

Distribution cationique dans les ferrites d'indium de type spinelle InMFeO_4 ($M = \text{Ni, Mn, Co, Mg}$)

R. GERARDIN, A. ALEBOUYEH, J. F. BRICE, ET O. EVRARD

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS n° 158, Université de Nancy I, B.P. n° 239, 54506 Vandoeuvre-Les-Nancy Cedex, France

ET J. P. SANCHEZ

Centre de Recherches Nucléaires (IN2P3), 23 rue du Loess, 67037 Strasbourg Cedex, France

Received March 14, 1988; in revised form June 6, 1988

La répartition du fer trivalent entre les sites tétraédrique et octaédrique de la structure spinelle est déterminée par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe sous champ magnétique appliqué. Le taux d'indium, en site tétraédrique, est ensuite déduit des valeurs d'aimantation à saturation ou des intensités relatives des raies de diffraction X. La distribution cationique observée dans ces ferrites InMFeO_4 indique une affinité décroissante des ions: $\text{Mn}^{2+} > \text{In}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+}$ pour le site tétraédrique, tandis que Ni^{2+} et Mg^{2+} se placent presque exclusivement en site octaédrique. © 1988 Academic Press, Inc.

The Fe^{3+} cation distribution between the tetrahedral and octahedral sites of the spinel structure is determined by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy under an external magnetic field. This enables deduction of the percentage of In^{3+} in the tetrahedral site from the value of the saturation magnetization or X-ray diffraction intensities. The cation distribution observed in InMFeO_4 ferrites indicates that the preferential occupation of the tetrahedral site decreases according to $\text{Mn}^{2+} > \text{In}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Co}^{2+}$, while Ni^{2+} and Mg^{2+} are almost exclusively in the octahedral site. © 1988 Academic Press, Inc.

Introduction

L'interprétation des propriétés magnétiques et électriques des oxydes de structure spinelle n'est souvent possible que si la distribution cationique est connue. Ce problème a fait l'objet de nombreux travaux qui sont essentiellement fondés sur des études de diffraction de rayons X ou de neutrons, des mesures d'aimantation à saturation ou de pouvoir thermoélectrique, des interprétations de spectres Mössbauer réalisés avec ou sans champ magnétique appliqué.

Dans les ferrites, cette distribution est relativement aisée à déterminer quand seul un type de cation est associé au fer (ex: NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 . . .); elle est aujourd'hui connue et répertoriée pour la plupart des spinelles. L'ensemble des résultats a permis d'évaluer, pour chaque ion entrant dans ce type de structure, sa préférence pour le site octaédrique ou tétraédrique (1-4).

Cette répartition devient plus délicate à préciser quand deux ions sont associés au fer, car le même échantillon doit être analysé selon plusieurs techniques de mesure.

Dans ce travail, nous traitons ce problème pour les quatre phases spinelle $\text{In}M\text{FeO}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$ et Mg), qui peuvent être envisagées comme dérivées de $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ par remplacement d'un ion paramagnétique Fe^{3+} par l'ion diamagnétique In^{3+} .

Ces composés ont été synthétisés pour la première fois par Pourmohammadi (5); Alebouyeh-Mahini (6) leur a accordé une étude plus approfondie dans un travail consacré aux ferrites d'indium purs et substitués. Dans le même temps, Kimizuka et Mohri (7) signalent également l'existence de InMgFeO_4 , de même que Sakai *et al.* (8) présentent une brève caractérisation des propriétés électriques et magnétiques de InCoFeO_4 , sans en préciser la distribution cationique. Nous avons déterminé cette dernière pour les quatre ferrites $\text{In}M\text{FeO}_4$, en analysant d'abord les spectres Mössbauer du ^{57}Fe , enregistrés à 4,2 K, sous champ magnétique appliqué longitudinalement au faisceau de photons gamma. Par cette méthode, il est possible d'affirmer si la structure magnétique des ions Fe^{3+} est colinéaire ou non, et d'en déduire la répartition du fer sur les sites tétraédrique et octaédrique. En effet, si la structure est colinéaire, les deux transitions nucléaires $\Delta m = 0$, notées habituellement 2 et 5 (9, 10), sont absentes du spectre. Dans cette situation, le champ magnétique appliqué H_o s'ajoute au champ hyperfin du fer situé en site tétraédrique $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}A)$, tandis qu'il se soustrait de celui du fer octaédrique $H_{\text{hf}}(\text{Fe}^{3+}B)$ (11). Les champs nucléaires observés $H_n(\text{Fe}^{3+}A)$ et $H_n(\text{Fe}^{3+}B)$ sont alors suffisamment différents pour éviter le recouvrement des pics 1 et 6 de chacun des deux sextuplets, ce qui permet une mesure non ambiguë du rapport de leurs aires qui, à 4,2 K, est égale au rapport des populations $\text{Fe}^{3+}A/\text{Fe}^{3+}B$. Ce dernier connu, il est possible de déterminer la distribution cationique complète en interprétant les résultats de mesures d'aimantation à saturation (M

