

Domaines d'Existence et Propriétés Magnétiques des Germaniures Ternaires Monocliniques $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ et $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$

C. LE CAËR, G. LE CAËR, ET B. ROQUES

Laboratoire de Chimie du Solide, associé au C.N.R.S. no. 158, Service de Chimie Minérale B, Université de Nancy I, Case Officielle no. 140, 54037—Nancy Cedex, France

Received March 12, 1975; in revised form July 1, 1975

The substitution of chromium, manganese, cobalt, and nickel in the monoclinic form of iron monogermanide has been tried in order to define the magnetic properties of this compound. The cobalt and nickel alloys stabilize this form at low temperature and the Mössbauer effect shows that these metals substitute iron in an ordered manner, successively in 2(c), 2(a), and 4(i) sites. The magnetic interactions in FeGe are confirmed. The perturbation of some germanium atoms by cobalt and nickel would explain the magnetic properties of the alloys.

Introduction

Le monogermaniure de fer se présente sous trois formes allotropiques (1):

—la première, stable aux températures inférieures à 903°K, a la même structure cubique de type B20 que le monogermaniure de chrome,

—la seconde, entre 903 et 1013°K, est hexagonale de type B35,

—la troisième, entre 1013 et 1023°K, a la même structure monoclinique que le monogermaniure de cobalt.

Cette phase monoclinique existe aussi au-dessous de 600°K, à l'état métastable, et une première étude nous a permis de clarifier ses propriétés magnétiques (2). Elle comporte trois sous-réseaux, I, II et III, qui correspondent respectivement aux positions cristallographiques 4(i), 2(a), et 2(c); I et II, ainsi que II et III, sont couplés magnétiquement, alors qu'il n'y a pratiquement pas d'interaction entre I et III; l'ordre magnétique disparaît successivement dans les couples II-III puis I-II et il y a ainsi deux températures critiques T_c et T_A .

Pour préciser la nature des interactions, il nous a paru utile d'examiner les effets de

l'alliage du fer à des éléments voisins de la première série de transition.

Nous avons donc déterminé dans l'ordre:

—la constitution des alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{Ge}$ avec $T = \text{Cr, Mn, Co, Ni}$

—le mode de substitution du fer dans la structure monoclinique,

—les propriétés magnétiques des phases ternaires correspondantes.

Cette étude s'inscrit dans un ensemble de recherches sur les propriétés structurales des composés du fer avec les éléments des groupes III, IV et VB, autres que B, C et N.

Conditions Operatoires

Le germaniures étudiés sont sous forme de poudre et leur préparation a déjà été décrite (2); elle consiste en un traitement d'homogénéisation du mélange stoechiométrique des poudres élémentaires, à 650°C et sous pression réduite, suivi d'un recuit en présence d'iode.

Après un refroidissement rapide, les produits sont contrôlés par diffraction X et mesure magnétique suivant la méthode de Faraday.

Les études Mössbauer sont réalisées avec un spectromètre Elron à accélération constante. Les échantillons ont une épaisseur effective de 15 mg/cm². L'échelle des vitesses est définie à partir d'un spectre étalon de fer métallique à 298°K. Les déplacements isomériques sont mesurés par rapport au centre de ce spectre.

Les spectres sont analysés à l'aide d'un programme de dépouillement qui utilise une méthode de moindres carrés (3). Il optimise les positions, amplitudes et largeurs à mi-hauteur de chaque raie élémentaire supposée Lorentzienne.

Domaines d'Existence des Monogermaniures Ternaires Fe_{1-x}T_xGe, avec T = Cr, Mn, Co, Ni

Pour faciliter la comparaison, nous avons représenté les équilibres des alliages Fe_{1-x}T_xGe ($T = \text{Cr, Co, Ni}$) sous la forme de diagrammes juxtaposés (Fig. 1), en nous limitant à trois températures réparties dans les domaines d'existence de chacune des variétés de FeGe:

