2WO_9$*

Ces trois phases s'indexent sur la base d'une maille cubique de groupe d'espace probable $Fm\bar{3}m$. Dans cette maille, les cations et les anions occupent les positions cristallographiques figurant au Tableau I.

Nos mesures cristallographiques ont permis de préciser dans chaque cas, le paramètre a de la maille, de déterminer la distribution des cations sur les sites 4a et 4b, et le paramètre de position x de l'anion.

La distribution des cations sur les sites 4a et 4b est définie par le paramètre λ , selon la formule suivante:



Si $\lambda = 0$, les cations Co et Te sont totalement ordonnés sur les sites 4a et 4b. Si $\lambda = 0.5$, il y a désordre statistique entre ces cations. La même convention de λ a été adoptée pour $Ba_3Co_2TeO_9$ et $Sr_3Co_2WO_9$.

Les résultats cristallographiques concernant les trois phases étudiées sont rassemblées dans le Tableau II.

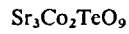
Le facteur de reliabilité R figurant dans le Tableau II traduit l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques d'après le groupe d'espace proposé: C'est la somme des valeurs absolues des différences entre intensités observées et intensités calculées, rapportée à la somme des intensités observées.

Dans les Tableaux III, IV and V, nous avons réuni, afin de les comparer, les intensités de raies observées et celles calculées selon le

TABLEAU II

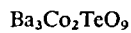
	a (Å)	x	λ	R (%)
$Sr_2Co_2TeO_9$	7.930 ± 0.001	0.243	0	6
$Sr_3Co_2WO_9$	7.910 ± 0.001	0.245	0	5.9
$Ba_3Co_2TeO_9$	8.181 ± 0.001	0.243	0	9

TABLEAU III



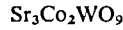
hkl	d mesuré	d calculé	Intensités mesurées	Intensités calculées
1 1 1	4.575	4.578	350	337
2 0 0	3.966	3.965	300	292
2 2 0	2.805	2.804	11.000	10.850
3 1 1	2.391	2.390	280	242
2 2 2	2.290	2.289	290	305
4 0 0	1.983	1.983	2.250	2.383
3 3 1	1.819	1.819	1.200	1.203
4 2 2	1.618	1.618	1.960	1.891
4 4 0	1.402	1.401	850	928
5 3 1	1.341	1.340	60	42
6 2 0	1.254	1.253	590	561
4 4 4	1.145	1.144	180	210
6 4 2	1.060	1.059	550	491
8 2 2 } 6 6 0 }	0.9348	0.9340	200	228
8 4 0	0.8866	0.8861	220	230

TABLEAU IV



hkl	d mesuré	d calculé	Intensités mesurées	Intensités calculées
1 1 1	4.740	4.723	140	120
2 0 0	4.091	4.090	70	78
2 2 0	2.893	2.892	2300	2240
3 1 1	2.466	2.466	50	35
2 2 2	2.362	2.361	210	213
4 0 0	2.045	2.045	560	558
3 3 1	1.876	1.876	20	16.5
4 2 2	1.670	1.669	570	568
5 1 1 } 3 3 3 }	1.575	1.574	10	8
4 4 0	1.449	1.447	260	244
5 3 1	1.383	1.382	40	7
6 2 0	1.292	1.293	170	181
4 4 4	1.181	1.180	60	59.6
6 4 2	1.092	1.093	180	168
8 2 2 } 6 6 0 }	0.9640	0.9640	80	78
8 4 0	0.9148	0.9147	60	66

TABLEAU V



<i>h k l</i>	<i>d</i> mesuré	<i>d</i> calculé	Intensités mesurées	Intensités calculées
1 1 1	4.576	4.566	400	386
2 0 0	3.955	3.955	250	276
2 2 0	2.796	2.797	4100	4020
3 1 1	2.385	2.384	290	257
4 0 0	1.978	1.978	1030	1068
3 3 1	1.816	1.814	140	116
4 2 0	1.769	1.768	80	92
4 2 2	1.615	1.614	105	95
5 1 1}	1.523	1.522	80	67
3 3 3}				
4 4 0	1.398	1.398	40	45
6 2 0	1.251	1.250	280	307
4 4 4	1.141	1.141	110	113
6 4 2	1.077	1.077	330	299
8 2 2}	0.9322	0.9321	17	15.6
6 6 0}				

groupe d'espace *Fm3m*, à partir des données figurant au Tableau II.