= Ni, Co, Mn) ou de diffraction des rayons X ($M = \text{Mg}$).

Synthèse

Les quatre phases sont préparées à l'état de poudre par la méthode céramique. Les oxydes simples sont mélangés en proportions stoechiométriques et comprimés à $\sim 2t/\text{cm}^2$ sous forme de barreaux.

Des chauffages à l'air, à 1500°C, permettent d'obtenir $\text{In}M\text{FeO}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}$ et Mg), leur pureté étant contrôlée par diffraction X. La synthèse de InCoFeO_4 se réalise en 2 heures, alors qu'il faut 24 heures pour InNiFeO_4 et InMgFeO_4 . Les produits ne sont pas trempés; InNiFeO_4 est gris-brun, InCoFeO_4 noir et InMgFeO_4 marron.

La préparation de InMnFeO_4 est plus délicate. Nous avons d'abord préparé MnO stoechiométrique, de couleur vert-clair, par réduction de Mn_3O_4 en atmosphère oxydo-réductrice $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ à 900°C. Le mélange stoechiométrique d'oxydes, comprimé, recuit en ampoule de silice scellée sous vide à 1175°C pendant deux heures, conduit à la phase spinelle pure. Ce temps et cette température sont à respecter strictement, car il existe une variété allotropique de InMnFeO_4 , de symétrie rhomboédrique (6), qui s'obtient pure par un chauffage de trois semaines à 900°C. InMnFeO_4 spinelle est noir.

Les paramètres cristallins de ces quatre phases sont rapportés ci-dessous:

	InNiFeO_4	InMnFeO_4	InCoFeO_4	InMgFeO_4
$a \pm 0,003 \text{ \AA}$	8,608	8,777	8,644	8,634

Spectrométrie Mössbauer

Réalisation expérimentale et ajustement des spectres

Les spectres Mössbauer des quatre composés $\text{In}M\text{FeO}_4$ ont été relevés à 4,2 K à l'aide d'une source de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ et d'un

spectromètre dont le signal de vitesse sinusoïdal est synchronisé avec un analyseur multicanaux fonctionnant en mode multi-échelle. L'épaisseur superficielle des absorbants est de l'ordre de 5 mg de Fe naturel/cm². Les expériences en champ appliqué longitudinal (c'est-à-dire parallèle à la direction de propagation des photons gamma) ont été effectuées à l'aide d'un aimant supraconducteur. Les données expérimentales ont été analysées sur ordinateur par une méthode des moindres carrés. Un lissage satisfaisant des spectres a été obtenu en introduisant des distributions de champs hyperfins dans le programme d'ajustement: (a) deux distributions (histogramme) cen-