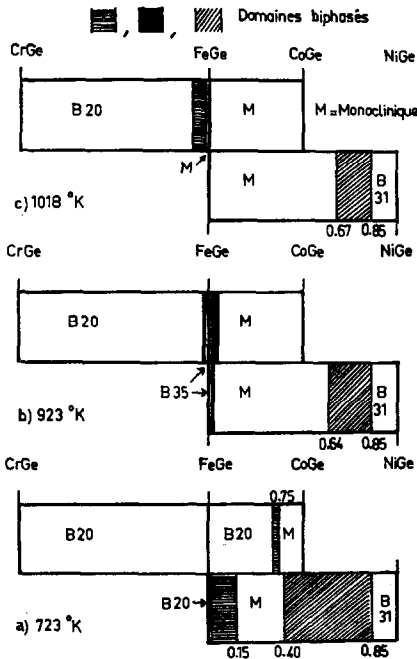


FIG. 1. Domaines d'existence des monogermaniures ternaires Fe_{1-x}T_xGe. (a) à 723°K. (b) à 923°K. (c) à 1018°K.

723, 923 et 1018°K. Le système Fe_{1-x}Mn_xGe a été omis parce que les solutions solides y sont très limitées.

Des alliages monocliniques se forment avec le cobalt et le nickel. FeGe et CoGe sont isomorphes à 1018°K et le domaine d'existence des ternaires Fe_{1-x}Co_xGe s'étend normalement vers les basses températures quand x croît. Le taux de substitution de fer par le nickel atteint la valeur $x = 0.6$ à 1018°K et les phases Fe_{1-x}Ni_xGe avec $0.15 < x < 0.40$ sont fortement stabilisées; elles se forment encore à 723°K alors que les alliages à même teneur en cobalt sont cubiques de type B20.

Le chrome ne se dissout que dans la variété cubique de FeGe et la stabilité thermique des alliages Fe_{1-x}Cr_xGe croît très vite en fonction de x .

Ces résultats correspondent en gros aux corrélations établies par Esslinger et Schubert (4), entre les structures et les concentrations électroniques des phases équiatomiques, TB, formées par les métaux étudiés avec les éléments des groupes III, IV et VB, de numéros atomiques compris entre 13 et 51.

Propriétés Magnétiques des Phases Ternaires Monocliniques Fe_{1-x}T_xGe (T = Co, Ni)

Avant d'aborder l'étude des ternaires, nous rappelons quelques caractéristiques du germaniure de fer pur. Au-dessous de $T_c = 122^\circ\text{K}$, cette phase monoclinique a un comportement antiferromagnétique avec une faible composante ferromagnétique; les trois sous-réseaux de fer sont alors magnétiques. A T_c , il se produit une rotation des spins et le sous-réseau 2(c) devient paramagnétique. Entre T_c et $T_N = 345^\circ\text{K}$, chacun des deux autres sous-réseaux, 4(i) et 2(a), est antiferromagnétique.

Comportement magnétique des phases ternaires

Les températures de transition T_N et T_c d'un certain nombre d'alliages sont indiquées dans le Tableau I.

La diminution de la température de Néel en fonction de la teneur des alliages en cobalt ou nickel n'est pas un fait surprenant puisque les germaniures binaires de ces deux métaux

TABLEAU I

Teneur (at%)	$(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Ge}$		$(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{Ge}$	
	$T_c(^{\circ}\text{K})$	$T_N(^{\circ}\text{K})$	$T_c(^{\circ}\text{K})$	$T_N(^{\circ}\text{K})$
0	122 ± 2	342 ± 3	122 ± 2	342 ± 3
1	108 ± 2	341 ± 3	97 ± 2	341 ± 3
2	101 ± 2	341 ± 3	83 ± 2	343 ± 3
3	92 ± 2	341 ± 3	<77	341 ± 3
4	85 ± 2	343 ± 3		342 ± 3
5	77 ± 2	341 ± 3		340 ± 3
6	<77	343 ± 3		340 ± 3
7	<77	341 ± 3		341 ± 3
8	<77	342 ± 3		340 ± 3
9	<77	344 ± 3		340 ± 3
10		343 ± 3		337 ± 3
20		325 ± 3		308 ± 3
30		290 ± 3		241 ± 10
40		240 ± 3		163 ± 10
50		173 ± 3		<77
60		77 ± 3		<77

sont paramagnétiques au-dessus de 77°K . Par contre, on remarque que T_N est très peu sensible aux faibles substitutions, jusqu'à des taux x voisins de 0.10; sa décroissance ne s'accélère qu'à partir d'une valeur de x comprise entre 0.20 et 0.30 et elle est alors plus rapide pour les alliages de nickel que pour ceux de cobalt.