(b) *Etude de la Phase Ba₃Co₂WO₉*

Cette phase s'indexe sur la base d'une maille hexagonale, de groupe d'espace probable *P6₃/mmc*. Dans cette maille, les cations et les anions occupent les positions cristallographiques figurant au Tableau VI (3).

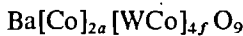
De plus, on doit préciser la répartition des cations cobalt et tungstène sur les sites *2a* ou *4f*, suivant la formule:



avec *y* compris entre 0 et 2.

Nous trouvons la valeur la plus faible pour le résidu cristallographique *R* tel que nous l'avons défini plus haut, pour les valeurs des paramètres figurant au Tableau VII.

La répartition des cations cobalt et tungstène entre les sites *2a* et *4f* est donc:



répartition analogue à celle trouvée pour les pérovskites hexagonales Ba₃Fe₂WO₉ et Ba₃Fe₂TeO₉ (4, 5).

Le Tableau VIII permet de comparer les intensités mesurées et les intensités calculées

sur la base du groupe d'espace *P6₃/mmc* en utilisant les paramètres du Tableau VII. Notons que les paramètres de maille *a* et *c* sont en bon accord avec ceux calculés par Blasse (1)

(c) *Discussion des résultats Cristallographiques*

Il est intéressant de replacer les deux oxydes mixtes, Sr₃Co₂TeO₉ et Sr₃Co₂WO₉, parmi les autres composés de la même famille étudiés au laboratoire (5, 6). Dans le Tableau IX nous avons fait figurer le taux d'ordre *λ* tel que nous l'avons défini dans le paragraphe précédent (*λ* = 0, ordre total; *λ* = 0.5, désordre

TABLEAU VI
GROUPE *P6₃/mmc*

Ions	Notations de Wyckoff	Positions
Ba	2 <i>b</i>	0, 0, $\frac{1}{2}$; 0, 0, $\frac{3}{2}$; ...
Ba	4 <i>f</i>	$\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, <i>z</i> ; ...
Co, W	2 <i>a</i>	0, 0, 0; 0, 0, $\frac{1}{2}$; ...
Co, W	4 <i>f</i>	$\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, <i>z</i> ; ...
O	6 <i>h</i>	<i>x</i> , 2 <i>x</i> , $\frac{1}{2}$; ...
O	12 <i>k</i>	<i>x</i> , 2 <i>x</i> , <i>z</i> ; ...

TABLEAU VII

Ba ₃ Co ₂ WO ₉ : groupe <i>P6₃/mmc</i>				
<i>R</i> = 9%				
Paramètres de la maille: <i>a</i> = 5.728 ± 0.002 Å		<i>c</i> = 14.050 ± 0.010 Å		
<i>y</i> = 0				
Paramètres de position: Ba	<i>2b</i>			
Ba	<i>4f</i>	<i>z</i> = 0.105		
Co	<i>2a</i>			
Co, W	<i>4f</i>	<i>z</i> = 0.864		
O	<i>6h</i>	<i>x</i> = 0.590		
O	<i>12k</i>	<i>z</i> = 0.129	<i>x</i> = 0.839	

TABLEAU VIII

Ba₃Co₂WO₉

<i>h k l</i>	<i>1/d</i> ² mesuré	<i>1/d</i> ² calculé	Intensités mesurées	Intensités calculées
1 0 1	0.0455	0.0462	610	565
0 0 4}	0.0892	0.0900	310	288
1 0 3}	0.0900			
1 0 4}	0.1222	0.1219	6200	6350
1 1 0}				
1 0 5}	0.1677	0.1674	210	180
2 0 1}	0.1690	0.1698		
0 0 6}	0.1823	0.1823	91	76
2 0 2}	0.1834	0.1842		
2 0 3}	0.2124	0.2103	270	318
1 1 4}				
2 0 4}	0.2437	0.2438	810	748
1 0 7}		0.2893		
2 0 5}	0.2900	0.2913	150	199
2 1 1}		0.2892		
1 1 6}	0.3172	0.3171	82	108
2 1 2}				
2 1 3}	0.3298	0.3298	9.1	1.3
1 0 8}		0.3654		
2 1 4}	0.3655	0.3652	1000	1000
3 0 0}		0.3654		
3 0 3}		0.4109		
2 0 7}	0.4110	0.4130	70	63.5
2 1 5}		0.4107		
2 0 8}		0.4888		
2 2 0}	0.4877	0.4875	330	313
2 1 7}		0.5324		
3 1 1}	0.5330	0.5331	62	74
3 1 4}		0.6090		
2 1 8}	0.6094	0.6082	280	257