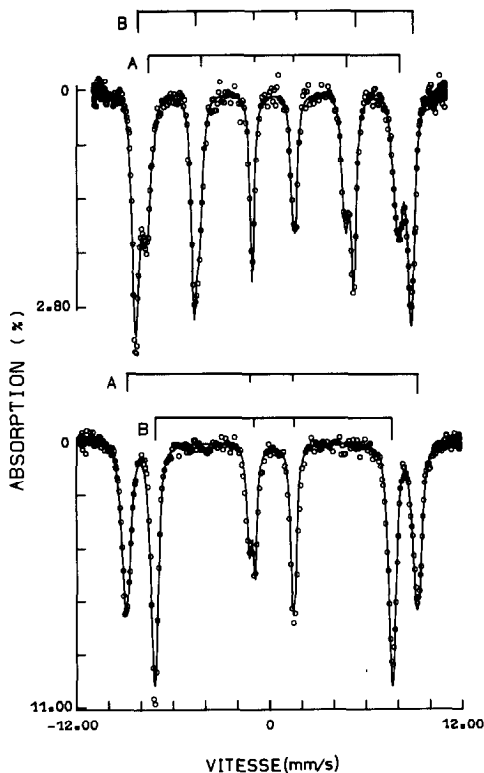


FIG. 1. Spectres Mössbauer de InNiFeO₄ à 4,2 K en champ nul (haut) et en présence d'un champ appliqué de 80 kOe (bas). Le diagramme de barres représente la contribution des ions Fe³⁺ en site tétraédrique (A) et octaédrique (B).

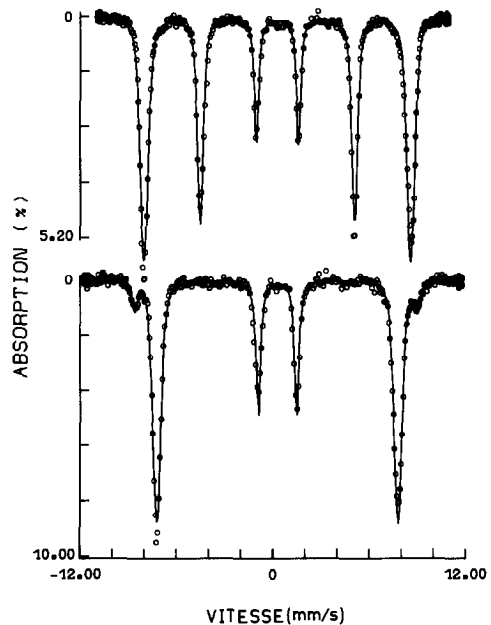


FIG. 2. Spectres Mössbauer de InMnFeO₄ à 4,2 K en champ nul (haut) et en présence d'un champ de 50 kOe (bas).

trées sur les valeurs moyennes des champs agissant au site des ions Fe³⁺(A) et Fe³⁺(B), lorsque la résolution des spectres permet cette distinction; (b) une seule distribution (histogramme) continue, lorsque la séparation des contributions A et B n'est pas possible. Dans tous les cas, la largeur des raies lorentziennes individuelles a été fixé à 0,3 mm/sec.

Résultats

Les figures 1 et 2 montrent les spectres de InNiFeO₄ et InMnFeO₄ respectivement, sous $H_0 = (0-80)$ ou $(0-50)$ kOe.

Les transitions $\Delta m = 0$ sont absentes, preuve que les moments magnétiques électroniques des ions Fe³⁺(A) et Fe³⁺(B) sont alignés.

Sous champ, $H_n(A)$ est suffisamment différent de $H_n(B)$ pour nous permettre de donner la répartition suivante du fer:

	Fe ³⁺ A (%)	Fe ³⁺ B (%)
InNiFeO ₄	44 ± 2	56 ± 2
InMnFeO ₄	7 ± 2	93 ± 2

Les spectres de InCoFeO₄ et InMgFeO₄ sont tracés sur les figures 3 et 4 respectivement. Contrairement aux deux cas précédents, les pics 2 et 5 subsistent sous 80 kOe, ce qui démontre que les moments de Fe³⁺(A) et Fe³⁺(B) n'ont pas la même direction. La mesure relative des aires des six pics de chaque sextuplet: 3:x:1:1:x:3 permet de calculer les valeurs moyennes des angles θ_A et θ_B que font les directions des moments avec celle de H_0 en appliquant la formule: $\langle \sin^2\theta \rangle = 2x/(4 + x)$, ainsi que la répartition du fer. Les résultats obtenus sont donnés ci-après:

	Fe ³⁺ A (%)	x	θ_A (°)	Fe ³⁺ B (%)	x	θ_B (°)
InCoFeO ₄	38 ± 2	0,28	21"	62 ± 2	0,28	21"
InMgFeO ₄	33 ± 2	0,54	29	67 ± 2	1,39	46

" $\theta_A = \theta_B$: contrainte imposée dans le calcul d'ajustement.

