

Etude structurale et magnétique de pérovskites de formule $Ba_3Fe_{2-x}Ho_xUO_9$

J.-C. GRENET, J. BERTHON, ET P. POIX¹

E.R. 83 du C.N.R.S. Université de Paris-Sud, Laboratoire de Chimie Minérale, Bât. 420, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

Received October 14, 1976; in revised form June 10, 1977

The compounds crystallize in cubic perovskite-type system. The space group is $Fm\bar{3}m$ and the cell is entirely ordered. $4a$ positions (Wyckoff's notation) contain iron and uranium, $4b$ positions, barium and iron, $8c$ positions, barium and any holmium, which therefore fills coordination-12 crystallographic sites. For iron-rich compounds ($0 < x \leq 0.8$), interactions between Fe^{3+} ions from two magnetic sublattices $4a$ and $4b$ are antiferromagnetic. The interactions between the third magnetic sublattice, which corresponds to Ho^{3+} ions filling $8c$ positions, and the resultant of the first two, are slightly ferromagnetic. Such data have been obtained with all the other compounds for which the formula is $Ba_3Fe_{2-x}Ln_xUO_9$, where Ln is Yb, Tm, Er, Dy, Tb, and Gd.

Introduction

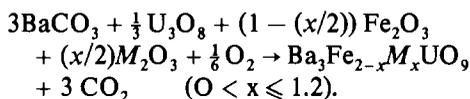
Les résultats de l'étude magnétique et cristallographique des composés $Ba_3Fe_{2-x}Ho_xUO_9$ (avec $0 \leq x \leq 1.2$), sont présentés dans le cadre de l'étude générale de la substitution du fer, par un trivalent, dans le composé $Ba_3Fe_2UO_9$ (1).

Les composés homologues contenant de l'yttrium (2), du lutécium (3), du scandium et de l'indium (4), tous éléments diamagnétiques dans l'état d'oxydation III, cristallisent dans le système cubique de type pérovskite. Ils présentent des caractéristiques de ferrites ferri-magnétiques. La substitution du fer par l'holmium, porteur d'un moment magnétique permanent à l'état d'oxydation III, doit modifier les propriétés magnétiques observées dans le cas des substituants diamagnétiques. En revanche, les propriétés structurales doivent peu évoluer, du fait de la faible influence, dans ce cas précis, du facteur stérique. Par exemple,

les ions Y^{3+} et Ho^{3+} sont sensiblement de la même taille.

Préparation des composés $Ba_3Fe_{2-x}Ho_xUO_9$

La méthode générale de préparation des composés de formule $Ba_3Fe_{2-x}M_xUO_9$, où M est Y, Lu, Sc, In ou une terre rare, repose sur le schéma réactionnel suivant:



Les composés sont préparés à partir des oxydes métalliques et du carbonate de baryum, purs et pulvérulents. Le mélange intime du carbonate de baryum, préalablement séché, et des oxydes métalliques, pesés dans les proportions convenables, est placé en nacelle de platine et soumis à des recuits brefs à l'air à $1100^\circ C$. Ces recuits sont entrecoupés de broyages d'homogénéisation. Le contrôle de la perte de poids des échantillons permet de suivre les étapes de la décomposition du carbonate de baryum. Le mélange pulvérulent est ensuite soumis à des recuits de 48 heures à

¹ Present address: Département Science des Matériaux, E.N.S.C. Strasbourg, 1, rue Blaise Pascal, B.P. 296 R/8 67008, Strasbourg, Cedex, France.

1350°C à l'air, entrecoupés de broyages et de contrôles aux rayons X. La durée totale des recuits est d'environ huit jours. A la fin du dernier recuit, l'analyse aux rayons X montre des phases bien cristallisées, de composition bien définie et exemptes de toute trace de phases secondaires.

Etude cristallographique

La méthode de préparation décrite ci-dessus conduit à des composés pulvérulents. Les clichés de rayons X des composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{UO}_9$ ($0 \leq x \leq 1.2$) présentent tous la même succession de raies. Ils ne diffèrent que par la position des raies, marquant ainsi une évolution du paramètre de la maille cubique avec la composition. Tous les composés sont des isomorphes du composé $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ (5) dont le groupe d'espace est $Fm3m$ (6). C'est au vu de cet isomorphisme, que nous attribuons aux composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{UO}_9$ la structure pérovskite.