T_c diminue également en fonction de x , mais beaucoup plus vite que T_N ; l'effet du nickel est encore plus net que celui du cobalt: un taux de nickel $x = 0.03$ suffit pour abaisser la température T_c au-dessous de 77°K alors qu'il faut deux fois plus de cobalt, environ, pour obtenir le même résultat.

Spectrométrie Mössbauer

Nous présenterons d'abord les résultats qui ont permis de préciser le mode de substitution puis les variations des paramètres hyperfins du fer.

Mode de substitution. Cette étude s'appuie sur deux séries de spectres, réalisées à 296 et 77°K respectivement, sur des alliages dont le taux de substitution x varie entre 0.01 et 0.5.

Les spectres à 296°K sont conformes aux résultats des mesures magnétiques. Il y a en effet (Fig. 2):

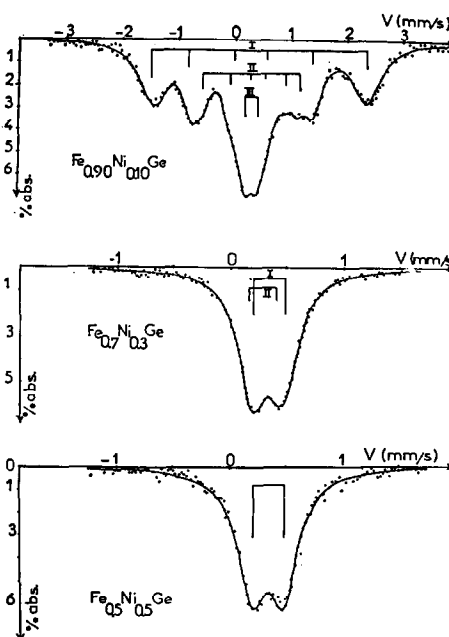


FIG. 2. Spectres Mössbauer d'alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ monocliniques à 296°K .

—deux sites magnétiques, I et II, et un paramagnétique, III, pour $x < 0.20$,

—deux sites paramagnétiques, I et II, pour $0.30 \leq x < 0.50$.

La population du site III, P_{III} , diminue régulièrement et s'annule pour $0.20 < x < 0.30$, alors que le rapport $P_{\text{I}}/P_{\text{II}}$ reste voisin de 2. P_{II} décroît à son tour aux valeurs de x supérieures à 0.30 (Fig. 3).

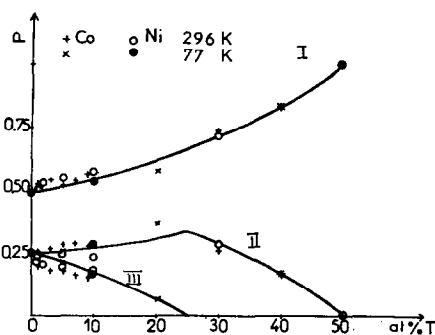


FIG. 3. Populations des trois sites de fer dans les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{Ge}$ monocliniques ($T = \text{Co}, \text{Ni}$) en fonction de la substitution. Les courbes sont les représentations théoriques d'une substitution ordonnée dans les sites successifs III, II et I.