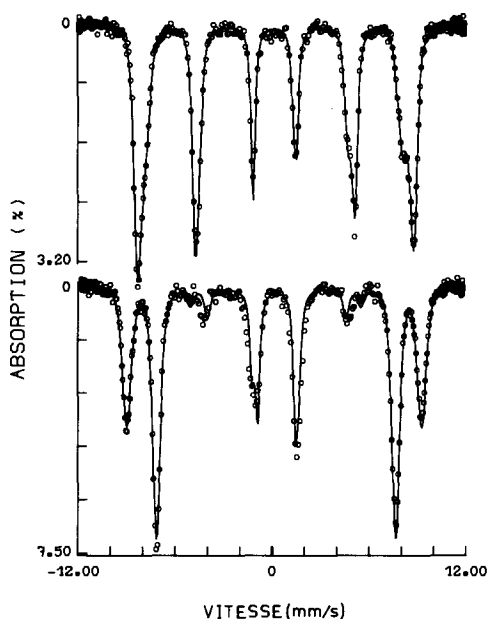


FIG. 3. Spectres Mössbauer de InCoFeO₄ à 4,2 K en champ nul (haut) et en présence d'un champ de 80 kOe (bas).

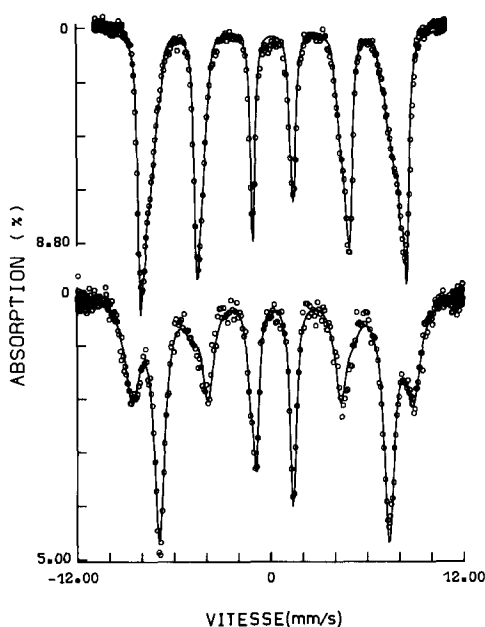
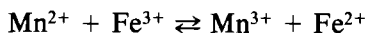


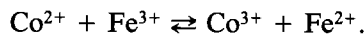
FIG. 4. Spectres Mössbauer de InMgFeO₄ à 4,2 K en champ nul (haut) et en présence d'un champ de 80 kOe (bas).

Dans le tableau I sont rapportés les paramètres Mössbauer mesurés sur les quatre ferrites.

Ces spectres sont suffisamment bien résolus pour que l'on puisse affirmer que la totalité du fer est à l'état ferrique, haut-spin. Pour InMnFeO₄ et InCoFeO₄ notamment, il n'y a pas lieu d'envisager d'équilibres d'oxydo-réduction tels que:



ou



Nous tiendrons compte de cette absence d'ions ferreux pour interpréter les propriétés de conduction électrique de ces matériaux, travail que nous présenterons ultérieurement.

Aimantation macroscopique

De ces quatre ferrites, trois ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}$) possèdent une aimantation sponta-

TABLEAU I
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DES FERRITES SPINELLE
InMFeO₄ (M = Ni, Mn, Co ET Mg)

T = 4,2 K	H _o (kOe)	H _n (kOe)	H _{hf} (kOe)	σ (kOe)	δ (mm/sec)
InNiFeO ₄	0 A	488	488	14,8	0,39
	B	534	534	8,4	0,47
80	A	563	483	12,9	0,38
	B	460	540	9,9	0,47
InMnFeO ₄	0	516	516	11,2	0,50
	50 A	547	497	—	0,43
B	467	517	11	0,52	
InCoFeO ₄	0 A	497	497	14,5	0,37
	B	532	532	9	0,47
80	A	567	492	12,7	0,41
	B	460	534	10,6	0,50
InMgFeO ₄	0	487	487	27,7	0,44
	80 A	543	472	23	0,37
B	444	496	19,5	0,47	

Note. $H_n^2 = H_o^2 + H_{hf}^2 \pm 2H_{hf}H_o \cos \theta$. δ: déplacement isomérique exprimé par rapport au fer à 295 K. σ: déviation standard de la distribution du champ effectif. Incertitude sur la mesure de H_{hf} : ±3 kOe. Incertitude sur la mesure de δ: ±0,02 mm/sec.

née à la température ambiante, tandis que InMgFeO₄ est paramagnétique ($T_c \sim 200$ K).