L'évolution du paramètre de la maille cubique a , déterminé en moyenne à $\pm 0.003 \text{ \AA}$, en fonction du taux de substitution x , est

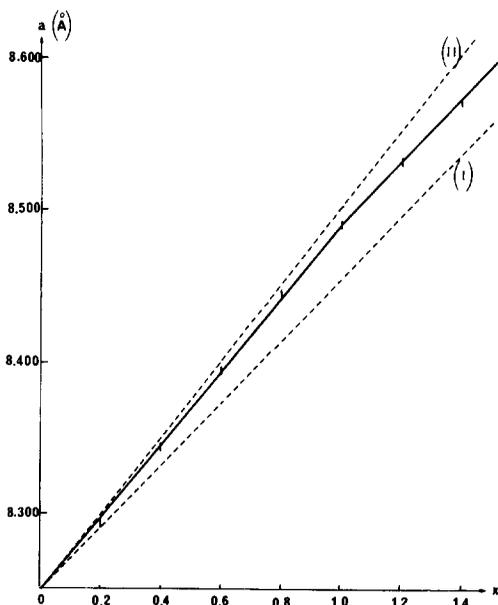


FIG. 1. Variation du paramètre de maille en fonction de la composition.

portée sur la Fig. 1. Sur cette figure, les droites (I) et (II), tracées en pointillés, correspondent aux variations du paramètre de maille calculé a priori par la méthode des invariants (7, 8). Cette méthode, proposée par P. Poix, est basée sur un concept d'invariance et sur quelques règles d'application:

Concept d'invariance: il est possible d'affecter à un "cation M^{n+} " donné, une distance caractéristique "cation/anion" dont la valeur ne dépend que de la nature de l'anion, de l'état d'oxydation et de la coordinence du cation;

Règle d'additivité: les distances caractéristiques sont linéairement additives à condition qu'il s'agisse d'un même anion et d'une même coordinence;

Relation caractéristique de la structure pérovskite: le paramètre a de la pérovskite simple ABO_3 est lié aux invariants β (pour la coordinence 6) et θ (pour la coordinence 12) par la relation

$$\beta + \theta = a((2^{1/2} + 1)/2);$$

Facteur de tolérance de Goldschmidt (9): il est défini, dans la méthode des invariants, par la relation $t = \theta/(\beta \cdot 2^{1/2})$ et il doit être compris entre 0.80 et 1.05 pour que le composé cristallise dans le système de type pérovskite.

Sur la Fig. 1, la droite (I) correspond à la substitution directe du fer par l'holmium dans le site de coordinence 6; la droite (II) s'applique à la substitution du fer par le baryum dans le site de coordinence 6, l'holmium se substituant au baryum dans le site de coordinence 12. La courbe expérimentale semble indiquer que l'holmium occupe exclusivement la position 8c. Les mesures d'intensité des raies de diffraction X ont été faites, pour chaque composé, par planimétrie et par comptages. Les résultats ont été traités sur un ordinateur IBM 370/168 à l'aide d'un programme de calcul réalisé au laboratoire. Les calculs ont été menés dans l'hypothèse raisonnable d'après ce qui précède, d'une structure pérovskite de groupe d'espace $Fm3m$. Le meilleur accord entre les intensités calculées et mesurées a été obtenu en plaçant la totalité de

TABLEAU I

x	a (Å)	Position 4a	Position 4b	Position 8c	$R\%$ ^a
0	8.250	U Fe _{0.5}	Fe _{1.5}	Ba _{3.0}	6.6
0.2	8.293	—	Fe _{1.3} Ba _{0.2}	Ba _{2.8} Ho _{0.2}	4.0
0.4	8.344	—	Fe _{1.1} Ba _{0.4}	Ba _{2.6} Ho _{0.4}	5.4
0.6	8.395	—	Fe _{0.9} Ba _{0.6}	Ba _{2.4} Ho _{0.6}	3.0
0.8	8.445	—	Fe _{0.7} Ba _{0.8}	Ba _{2.2} Ho _{0.8}	4.8
1.0	8.490	—	Fe _{0.5} Ba _{1.0}	Ba _{2.0} Ho _{1.0}	6.1
1.2	8.533	—	Fe _{0.3} Ba _{1.0} Ho _{0.2}	Ba _{2.0} Ho _{1.0}	5.4