TABLEAU IX

	Cr	Fe	Co
Te	$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{TeO}_9$ $\Delta\beta = 0.060$ *	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ $\Delta\beta = 0.093$ $\lambda = 0.5$	$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ $\Delta\beta = 0.133$ $\lambda = 0$
W	$\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{WO}_9$ $\Delta\beta = 0.087$ $\lambda = 0.28$	$\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{WO}_9$ $\Delta\beta = 0.120$ $\lambda = 0.21$	$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ $\Delta\beta = 0.160$ $\lambda = 0$

* Expérience en cours.

statistique) et la différence des facteurs dimensionnels entre le cation trivalent et le cation hexavalent que nous désignons par $\Delta\beta = \beta\text{Me}^{3+} - \beta\text{Me}^{6+}$.

Les résultats expérimentaux du Tableau IX illustrent parfaitement le rôle fondamental du facteur dimensionnel dans l'existence d'un ordre cristallographique. Comme l'on pouvait le supposer, l'ordre cristallographique tend vers zéro quand $\Delta\beta$ tend vers zéro, ce qui d'ailleurs montre qu'une différence de charge de l'ordre de 3 est insuffisante pour provoquer l'ordre cristallographique si les facteurs dimensionnels des cations présents sont trop voisins.

Le composé $\text{Sr}_3\text{Cr}_2\text{TeO}_9$, n'a pas encore été isolé à l'état pur, mais on peut prévoir pour ce composé, d'après les premières préparations, un ordre pratiquement nul. Il apparaît également que l'ordre est moins élevé en présence de tellure qu'en présence de tungstène.

TABLEAU X^a

	Co ^{III}	Co ³⁺
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$	1.081	1.021
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	1.076	1.016
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$	1.036	0.978
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	1.031	0.974

^a Valeurs du facteur de tolérance de Goldschmidt. (1) dans le cas du cobalt à l'état de spin faible, (2) dans le cas du cobalt à l'état de spin fort.

Pour les trois phases $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, et $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ à structure cubique, la variation de x , paramètre de position de l'oxygène, entraîne, dans tous les cas, que la dimension des sites octaédriques occupés par le cobalt (les sites 4a ou 4b en utilisant les notations de Wyckoff) est nettement supérieure à ceux occupés par le tungstène ou le tellure. Ce phénomène implique que le facteur dimensionnel du cobalt trivalent est supérieur à celui du tungstène et à fortiori du tellure. En conclusion, on peut dire que le cobalt a un facteur dimensionnel supérieur à celui qu'il aurait dans un état de spin faible (t_2^6), car on sait en effet que, si nous appelons Co^{III} le cation cobalt dans l'état de spin faible et Co³⁺ dans l'état de spin fort: $[\text{Co}^{\text{III}} - \text{O}]_6 = 1.892 \text{ \AA}$ et $[\text{W}^{6+} - \text{O}]_6 = 1.900 \text{ \AA}$.

L'étude cristallographique permet donc de supposer qu'un état de spin faible pour le cobalt est peu probable.

Un autre fait vient confirmer cette première conclusion: Si l'on calcule pour chaque cas les facteurs de tolérance de Goldschmidt t de ces phases selon la méthode décrite par P. Poix (7), on peut envisager deux séries de valeurs, l'une relative à un état de spin faible et l'autre relative à un état de spin fort. Nous avons adopté pour ce calcul les distances caractéristiques métal-oxygène suivantes (15): $[\text{Co}^{\text{III}} - \text{O}]_6 = 1.892 \text{ \AA}$, $[\text{Co}^{3+} - \text{O}]_6 = 2.06 \text{ \AA}$, $[\text{Ba}^{2+} - \text{O}]_{12} = 2.896 \text{ \AA}$, $[\text{Sr}^{2+} - \text{O}]_{12} = 2.775 \text{ \AA}$, $[\text{W}^{6+} - \text{O}]_6 = 1.900 \text{ \AA}$, $[\text{Te}^{6+} - \text{O}]_6 = 1.927 \text{ \AA}$. Les valeurs de t sont reportées dans le Tableau X.