Les aimantations à saturation, mesurées à 4,2 K au magnétomètre de Foner, sont indiquées ci-dessous (tableau I).

M_s à 4,2 K (μ_B /mole)	
InNiFeO ₄	2,4
InMnFeO ₄	2
InCoFeO ₄	2,9

La saturation n'est pas atteinte pour InMgFeO₄ dans des champs de 15 kOe.

Ces données nous permettent de calculer la distribution cationique globale pour InMFeO₄: M = Ni, Mn, Co. Partant de la formule:

$$(\text{In}_z^{3+}\text{Fe}_y^{3+}\text{M}_{1-(z+y)}^{2+})[\text{In}_{(1-z)}^{3+}\text{Fe}_{1-y}^{3+}\text{M}_{(z+y)}^{2+}]\text{O}_4$$

où les symboles des cations écrits entre parenthèses représentent la population du site tétraédrique A et ceux entre crochets celle du site octaédrique B, on peut atteindre z connaissant M_s , y et μ_M^{2+} , moment à saturation cationique individuel.

Pour ces derniers, nous prenons les valeurs suivantes:

$\mu_{\text{Mn}}^{2+} = 5\mu_B$ /mole: ion d^5 , 6S
 $\mu_{\text{Ni}}^{2+} = 2,2\mu_B$ /mole: qui a été mesurée sur $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$ colinéaire (11)
 $\mu_{\text{Co}}^{2+} = 3,5\mu_B$ /mole: qui a été calculée par Slonczewski (12) et Tachiki (15) et confirmée par la valeur de $3,45\mu_B$ pour l'aimantation à saturation mesurée sur $(\text{Co}_{0,07}^{2+}\text{Fe}_{0,93}^{3+})[\text{Co}_{0,93}^{2+}\text{Fe}_{1,07}^{3+}]\text{O}_4$ colinéaire (11).
 μ_{Fe}^{3+} octa = $4,62\mu_B$ /mole et
 μ_{Fe}^{3+} tétra = $4,31\mu_B$ /mole: valeurs mesurées par Sawatzky et Van Der Woude (13), confirmées par Sherman (14).

Dans le modèle colinéaire de Néel, les sous-réseaux A et B sont antiparallèles; on a donc:

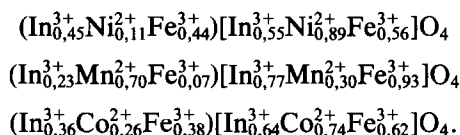
$$M_s = 4,62(1 - y) + \mu_M^{2+}(z + y) - 4,31y - \mu_M^{2+}(1 - z - y).$$

De cette formule, connaissant M_s et y, on déduit z; on obtient ainsi pour:

$$\begin{aligned} \text{InNiFeO}_4: y &= 0,44 & z &= 0,45 \\ \text{InMnFeO}_4: y &= 0,07 & z &= 0,23 \\ \text{InCoFeO}_4: y &= 0,38 & z &= 0,36 \end{aligned}$$

(ce résultat n'est qu'une première approximation puisque la structure n'est pas strictement colinéaire).

Les formules développées de ces ferrites s'écrivent donc:



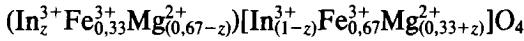
Ces résultats indiquent que Mn^{2+} a une affinité plus marquée que In^{3+} pour le site

tétraédrique, et que In^{3+} et Fe^{3+} occupent en proportions équivalentes les sites *A* (et donc aussi les sites *B*) dans InNiFeO_4 et InCoFeO_4 .