^a Les valeurs des facteurs d'incertitude R sont calculées sur les raies effectivement observées d'intensité supérieure ou égale à 3% de la plus intense, la raie 2.2.0 dans tous les cas. L'accord sur les raies de très faible intensité est compatible avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

l'holmium dans la position 8c et la totalité de l'uranium dans la position 4a. Outre l'uranium, la position 4a ne contient que du fer, tandis que la position 4b contient le reste du fer ainsi que le baryum déplacé de la position 8c par l'holmium. L'étude de l'intensité des raies de diffraction X semble bien confirmer le fait que l'holmium occupe exclusivement, dans ces composés, les sites de coordinence 12. Ce résultat a déjà été obtenu avec les composés contenant de l'yttrium (2). Si dans le cas des composés $Ba_3Fe_{2-x}Y_xUO_9$, la répartition des cations dans la maille est correctement déterminée à partir des mesures cristallographiques et magnétiques, dans le cas des composés à l'holmium, l'ambiguïté pourrait subsister du

fait de la proximité des facteurs de diffusion atomiques du baryum et de l'holmium. En fait, il n'y a pas lieu de supposer une répartition différente du fer et de l'uranium d'une part, du baryum et de la terre rare d'autre part, puisque Ho^{3+} et Y^{3+} ont la même charge et des "rayons ioniques" (10), ou des distances caractéristiques, identiques. Le tableau I rassemble l'ensemble des résultats cristallographiques. Dans ce tableau, les concentrations des divers ions correspondent à la formule chimique $Ba_3Fe_{2-x}Ho_xUO_9$.

Etude magnétique

Les mesures de coefficient d'aimantation ont été réalisées au moyen d'une balance de

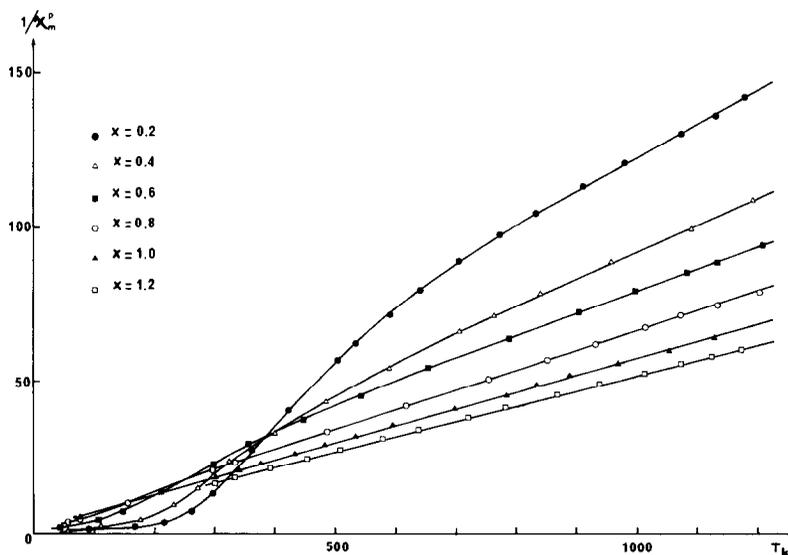


FIG. 2. Variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique molaire.