Si le cobalt était à l'état de spin faible, les phases au baryum ne pourraient exister puisque $t > 1.05$. Quant aux phases au strontium, elles devraient être hexagonales ou quadratiques (8). En revanche, pour un état de spin fort, les phases au strontium

TABLEAU XI

	a calculé	a expérimental
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	7.932 Å	7.930 Å
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$	7.917 Å	7.910 Å
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	8.118 Å	8.181 Å

sont de structure cubique, $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{WO}_9$, hexagonal. Pour $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, dont le facteur t est proche de l'unité, il existe une ambiguïté; il n'est cependant pas incohérent que cette phase soit cubique.

Pour les phases cubiques, on peut calculer a priori les paramètres de maille cristalline, à partir des distances caractéristiques métal-oxygène (15). En prenant pour la distance cobalt-oxygène $[\text{Co}^{3+} - \text{O}]_6 = 2.054 \text{ \AA}$ (valeur calculée d'après le paramètre de $\text{Ba}_2\text{TaCoO}_6$ (9)), nous trouvons les paramètres figurant au Tableau XI, paramètres que l'on peut comparer avec les valeurs expérimentales.

Un écart important existe pour le composé au baryum; cet état peut entraîner par voie de conséquence à attribuer au cation moyen $[(2 \text{ Co}^{3+} + \text{Te}^{6+})/3]$ en site octaédrique une distance métal-oxygène plus grande que celle prévue par le calcul, ce qui provoque d'ailleurs une diminution de t suffisante pour ramener la maille dans les domaine de stabilité cubique, car on trouve alors pour t :

$$t = \frac{2.886}{(1.207a - 2.886)\sqrt{2}} = 0.994.$$

Nous avons envisagé plusieurs explications de cette anomalie: (1) une modification de l'état électronique du cobalt, (2) une cause purement chimique, une solution solide entre deux composés isomorphes $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ et Ba_3TeO_6 selon le mécanisme suivant



La décomposition étant limitée, il y a solution solide entre les deux composés, et une seule phase cubique mise en évidence, la quantité de Co_3O_4 restant faible peut ne pas apparaître dans les enregistrements rayons X. A titre indicatif, il suffirait de 2% de Co_3O_4 rejeté par rapport à la masse totale du mélange pour justifier le paramètre de la maille de $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$. Signalons que nous n'avons jamais mis en évidence Co_3O_4 . Aussi, bien que le paramètre de la maille de $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ soulève un problème, nous supposons ce composé stoechiométrique.

III. Etude des Propriétés Magnétiques

La discussion précédente implique un prolongement de l'étude des propriétés cristal-

lographiques par l'examen des propriétés magnétiques.

Nos mesures magnétiques ont été réalisées par la méthode de Faraday pour les températures au dessus de 293°K, au moyen d'une balance de torsion à axe horizontal; aux basses températures, nous avons utilisé un magnétomètre vibrant (10). Les étalons de références ont été le pyrophosphate de manganèse et le nickel. Les mesures ont été corrigées du diamagnétisme des ions calculé par la méthode de Slater et Angus (11).

(a) Etude des Tellurates $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ et $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$

Pour ces deux composés cubiques, la variation de la susceptibilité paramagnétique en fonction de la température peut s'interpréter au moyen de deux lois de Curie-Weiss. Ce fait est mis en évidence sur les Figs. 1 et 2 qui montrent deux variations linéaires $1/\chi = f(T)$ et l'existence d'un point singulier à 750°K pour $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ et 700°K pour $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$. De plus, en ce qui concerne $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, au dessous de 40°K, l'aimantation ne varie plus linéairement en fonction du champ, et il existe une variation hyperbolique de la fonction $1/\chi = f(T)$ en dessous de 100°K, ce qui semble indiquer l'existence d'un ordre magnétique de type ferrimagnétique au dessous de $T_N = 40^\circ\text{K}$. Le Tableau XII résume nos résultats.