Diffraction des rayons X: Étude de InMgFeO_4

Principe de la mesure

Les populations électroniques de In^{3+} et Mg^{2+} (46 et 10) sont suffisamment différentes pour localiser par diffraction X ces deux ions sur les sites *A* et *B*, ce dernier renfermant déjà 67% du fer. Ceci revient à déterminer la valeur de *z* de la formule:



Bertaut a montré que l'expression du facteur de structure de la structure spinelle peut être considérée comme la somme de deux termes dont l'un dépend de la distribution cationique, l'autre de la contribution des ions oxygène (14). Cette propriété permet d'obtenir très simplement le taux d'inversion de la façon suivante. Pour plusieurs valeurs de *z*, on calcule les rapports des intensités de couples de raies peu dépen-

dantes du paramètre de position *u* de l'oxygène, puis on les compare aux valeurs mesurées homologues, le meilleur accord donnant la valeur effective de *z*. Ont été choisis les couples suivants: $I(440)/I(422)$, $I(220)/I(400)$ et $I(422)/I(400)$, car ils font partie de ceux préconisés par Huber (17), Poix (18) et Drifford (19).

Résultats

Un diagramme de poudre a été réalisé sur un diffractomètre à compteur, travaillant en réflexion, avec échantillon tournant et utilisant la raie K_α du cobalt. La mesure des intensités est faite par pesée à partir de l'enregistrement graphique. Elle donne une précision de $\approx 10\%$ sur la valeur des rapports, qui sont donnés ci-après:

$$I_o(440)/I_o(422) = 1,9; I_o(220)/I_o(400) = 8,9; I_o(422)/I_o(400) = 3,5.$$

L'évolution des rapports calculés, en fonction de *z*, est représentée sur la figure 5. Nous constatons une variation importante pour chacun d'eux. Plaçant sur cette figure 5 les valeurs mesurées des rapports précédents, on constate que la presque totalité

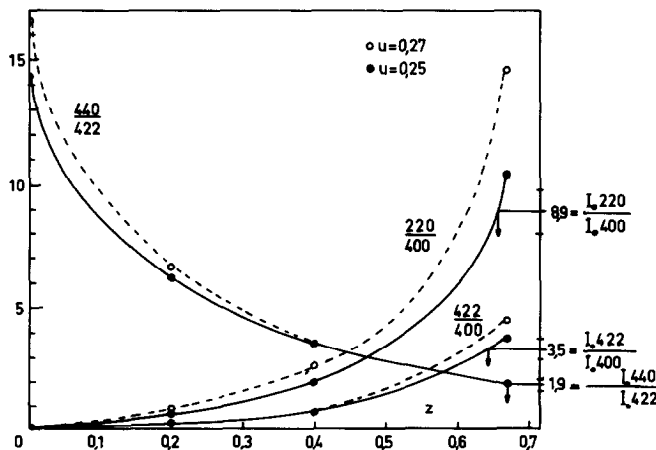


FIG. 5. Evolution des rapports des intensités calculées $I_c(220)/I_c(400)$, $I_c(422)/I_c(400)$ et $I_c(440)/I_c(422)$ en fonction de *u* et *z* pour la phase $(\text{In}_z^{3+}\text{Fe}_{0,33}^{3+}\text{Mg}_{0,67-z}^{2+})[\text{In}_{(1-z)}^{3+}\text{Fe}_{0,67}^{3+}\text{Mg}_{(0,33+z)}^{2+}]\text{O}_4$ et comparaison avec les valeurs mesurées.

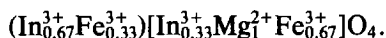
TABLEAU II

DIAGRAMME DE DIFFRACTION DES RAYONS X (K_{α} , Co) DE LA POUDRE $(\text{In}_{0,67}\text{Fe}_{0,33})[\text{In}_{0,33}\text{Fe}_{0,67}\text{Mg}_{1}^{2+}]_{\text{O}_4}^{2-}$, PHASE SPINELLE DE PARAMÈTRE $a = 8,634 \text{ \AA}$

hkl	I_o	I_c	
		$u = 0,250$	$u = 0,270$
111	17	38	0
220	535	551	617
311	1000	1084	1010
222	26	22	33
400	60	53	42
331	27	8	38
422	212	202	192
511, 333	361	332	404
440	406	402	371
531	13	7	2
442	0	0	1
620	88	82	71
533	118	112	115
622	21	24	37
444	8	5	2
551, 711	5	4	6
642	139	110	126
553, 731	260	273	216
800	80	79	68
733	13	2	10
644	0	0	0
660, 822	88	84	101
751, 555	203	195	189
662	17	24	41