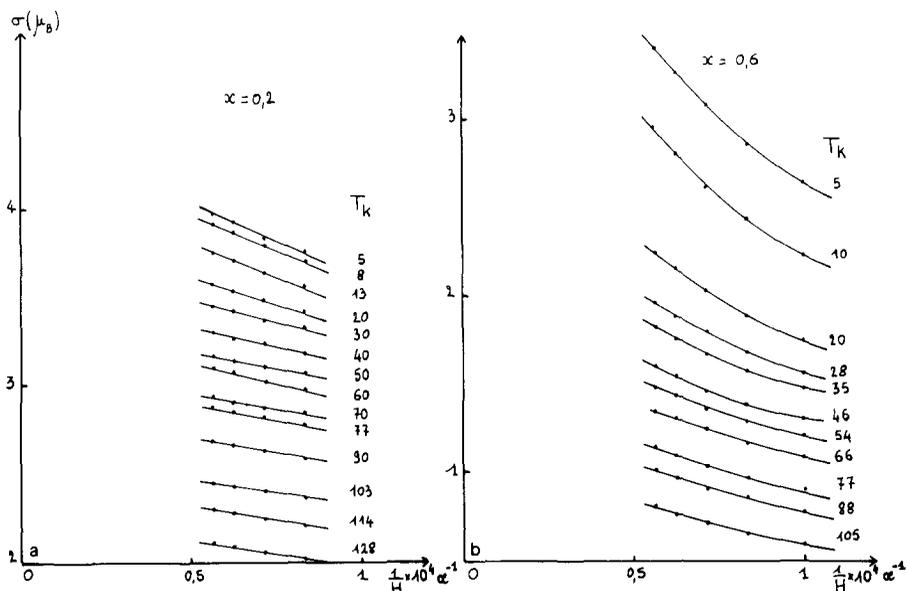


FIG. 3. (a) Variation de l'aimantation en fonction de l'inverse du champ magnétique appliqué pour le composé $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ho}_{0.2}\text{UO}_9$. (b) Variation de l'aimantation en fonction de l'inverse du champ magnétique appliqué pour le composé $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Ho}_{0.6}\text{UO}_9$.

torsion à axe horizontal fonctionnant en appareil de zéro (11), pour les températures supérieures à 293°K . Entre 4.2 et 293°K , les mesures ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant (12). Les étalons de référence sont respectivement le pyrophosphate de manganèse, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, et le nickel.

La Fig. 2 représente les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique "molaire" des composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{UO}_9$ ($0 < x \leq 1.2$). Les valeurs expérimentales de χ sont corrigées par la contribution diamagnétique des ions (13) ainsi que par la contribution paramagnétique, indépendante de la température, due à l'uranium VI (14, 15). Les courbes correspondant aux composés riches en fer ($0.2 \leq x \leq 0.8$) montrent l'existence de températures d'ordre magnétique. Au-dessous de ces températures d'ordre, les composés possèdent une aimantation spontanée variable avec la température. La Fig. 3 représente les variations de l'aimantation en fonction de l'inverse du champ magnétique appliqué, à température constante

$\sigma = f(1/H)_T$, pour les deux composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ho}_{0.2}\text{UO}_9$ et $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.4}\text{Ho}_{0.6}\text{UO}_9$. Cette figure montre qu'il est impossible de saturer les échantillons, même à très basse température, dans le champ magnétique maximum disponible de 17700 Oe. Sur la Fig. 4, les courbes représentent les variations thermiques des aimantations des composés les plus riches en fer, dans un champ de 17700 Oe.

Il est intéressant de comparer ces courbes à celles obtenues avec les composés homologues contenant de l'yttrium. En particulier, la Fig. 5 permet la comparaison, pour les composés correspondant à $x = 0.2$ c'est-à-dire $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ho}_{0.2}\text{UO}_9$ et $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{UO}_9$. Entre 150°K et environ 40°K , les aimantations des deux composés augmentent régulièrement. Elles sont quasiment égales, aux erreurs expérimentales près ($\pm 0.05 \mu_B$), ce qui implique que les ions Ho^{3+} ne contribuent pas à l'aimantation du composé $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ho}_{0.2}\text{UO}_9$, aimantation qui n'est due, comme dans le cas du composé $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{UO}_9$, qu'aux interactions magnétiques entre les deux sous-réseaux de fer. Cette observation implique également