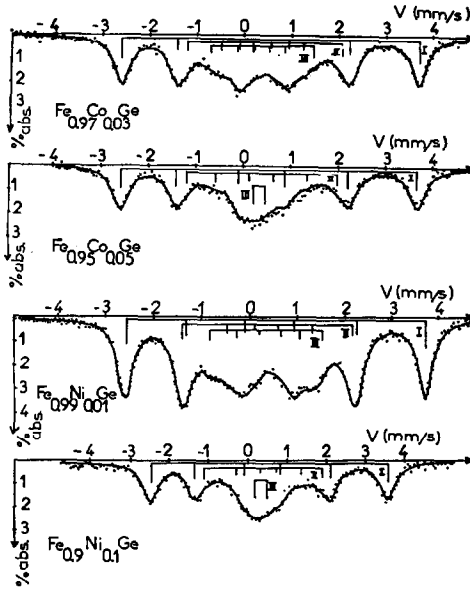


FIG. 4. Spectres Mössbauer d'alliages monocliniques $Fe_{1-x}T_xGe$ ($T = Co, Ni$) à 77°K.

Les variations de population des différents sites en fonction de x sont également confirmées par les spectres effectués à 77°K (Fig. 4) et la Fig. 3 montre qu'elles correspondent

aux relations caractéristiques d'une substitution ordonnée dans les sites successifs: III, II et I. Pour dépouiller les spectres des phases $Fe_{0.7}Ni_{0.3}Ge$ et $Fe_{0.6}Co_{0.4}Ge$ à 296°K, nous avons dû imposer les valeurs de P_I et P_{II} déduites du modèle; la validité de cette hypothèse s'est trouvée confirmée par l'ajustement des spectres calculés et expérimentaux.

Nous avons identifié les sites I, II et III aux sites 4(i), 2(a) et 2(c) respectivement (2). Dans les phases ternaires $Fe_{1-x}T_xGe$, le cobalt et le nickel se placent donc:

—d'abord en 2(c), jusqu'à saturation pour $x = 0.25$

—puis en 2(a) quand $0.25 < x \leq 0.50$

—enfin en 4(i) quand $x > 0.50$.

Influence des substitutions sur les paramètres hyperfins des trois sites de fer. Intervalle $0 < x \leq 0.10$. L'étude thermomagnétique des phases $Fe_{1-x}T_xGe$ ($T = Co, Ni$) a montré que la température de Néel T_N reste sensiblement constante tant que $x \leq 0.10$.

Les variations des paramètres hyperfins, que nous avons suivies dans ce domaine de composition à 296°K, traduisent donc exclusivement l'effet du cobalt ou du nickel sur les atomes de fer restants. Les résultats sont

TABLEAU II

SOLUTIONS SOLIDES MONOCLINIQUES $Fe_{1-x}T_xGe$, $x < 0.10$ à 296°K

Paramètres	$Fe_{1-x}Co_xGe$						$Fe_{1-x}Ni_xGe$		
	$x = 0.00$	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09	0.02	0.05	0.10
Champs hyperfins (kOe)									
$H_I (\pm 1.5)$	124.5	125.4	125.8	123.5	125.1	128.6	127.4	128.9	119
$H_{II} (\pm 1.5)$	52	51.9	52.3	52.1	52.7	55.1	53.8	55.8	53.4
H_{III}	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Effets quadrupolaires (mm sec⁻¹)									
$EQ_I (\pm 0.01)$	0.158	0.154	0.150	0.142	0.142	0.144	0.152	0.154	0.146
$EQ_{II} (\pm 0.01)$	-0.096	-0.100	-0.098	-0.100	-0.104	-0.100	-0.106	-0.108	-0.126
$EQ_{III} (\pm 0.01)$	0.225	0.216	0.213	0.209	0.211	0.213	0.212	0.200	0.211
Déplacements isométriques (mm sec⁻¹)									
$IS_I (\pm 0.005)$	0.353	0.353	0.353	0.353	0.352	0.350	0.355	0.360	0.356
$IS_{II} (\pm 0.005)$	0.280	0.281	0.282	0.285	0.284	0.283	0.283	0.291	0.313
$IS_{III} (\pm 0.005)$	0.239	0.235	0.238	0.237	0.237	0.236	0.246	0.249	0.255