Pour ces deux composés, l'étude paramagnétique semble donc mettre en évidence

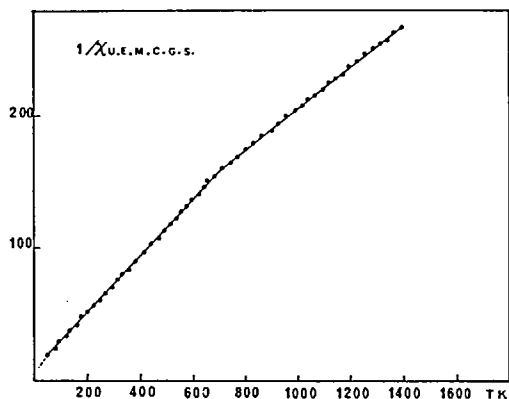


FIG. 1. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$ en fonction de la température.

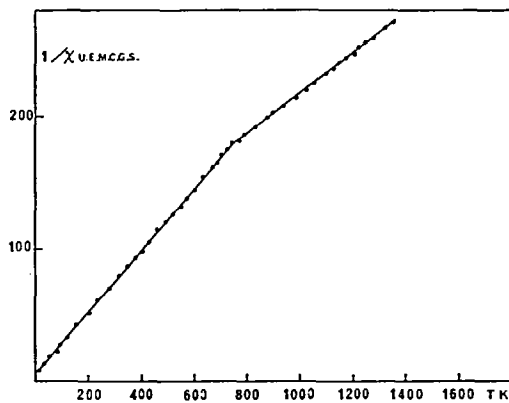


FIG. 2. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, en fonction de la température.

deux domaines, l'un à haute température pour lequel il paraît normal d'admettre la présence du cobalt à l'état d'oxydation III dit de spin fort. On sait en effet que pour le cobalt de structure électronique $3d^6$, deux états fondamentaux sont possibles suivant l'intensité du champ de coordinaat en coordination octaédrique, l'un ${}^5T_{2g}$ correspondant à la configuration $t_{2g}^4 e_g^2$ dite de spin fort, l'autre ${}^1A_{1g}$ correspondant à la configuration t_{2g}^6 dite de spin faible. L'expérience montre que dans l'état ${}^5T_{2g}$, pour lequel on trouve assez souvent une contribution orbitale, le moment effectif est de l'ordre de $5.4 \mu_B$ (20). Dans notre cas, les lois de Curie-Weiss à haute température donnent $4.95 \mu_B$, très proches de la valeur théorique du moment de spin seul $4.85 \mu_B$.

TABLEAU XII

Composé	Domaines de température (°K)	Loi	T_N (°K)
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	700-1400	$\frac{1}{Z} = \frac{T+310}{6.06}$	40
	100-700	$\frac{1}{Z} = \frac{T+45}{4.15}$	
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$	750-1400	$\frac{1}{Z} = \frac{T+420}{6.10}$	
	4-750	$\frac{1}{Z} = \frac{T+20}{4.10}$	

Pour la zone de moyennes températures, les lois de Curie-Weiss expérimentales conduisent à attribuer au cobalt une constante de Curie atomique de l'ordre de 2.1. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer cette valeur.

On peut supposer qu'une partie du cobalt est à l'état de spin faible d'état fondamental ${}^1A_{1g}$, de moment magnétique nul, comme l'ont fait plusieurs auteurs (12-14). Ceci pourrait s'expliquer grâce aux considérations structurales qui découlent de l'étude cristallographique. En effet, si nous considérons la répartition probable des cations dans les deux sites, nous aboutissons à la formule développée:



On sait que la dimension moyenne du site $4a$ est plus faible par suite de la présence de Te^{6+} , il y aurait donc tendance pour les ions cobalt de ces sites à passer plus facilement à l'état de bas spin que ceux des autres sites pour lesquels l'intensité du champ de coordinaat est plus faible. On pourrait alors imaginer une formule de type:



qui conduirait à une constante théorique par ion cobalt de 2.25 au lieu de 2.1 expérimentale.

On pourrait d'autre part imaginer si effectivement il y a présence à la fois de Co^{3+} et de Co^{III} , un ordre dans les deux sous-réseaux entre ces ions cobalt de structure électronique différente qui pourrait expliquer l'anomalie de susceptibilité. Les mesures de rayons X et de conductibilité électrique dans la zone de transition doivent nous permettre d'explorer la nature de cette transition qui serait alors à rapprocher de celle existant dans LaCoO_3 (16-18).