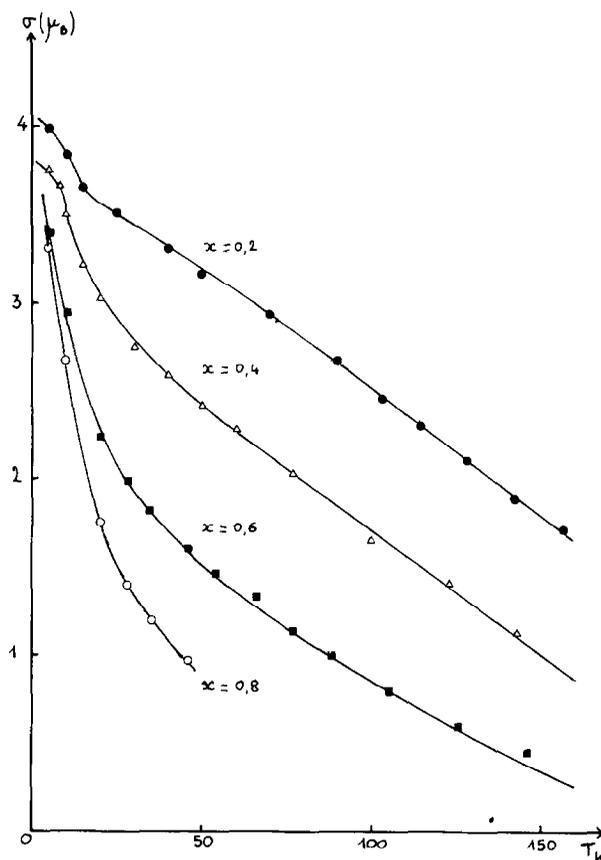


FIG. 4. Variations thermiques de l'aimantation des composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{UO}_9$ ($0.2 \leq x \leq 0.8$) pour un champ magnétique $H = 17700$ Oe.

que les ions Ho^{3+} n'occupent pas l'un des deux sous-réseaux de fer, car dans ce cas il y aurait des interactions magnétiques observables $\text{Fe}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$. Au-dessous de 40°K , le composé à l'yttrium se sature convenablement. Au contraire, l'aimantation du composé à l'holmium augmente fortement et il est impossible d'atteindre la saturation. Ce fait est imputable à l'apparition d'interactions magnétiques supplémentaires dues aux ions Ho^{3+} regroupés dans un troisième sous-réseau magnétique. Ce qui vient d'être dit est valable également pour les autres composés riches en fer: $x = 0.4$; 0.6 et 0.8 . Si les interactions magnétiques entre les deux sous-réseaux de fer sont de type antiferromagnétique, les interactions entre le troisième sous-réseau, qui contient l'holmium,

et la résultante des deux premiers, qui contiennent le fer, sont plutôt de type ferromagnétique. En effet, l'aimantation augmente au-dessous de 40°K et pour aucun des composés à l'holmium nous n'avons observé de température de compensation, comme dans le cas des ferrites des terres rares à structure grenat (16). De plus, il est certain que les interactions dues aux ions Ho^{3+} sont faibles. Les températures d'ordre diminuent rapidement lorsque le taux de substitution du fer par l'holmium augmente, et le composé $\text{Ba}_3\text{FeHoUO}_9$ ($x = 1$) reste paramagnétique jusqu'à la température de l'hélium liquide.

Toutes ces observations tendent à montrer que l'holmium se situe dans la position $8c$, de coordinnence 12, constituant ainsi un troisième