TABLEAU III
PARAMETRES HYPERFINS DES ALLIAGES MONOCLINIQUES $Fe_{1-x}T_xGe$, $x < 0.10$ À 77°K

	FeGe	$Fe_{0.97}Co_{0.03}Ge$	$Fe_{0.95}Co_{0.05}Ge$	$Fe_{0.90}Co_{0.10}Ge$	$Fe_{0.99}Ni_{0.01}Ge$	$Fe_{0.98}Ni_{0.02}Ge$	$Fe_{0.90}Ni_{0.10}Ge$
Champs hyperfins (kOe)							
H_I	196 ± 2	196 ± 2	195 ± 2	194 ± 2	196 ± 2	194.5 ± 1	187.5 ± 1
H_{II}	106 ± 1	101 ± 3	99 ± 3	100 ± 3	106 ± 2	88 ± 3	90 ± 5
H_{III}	75 ± 2	65 ± 5	0	0	73 ± 3	30 ± 4	0
Effets quadropolaires (mm sec ⁻¹)							
EQ_I	0.12 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.174 ± 0.014	0.14 ± 0.01	0.16 ± 0.01	0.188 ± 0.010
EQ_{II}	-0.006 ± 0.026	0.034 ± 0.076	0.014 ± 0.042	-0.005 ± 0.056	-0.048 ± 0.040	-0.088 ± 0.022	-0.082 ± 0.128
EQ_{III}	0.010 ± 0.026	0.018 ± 0.144	0.251 ± 0.043	0.307 ± 0.010	0.036 ± 0.084	0.10 ± 0.12	0.29 ± 0.040
Déplacements isométriques (mm sec ⁻¹)							
IS_I	0.48 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.48 ± 0.01	0.46 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.49 ± 0.01	0.45 ± 0.01
IS_{II}	0.41 ± 0.01	0.39 ± 0.01	0.38 ± 0.03	0.37 ± 0.01	0.42 ± 0.01	0.38 ± 0.05	0.41 ± 0.06
IS_{III}	0.34 ± 0.01	0.35 ± 0.01	0.32 ± 0.04	0.32 ± 0.01	0.36 ± 0.04	0.36 ± 0.05	0.31 ± 0.01

présentés dans le Tableau II. Tant que x est inférieur à 0.10, les paramètres hyperfins des atomes de fer ne sont pas sensiblement modifiés dans les alliages de cobalt et de nickel. L'effet de la substitution ne commence à se manifester que dans la phase $\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ge}$ avec, en particulier, une faible diminution du champ des atomes de fer du site I; cette variation correspond en partie à celle de la température de Néel (Tableau I).

A 77°K, les paramètres hyperfins du site I restent également constants, à la précision des mesures, alors que ceux des sites II et III varient (Tableau III). Le champ du site II, H_{II} , commence par décroître puis se stabilise; sa diminution est de l'ordre de 6 kOe dans les alliages de cobalt et de 16 kOe dans les alliages de nickel. La valeur absolue de l'effet quadrupolaire correspondant, EQ_{II} , augmente en fonction de la concentration du soluté alors que le déplacement isomérique reste sensiblement constant. Le champ du site III, H_{III} , décroît rapidement; ils s'annule pour $x = 0.05$ de cobalt et $x = 0.03$ de nickel (tableau III). EQ_{III} augmente sensiblement avec x ; par contre, IS_{III} reste constant. Ces résultats concordent avec ceux des mesures magnétiques.

La substitution se traduit aussi par une modification des largeurs de raies et celles-ci ont été comparées en opérant sur des échantillons de même épaisseur effective; pour les raies extrêmes du site I, bien séparées du reste du spectre, les mesures n'ont présenté aucune difficulté; les largeurs des raies des deux autres sites ont été évaluées avec une précision moins grande, en raison des chevauchements.

A la température ambiante, les largeurs augmentent régulièrement avec la teneur en soluté; leurs variations sont approximativement linéaires pour les sites I et II. Les droites de moindres carrés calculées à partir des valeurs expérimentales sont définies par les relations indiquées dans le Tableau IV; les valeurs correspondant aux alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ ne sont données qu'à titre indicatif en raison du nombre limité de points expérimentaux.