La dernière hypothèse serait l'existence d'un équilibre entre les deux formes de haut spin et de bas spin, qui serait fonction de la température. Comme la contribution magnétique de l'état ${}^1A_{1g}$ ne dépend pas de la température ($\mu_B \approx 0$), en imaginant que pour Co^{3+} nous sommes relativement proches du "cross-over" ${}^1A_{1g} \leftrightarrow {}^5T_{2g}$, ce qui est raisonnable

puisque dans le cas de LaCoO_3 Raccah donne une différence d'énergie de stabilisation de 0.08 eV entre les deux formes, et en appelant ΔE la différence énergétique, la susceptibilité serait de la forme (19)

$$\chi = \frac{\chi_{A_{1g}} + \chi_{T_{2g}} C^{-E/kT}}{1 + e^{-E/kT}},$$

ou $\chi_{A_{1g}}$ est indépendant de la température et de l'ordre de $100 \cdot 10^{-6}$ emul cg/sr et $\chi_{T_{2g}}$ varie en fonction de la température selon la loi $\chi = 3/T$.

Ceci ne serait valable que dans le cas d'une variation continue du moment effectif, en l'absence de point singulier.

(b) *Etude des Tungstates $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ et $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$*

Pour ces deux composés l'étude paramagnétique permet de mettre en évidence une loi de Curie-Weiss valable dans un domaine de température de 100 à 1100°K. Au dessous de 100°K les points expérimentaux se placent sur une courbe qui s'incurve vers l'axe des températures. (Fig. 3 & 4). Au dessus de 1000°K la faible stabilité thermique de ces phases ne nous ont pas permis de faire les mesures. Le Tableau XIII résume nos résultats.

Au dessous de T_N la variation non linéaire de l'aimantation en fonction de H montre que ces oxydes sont ferrimagnétiques ou ferro-

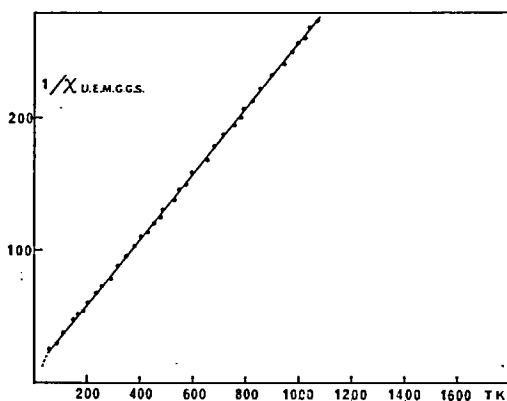


FIG. 3. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, en fonction de la température.

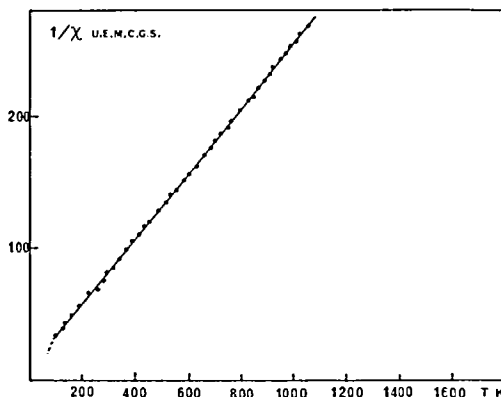


FIG. 4. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, en fonction de la température.

magnétiques parasite. Les constantes de Curie observées pour les deux cations cobalt sont très voisines de celles observées dans le cas des tellurates entre 100 et 700°K. L'interprétation de ces valeurs est sans doute identique, à savoir qu'il existe probablement un mélange $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{\text{II}}$, mais l'impossibilité de poursuivre les mesures à haute température n'a pas permis de mettre en évidence une transition analogue ni de déterminer un domaine d'existence du cobalt à l'état de spin fort.