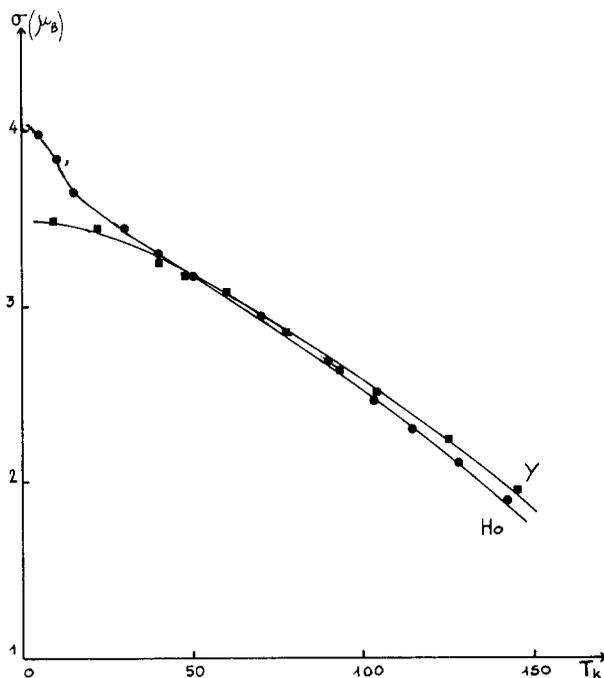


FIG. 5. Variations thermiques de l'aimantation des composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Ho}_{0.2}\text{UO}_9$ et $\text{Ba}_3\text{Fe}_{1.8}\text{Y}_{0.2}\text{UO}_9$, pour un champ magnétique $H = 17700$ Oe.

sous-réseau magnétique. En ce sens, l'étude magnétique confirme les résultats de l'étude cristallographique.

Conclusion

L'étude magnétique et cristallographique des composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{UO}_9$ ($0 < x \leq 1.2$) permet de conclure que ce sont des pérovskites cubiques 'ordonnées comportant trois sous-réseaux magnétiques. Aux interactions magnétiques, de type antiferromagnétique, existant entre les deux sous-réseaux d'ions Fe^{3+} , s'ajoutent, au-dessous de 40°K , des interactions magnétiques faibles, de type ferromagnétique, dues à la présence des ions Ho^{3+} , dans les sites de coordination 12, regroupés en un troisième sous-réseau magnétique. Les courbes d'aimantation des composés peuvent s'interpréter convenablement à l'aide du modèle de Geller *et al.* (17), qui suppose des interactions non colinéaires, ou à l'aide des modèles de Gilléo (18), Ishikawa (19), ou Goodenough (20). Il

est cependant très difficile de choisir un modèle, compte tenu des résultats disponibles. Les caractéristiques magnétiques des composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ho}_x\text{UO}_9$ se retrouvent dans tous les composés $\text{Ba}_3\text{Fe}_{2-x}\text{Ln}_x\text{UO}_9$, où Ln représente Yb, Tm, Er, Dy, Tb et Gd, pour lesquels nous avons obtenu des résultats semblables.

Bibliographie

1. C. ROPARS, J. BERTHON, J. C. BERNIER, ET P. POIX, *Ann. Chim.* **1**, 377 (1966).
2. J. C. GRENET ET P. POIX, *J. Solid State Chem.* **17**, 107 (1976).
3. J. C. GRENET, J. BERTHON, F. BASILE, M. NOGUES, ET P. POIX, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1405 (1976).
4. J. BERTHON, Thèse de Doctorat d'Etat, Orsay (1976).
5. E. G. STEWARD ET H. P. ROOKSBY, *Acta Crystallogr. Sect.* **6**, 49 (1943).
6. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. 1, Kynoch Press, Birmingham (1969).
7. P. POIX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1085 (1965).
8. P. POIX, *C.R. Acad. Sci. Paris* **261**, 4761 (1965).

9. V. M. GOLDSCHMIDT, "Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII, VIII" (1927/1928).
10. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
11. J. C. BERNIER, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1965).
12. S. FONER, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 548 (1959).
13. W. R. ANGUS, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **36**, 569 (1932).
14. A. J. DIANOUX, Thèse de Doctorat d'Etat, Lyon (1969).
15. VAN VLECK, "The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities," Oxford Univ. Press, London/New York (1932).
16. R. PAUTHENET, *Ann. Phys. Chim.* **3**, 424 (1958).
17. S. GELLER, H. J. WILLIAMS, G. P. ESPINOSA, ET R. C. SHERWOOD, *Bell. Syst. Tech. J.* **43**, 565 (1964).
18. M.A. GILLÉO, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 33 (1960).
19. Y. ISHIKAWA, *J. Appl. Phys.* **35**, 1054 (1964).
20. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and Chemical Bond," Interscience, New York (1963).