Les largeurs des raies du site I varient moins à 77 qu'à 296°K. Celles qui correspon-

TABLEAU IV

$0 \leq x \leq 0.10$	$\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$	$\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$
$\Gamma_{\text{I}}(\text{mm sec}^{-1})$	$0.31 + 1.82x$	$0.30 + 2.4x$
$\Gamma_{\text{II}}(\text{mm sec}^{-1})$	$0.26 + 1.86x$	$0.26 + 1.6x$

dent aux sites II et III sont plus difficiles à évaluer dans les domaines de concentration où le site III est magnétique; elles semblent tout de même augmenter plus vite que celles du site I, en fonction de x .

Taux de substitution $x > 0.10$. Les spectres effectués à la température ambiante confirment les valeurs de T_N déterminées par les mesures magnétiques macroscopiques.

Ils montrent d'ailleurs que l'effet quadrupolaire et le déplacement isomérique du site I sont indépendants de la nature et de la concentration de soluté (Tableau V). Dans l'état paramagnétique, la largeur des raies est relativement faible malgré les fortes concentrations en soluté; elle reste comprise entre 0.27 et 0.39 mm sec^{-1} dans $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$, et entre 0.30 et 0.32 mm sec^{-1} dans $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$.

A 77°K, les champs internes des sites I et II diminuent en fonction de x , comme la température de Néel. Les déplacements isomériques sont sensiblement constants et voisins de 0.45 mm sec^{-1} pour IS_{I} et 0.39 mm sec^{-1} pour IS_{II} , comme les effets quadrupolaires EQ_{I} et EQ_{II} qui valent respectivement 0.19 et -0.10 mm sec^{-1} environ.

TABLEAU V

ALLIAGES MONOCLINIQUES $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ ET $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$
PARAMAGNETIQUES À 296°K

Alliages	EQ_{I} (mm sec ⁻¹)	IS_{I} (mm sec ⁻¹)
$\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ge}$	0.284 ± 0.010	0.357 ± 0.010
$\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Ge}$	0.256 ± 0.010	0.336 ± 0.010
$\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Ge}$	0.288 ± 0.010	0.330 ± 0.010
$\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Ge}$	0.275 ± 0.010	0.338 ± 0.010
$\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{Ge}$	0.291 ± 0.010	0.353 ± 0.010
$\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Ge}$	0.285 ± 0.010	0.348 ± 0.010
$\text{Fe}_{0.6}\text{Ni}_{0.4}\text{Ge}$	0.278 ± 0.010	0.337 ± 0.010
$\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ge}$	0.286 ± 0.010	0.348 ± 0.010

Par contre, les largeurs des raies du site I augmentent fortement quand x croît de 0.10 à 0.50; par exemple, pour les compositions $\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Ge}$ et $\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{Ge}$, les valeurs de Γ_I sont respectivement 0.67 et 0.81 mm sec⁻¹, donc beaucoup plus élevées qu'à 296°K.

Discussion

Les germaniures monocliniques faiblement alliés ($x < 0.10$) ont des propriétés remarquables que nous discuterons d'abord:

—leur température de Néel et les paramètres hyperfins sont sensiblement indépendants de leur composition,

—l'alliage ne modifie que les largeurs des raies des différents sites de fer et la température critique T_c .

L'étude du composé du fer pur nous a conduits aux conclusions suivantes sur les forces relatives et la nature des interactions magnétiques entre les trois sous-réseaux (2, 5).

Les interactions entre Fe 4(i) et Fe 2(a) sont prépondérantes. Les interactions entre Fe 2(a) et Fe 2(c), beaucoup plus faibles, sont probablement des interactions de superéchange par l'intermédiaire des atomes de germanium Ge II(I); Fig. 5); elles expliqueraient le ferromagnétisme faible observé au-dessous de T_c . Les interactions 4(i)-2(c) sont pratiquement nulles.

Il est enfin raisonnable de supposer que les atomes de Ge_I , pour lesquels l'angle $\text{Fe}_I\text{-Ge}_I$

Fe_I est voisin de 180° (Fig. 5) jouent un rôle important dans les interactions de superéchange à l'intérieur du sous-réseau I.

La principale perturbation provoquée par l'introduction de cobalt ou de nickel est probablement une distribution d'effets quadrupolaires apparents autour des valeurs moyennes observées, par suite d'une distribution d'angles θ entre le champ magnétique interne et l'axe principal Oz du tenseur gradient de champ électrique.