Pour les deux composés cubiques $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ et $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, l'existence d'un domaine ferrimagnétique est compatible avec la présence de deux sous-réseaux cristallographiques occupés inégalement par des cations cobalt porteurs de moments magnétiques. Un ordre magnétique n'a pu être mis en évidence pour $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$. Il se peut que la distance plus importante des cobalts trivalents

TABLEAU XIII

Composé	Domaine de température (°K)	Loi	T_N (°K)
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$	100-1100	$\frac{1}{\chi} = \frac{T+30}{3.85}$	50
$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$	200-1100	$\frac{1}{\chi} = \frac{T+35}{4.02}$	70

dans le cas du baryum—4.09 Å au lieu de 3.965 Å dans le cas du strontium—provoque le rejet de l'apparition du ferrimagnétisme à une température inférieure à 4°K.

Dans le cas de $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, hexagonal, l'existence d'une température de Curie ferrimagnétique s'explique mal du fait que les deux sous-réseaux cristallographiques 4*f* et 2*a* sont également occupés par le cobalt. Cependant rien n'exclut une déformation cristallographique à basse température provoquant l'apparition d'un ferromagnétisme parasite. On peut avoir également sur les sites 4*f* des interactions directes entre deux cobalts voisins, qui ne sont alors distants que de 2.7 Å.

Dans le domaine "ferrimagnétique" où nous avons mis en évidence l'existence d'une aimantation spontanée, il ne nous a malheureusement pas été possible de déterminer les moments à saturation car les faibles valeurs des températures de Néel, et la valeur de 18.700 Oer, champ maximum dont nous disposons, n'ont pas permis de saturer en champ les échantillons étudiés.

Conclusion

L'étude des quatre nouvelles pérovskites $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{TeO}_9$, $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$, et $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{WO}_9$ montre l'analogie des structures cristallographiques de ces composées avec les pérovskites de type $\text{A}_3\text{B}_2\text{WO}_9$ et $\text{A}_3\text{B}_2\text{TeO}_9$, où A est un alcalino-terreux et B un métal transition, déjà étudiés précédemment au laboratoire. L'évolution de la structure de ces pérovskites avec la nature du cation B est en accord avec le diagramme d'existence de la structure pérovskite établi par Poix.

L'examen des propriétés magnétiques a permis de mettre en évidence l'existence probable pour le cobalt trivalent des deux configurations électroniques possibles. Ce

fait est à rapprocher des propriétés analogues de nombreuses pérovskites comportant Co^{3+} et Co^{III} . D'autre part, les mesures de basses températures permettent de déceler l'apparition d'un ordre de type antiferromagnétique entre les moments de cations cobalt situés sur les sites cristallographiques différents de ces structures.

Références

1. G. BLASSE, *Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 993 (1965).
2. D. HARARI, J. C. BERNIER, P. POIX, ET A. MICHEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* **272**, 53 (1971).
3. "Tables internationales de cristallographie," Kynock Press, Birmingham, England.
4. F. SEVEQUE, P. DELAMOYE, P. POIX, ET A. MICHEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* **269**, 1536 (1969).
6. D. HARARI, J. C. BERNIER, ET P. POIX, *J. Solid State Chem.* **5**, 382 (1972).
6. D. HARARI ET P. POIX, *C. R. Acad. Sci. Paris* **276**, 265 (1973).
7. P. POIX, *Bull. Soc. Chim. Franc.* **2**, 763 (1966).
8. P. POIX, *Journée "Pérovskites," Paris, 13 novembre 1970.*
9. L. PADEL, P. POIX, J. C. BERNIER, ET A. MICHEL, *Mater. Res. Bull.* **7**, 443 (1972).
10. S. FONER, *Rev. Sci. Instr.* **30**, 548 (1959).
11. J. C. BERNIER, Communication privée.
12. J. B. GOODENOUGH ET P. M. RACCAH, *J. Appl. Phys.* **36**, 1031 (1965).
13. G. BLASSE, *J. Appl. Phys.* **36**, 879 (1965).
14. A. CASALOT, P. DOUGIER, ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 407 (1971).
15. P. POIX, *C. R. Acad. Sci. Paris* **268**, 1139 (1969).
16. G. H. JONKER, *J. Appl. Phys.* **37**, 1424 (1966).
17. J. B. GOODENOUGH ET P. M. RACCAH, *J. Appl. Phys.* **36**, 1031 (1965).
18. P. M. RACCAH ET J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.* **155**, 932 (1967).
19. B. N. FIGGIS, "Introduction to Ligand Field," p. 291, Interscience (New York, 1966).
20. C. KITTEL, "Introduction à la Physique de L'État Solide," p. 438, Dunod Paris, 1969.