Note. I_o : intensités observées; I_c : intensités calculées.

des ions Mg^{2+} est en site octaédrique: $z \approx 0,66 \pm 0,02$. Dans cette zone, on remarque que $I(440)/I(422)$ est indépendant de u . La valeur mesurée de ce rapport ($I, 9$) nous conduit à retenir $z = 0,67$. La distribution cationique se traduit alors par la formule:



A titre de vérification, nous donnons dans le tableau II les intensités des réflexions mesurées et calculées pour $u = 0,250$ et $u = 0,270$. Les indices de confiance $R = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ qui sont respectivement de 7,7 et 11% ne permettent pas de fixer rigoureusement la valeur de u ; seul un diagramme de

diffraction de neutrons permettrait d'atteindre ce paramètre.

Cet exemple montre que In^{3+} a plus d'affinité que Fe^{3+} pour le site tétraédrique. Ce résultat corrobore les observations de Gerardin *et al.* (25) sur la substitution préférentielle de Fe^{3+} en site A dans les magnétites dopées à l'indium $\text{In}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Discussion et conclusion

Dans cette étude, il ressort que la substitution d'un ion Fe^{3+} par un ion In^{3+} dans la structure spinelle se traduit par une répartition de ce dernier sur les sites tétraédrique et octaédrique, avec toutefois une préférence pour le site A. Les données rassemblées dans le tableau III, qui comparent les propriétés des ferrites $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ avec celles que nous avons observées pour InMFeO_4 , l'indiquent. En effet, on remarque que la substitution de Fe^{3+} par In^{3+} s'accompagne: d'une diminution du rapport $\text{Fe}_A^{3+}/\text{Fe}_B^{3+}$; d'une augmentation du paramètre cristallin, de l'ordre de 3,1 à 3,3%, qui est d'autant plus accentuée que la proportion de In^{3+} en site A est plus grande (figure 6).

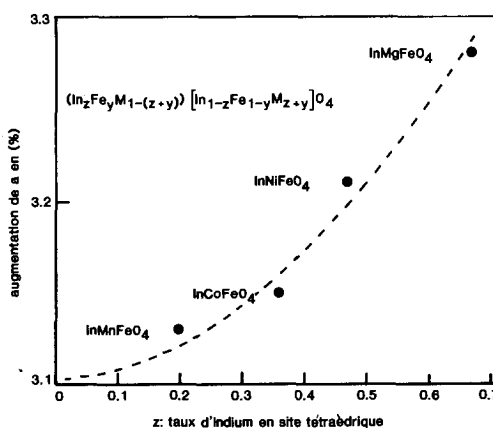


FIG. 6. Pourcentage d'augmentation du paramètre cubique des phases spinelle $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Mg}$) quand 1 Fe est substitué par 1 In, en fonction du taux d'indium en site tétraédrique.

TABLEAU III

CARACTÉRISTIQUES DES FERRITES $M\text{Fe}_2\text{O}_4$: $(M_{1-y}^{2+}\text{Fe}_y^{3+})[M_y^{3+}\text{Fe}_{2-y}^{2+}]\text{O}_4$ (RÉFS. (11, 18-22); ÉCHANTILLONS LENTEMENT REFROIDIS) COMPARÉES À CELLES DES FERRITES InMFeO_4 : $(\text{In}_z^{3+}\text{Fe}_y^{3+}\text{M}_{1-(z+y)}^{2+})[\text{In}_{1-z}^{3+}\text{Fe}_{1-y}\text{M}_{z+y}^{2+}]\text{O}_4$ (PRÉSENTE ÉTUDE)