Si la distribution des angles θ est symétrique, d'écart-type σ , il en résulte une distribution d'effets quadrupolaires apparents EQ , d'écart-type $\sigma_{EQ} = (3\sigma/2)|EQ_p \sin 2\theta_0|$, et de moyenne EQ_0 ; EQ_p est l'effet quadrupolaire mesuré dans cette phase binaire. Une telle distribution entraîne seulement un élargissement de raies, sans modification des paramètres hyperfins, conformément aux résultats expérimentaux.

Ce mécanisme est d'ailleurs compatible avec l'affinement observé dans l'état paramagnétique.

Quel que soit le type de distribution d'angles θ envisagé, l'élargissement des raies dépend de σ_{EQ} et peut être différent pour les sites de fer 2(a) et 4(i).

Comme le cobalt provoque une perturbation plus faible que le nickel, nous pouvons admettre que $\sigma_I = \sigma_{II}$ dans les alliages $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$. Cette hypothèse permet d'évaluer le rapport:

$$R = (\Gamma_{\text{obs}} - \Gamma) / (\Gamma_{\text{obs}} - \Gamma)_{II}$$

pour des distributions d'angles θ , gaussienne (rapport R_1) ou lorentzienne (rapport R_2).

Pour définir le signe de EQ_p^{II} , nous avons procédé, sur ordinateur, à des calculs de gradient de champ électrique dans un modèle de charges ponctuelles; les résultats suggèrent que EQ_p^{II} est supérieur en valeur absolue à EQ_p et de signe contraire.

A partir de $EQ_p^I = 0.28$ mm/sec, $EQ^{II} = -0.10$ mm/sec et $EQ_p^{II} = -0.29$ mm/sec, le calcul de R aboutit à $R_1 = 0.71$ et $R_2 = 0.95$ alors que la valeur expérimentale est $R_{\text{exp}} = 0.97 \pm 0.05$.

Le mécanisme proposé implique d'ailleurs que l'élargissement des raies soit plus faible pour Fe 2(c) que pour Fe 2(a) et Fe 4(i).

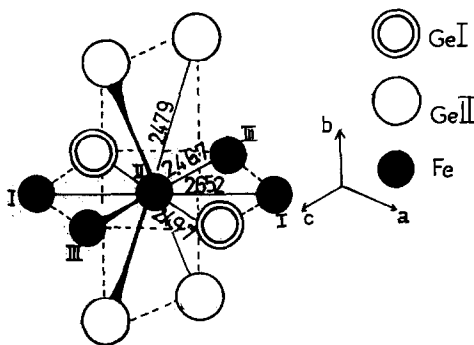


FIG. 5. Entourage d'un atome Fe 2(a) dans le mono-germaniure monoclinique FeGe.

Cependant, ce résultat pourrait aussi s'expliquer par le fait qu'un atome de fer 2(c) n'a pas de proches voisins appartenant à son propre sous-réseau.

La perturbation des atomes de germanium par ceux de cobalt ou de nickel pourrait être à l'origine de la forte décroissance de T_c et de la distribution des angles θ dans les alliages dilués.

En effet, comme nous l'avons déjà indiqué, le couplage entre les sous-réseaux 2(a) et 2(c) résulte probablement d'une interaction de superéchange $\text{Fe}_{\text{II}}-\text{Ge}_{\text{II}}-\text{Fe}_{\text{III}}$ pour des atomes de fer appartenant à deux plans consécutifs perpendiculaires à l'axe \vec{b} (Fig. 5). La perturbation des atomes Ge_{II} , plus forte que celle des Ge_{I} en raison de la proximité des sites 2(c), devrait donc provoquer une diminution des intégrales de transfert et, par conséquent, une modification des propriétés magnétiques.

Les atomes Ge_{I} et Ge_{II} ont des entourages différents avec, en particulier, des distances plus courtes entre Ge_{I} qu'entre Ge_{II} (I). Il est donc raisonnable d'envisager un schéma de niveaux d'énergie dans lequel les niveaux des atomes Ge_{I} seraient plus élargis et plus hauts en énergie que ceux des atomes de Ge_{II} (ces derniers se retrouvent d'ailleurs dans la forme hexagonale du monogermaniure de fer). Les bandes relatives à Ge_{I} participeraient à l'hybridation spd avec celles des atomes de fer, alors que les électrons 4s de Ge_{II} n'y contribueraient pas.

Dans les alliages dilués, nous supposons que les niveaux 3d des atomes de cobalt et de nickel sont plus bas en énergie que ceux des électrons 4s du germanium. Il doit donc se produire un transfert de ces électrons vers les couches 3d du soluté, sans perturbation marquée des atomes de fer.

Ce modèle permet d'expliquer pourquoi T_c varie deux fois plus vite dans les alliages de nickel que dans ceux de cobalt. Il justifie aussi l'élargissement des raies beaucoup plus fort pour Fe 2(a) et Fe 2(c) que pour Fe 4(i) à 77°K.

De plus, la perturbation des atomes de Ge_{I} , bien que plus faible que celle des Ge_{II} , pourrait expliquer qu'à la température ambiante, le rapport R soit plus élevé pour les alliages du nickel que pour ceux du cobalt. En effet,

cette perturbation, qui dépend de ΔZ , doit entraîner $\sigma_{\text{I}}^{\text{Ni}} > \sigma_{\text{I}}^{\text{Co}}$ et donc $R_{\text{Ni}} > R_{\text{Co}}$, conformément à l'expérience.

La décroissance de T_c en fonction du taux de substitution est responsable des résultats suivants enregistrés à 77°K: diminution puis stabilisation du champ H_{II} et augmentation de la valeur absolue des effets quadrupolaires. Qualitativement, les variations de ces paramètres dans les alliages correspondent à celles observées dans le monogermaniure de fer pur, en fonction de la température.

Dans les germaniures plus fortement alliés, les niveaux d'énergie des atomes de cobalt et de nickel s'élargissent en bandes; la perturbation est donc plus importante. Pour $x > 0.25$, le soluté se place dans le sous-réseau II qui est couplé magnétiquement au sous-réseau I. Il en résulte, comme dans les alliages binaires Fe-Co et Fe-Ni, une variation plus grande des paramètres hyperfins avec, en particulier, un élargissement très fort des raies; ceci est du probablement à des distributions de champs internes des atomes de fer.

Conclusion

Nous avons précisé, dans chacune des trois variétés allotropiques du monogermaniure de fer, les possibilités de substitution du métal par ses voisins de la première série de transition: Cr, Mn, Co, et Ni.

Les alliages de cobalt et de nickel stabilisent la forme monoclinique à basse température, et la spectrométrie Mössbauer montre que la substitution du fer est ordonnée; le cobalt et le nickel se placent successivement dans les sites 2(c), 2(a) et 4(i).

Les propriétés magnétiques des solutions solides, $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Ge}$ et $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$, confirment les hypothèses que nous avons formulées sur les interactions des différents sous-réseaux dans le composé de fer pur.

La perturbation de certains atomes de germanium par le soluté, sans modification importante de la structure électronique des atomes de fer, explique les propriétés remarquables des alliages dilués ($x < 0.10$):

—invariabilité de la température de Néel et des paramètres hyperfins à la température ambiante,

—variation de la température de transition T_c du sous-réseau $2(c)$, qui est encore plus rapide, en fonction de x , dans les alliages de nickel que dans ceux de cobalt.

L'élargissement des raies, sans modification des paramètres hyperfins, pourrait résulter d'une distribution d'effets quadrupolaires apparents.

References

1. M. RICHARDSON, *Acta Chem. Scand.* **21**, 753 (1967).
2. C. MAX, G. LE CAER, ET B. ROQUES, *J. Solid. State Chem.* **14**, 2 (1975).
3. G. LE CAER, Thèse d'Etat, Nancy (1974).
4. P. ESSLINGER ET K. SCHUBERT, *Z. Metallkunde* **48**, 3, 126 (1957).
5. C. MAX, Thèse de Spécialité, Nancy (1974).