	NiFe_2O_4	InNiFeO_4	MnFe_2O_4	InMnFeO_4	CoFe_2O_4	InCoFeO_4	MgFe_2O_4	InMgFeO_4
Paramètre cristallin a (Å)	8,34	8,608	8,51	8,777	8,38	8,644	8,36	8,634
Δa		0,268		0,267		0,264		0,274
$\text{Fe}_A^{3+}/\text{Fe}_B^{3+}$	1	0,79	0,105	0,07	0,87	0,61	0,78	0,5
M_A^{2+}/M_B^{2+}	0	0,1	4,26	2,7	0,075	0,35	0,13	0
$\text{In}_A^{3+}/\text{In}_B^{3+}$		0,88		0,25		0,56		2
Structure magnétique	Colinéaire	Colinéaire	Triangulaire	Colinéaire	Colinéaire	Angulaire	Colinéaire	Angulaire
Aimantation à saturation à 4,2 K (μ_B/mole)	2,2	2,4	4,5-4,8	2	3,45	2,9	0,82	—
Champ hyperfin de Fe^{3+} en site A $H_{\text{hf}}(\text{A})$ (kOe)	504	483	512	497	511	492	500	472
$H_{\text{hf}}(\text{B})$	547	540	520	517	541	534	530	496
Température de Curie (K)	858	307	573	370	793	282	679	~200

De ce fait, et de l'effet de dilution des ions paramagnétiques, les propriétés magnétiques des ferrites $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ sont profondément modifiées par l'introduction de In^{3+} dans le réseau:

—Les structures magnétiques de InCoFeO_4 et InMgFeO_4 ne sont pas colinéaires;

—La saturation n'est atteinte pour InMgFeO_4 qu'à des champs élevés;

—Les champs hyperfins, surtout au niveau des noyaux de Fe^{3+} en site A, sont abaissés;

—Les températures d'ordre magnétique sont diminuées d'environ 500 K, sauf pour InMnFeO_4 (~200 K).

Toutes ces modifications traduisent une forte altération des interactions d'échange, dont l'étude ne peut être envisagée que cas par cas pour chacun de ces ferrites InMFeO_4 . L'influence conjuguée de la température et du champ appliqué sur leur comportement magnétique sera déterminée ultérieurement.

References

1. D. S. McCLURE, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 311 (1957).
2. G. BLASSE, *Philips Res. Rep.*, Suppl. No. 3 (1964).
3. C. GLIDEWELL, *Inorg. Chem. Acta* **19**, 445 (1976).
4. J. K. BURDETT, G. D. PRICE, ET S. L. PRICE, *J. Amer. Chem. Soc.* **104**, 92 (1982).
5. A. POURMOHAMMADI, Thèse, Nancy (1979).
6. A. S. ALEBOUYEH-MAHINI, Thèse, Nancy (1987).
7. N. KIMIZUKA ET T. MOHRI, *J. Solid State Chem.* **60**, 362 (1985).
8. Y. SAKAI, N. KIMIZUKA, T. MOHRI, ET N. TSUDA, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 1402 (1986).
9. N. N. GREENWOOD ET T. G. GIBB, "Mössbauer Spectroscopy," Chapman & Hall, London (1971).
10. P. GÜTLICH, R. LINK, ET A. TRAUTWEIN, "Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry," Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1978).
11. G. A. SAWATZKY, F. VAN DER WOUDE, ET A. H. MORRISH, *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
12. J. L. SLONCZEWSKI, *Phys. Rev.* **110**, 1341 (1958).
13. G. A. SAWATZKY ET F. VAN DER WOUDE, *J. Phys. C* **35**, 6, 47 (1974).
14. D. M. SHERMAN, *Phys. Chem. Miner.* **12**, 161 (1985).
15. M. TACHIKI, *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)* **23**, 1055 (1960).
16. E. F. BERTAUT, *C.R. Acad. Sci.* **230**, 213 (1950); **231**, 88 (1950).

17. M. HUBER, Thèse Paris (1958).
18. P. POIX, Thèse Paris (1963).
19. M. DRIFFORD, Thèse Paris (1967).
20. J. CHAPPERT ET R. B. FRANKEL, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 570 (1967).
21. M. M. SCHIEBER, "Experimental Magnetochemistry" (E. P. Wohlfarth, Ed.) (1967).
22. J. M. HASTINGS ET L. M. CORLISS, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 328 (1956).
23. F. VAN DER WOUDE ET G. A. SAWATSKY, *Phys. Rev. B*, **4**, 3159 (1971).
24. E. DE GRAVE, A. GOVAERT, D. CHAMBAERE, ET G. ROBBRECHT, *Physica B* **96**, 103 (1979).
25. R. GÉRARDIN, A. ALEBOUYEH, B. MALAMAN, ET O. EVRARD, *Rev. Chim. Miner.* **18**, 625 (1981).