HAL
open science

INFLUENCE DE LA DISTORSION TÉTRAGONALE SUR L'ORDRE DIRECTIONNEL PRÉSENTÉ PAR LE FERRITE DE CUIVRE A HAUTE TEMPÉRATURE

A. Marais, T. Merceron, M. Porte

To cite this version:

A. Marais, T. Merceron, M. Porte. INFLUENCE DE LA DISTORSION TÉTRAGONALE SUR L'ORDRE DIRECTIONNEL PRÉSENTÉ PAR LE FERRITE DE CUIVRE A HAUTE TEMPÉRATURE. Journal de Physique Colloques, 1971, 32 (C1), pp.C1-843-C1-844. 10.1051/jphyscol:19711294 . jpa-00214324

HAL Id: jpa-00214324

https://hal.science/jpa-00214324

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

INFLUENCE DE LA DISTORSION TÉTRAGONALE SUR L'ORDRE DIRECTIONNEL PRÉSENTÉ PAR LE FERRITE DE CUIVRE A HAUTE TEMPÉRATURE

A. MARAIS, T. MERCERON et M. PORTE
Laboratoire de Magnétisme, C. N. R. S., 92, Bellevue, France

Résumé. — Nous avons étudié l'influence du taux de tétragonalité du ferrite de cuivre sur la surstructure d'orientation créée par l'ion Cu^{2+} vers 300-400 °C. On montre qu'une forte distorsion, par abaissement de la symétrie du champ cristallin, fait disparaître presque complètement l'anisotropie induite à cette température, en levant la dégénérescence de l'état fondamental de l'ion Cu^{2+} qui ne contribue plus alors à l'anisotropie.

Abstract. — We have investigated the influence of the proportion of tetragonality in Cu-ferrite on the orientation superstructure due to Cu^{2+} ions around 300-400 °C. We show that a strong distorsion, by lowering the crystalline field symmetry, makes the induced anisotropy vanish almost completely at this temperature : the Cu^{2+} ion ground state is no longer degenerated, then Cu^{2+} ions have no contribution to the anisotropy.

I. Introduction. — L'étude du traînage des ferrites mixtes de Mg-Cu, de Mn-Cu et de Ni-Cu a permis de mettre en évidence un phénomène de relaxation vers 300 °C attribué à la migration d'ions Cu^{2+} par l'intermédiaire de lacunes thermiques [1]. Nous avons repris cette étude avec des ferrites de cuivre de formule générale $CuFe_2O_{4+\gamma}$ en relation étroite avec la distorsion tétragonale des différents échantillons étant donné l'effet Jahn-Teller (J. T.), présenté par l'ion Cu^{2+} sur les sites octaédriques. La variation du rapport c/a a été obtenue d'une part en trempant l'échantillon à partir d'une température supérieure au point de transformation de la phase cubique en phase tétragonale, d'autre part en favorisant la formation de Cu^+ par un frittage dans une atmosphère plus ou moins oxydante. L'ion Cu^+ en effet qui ne présente l'effet J.-T. sur aucun des deux sites se révèle être un ion gênant pour l'apparition de la phase tétragonale (Effet J.-T. coopératif).

II. Méthodes expérimentales. — Le phénomène de relaxation a été étudié :

1. Au moyen du traînage magnétique, par la désaccommodation de la perméabilité pour une période de 30 minutes après désaimantation $DA = \frac{\mu_0 - \mu_{30}}{\mu_0}$. Les mesures ont été effectuées de 100 °C jusqu'au point de Curie, environ.

2. A l'aide de l'anisotropie induite K_u, obtenue par une méthode statique au moyen d'une balance de torsion. Cette anisotropie a été mesurée à 77 °K après des traitements magnétiques successifs à des températures croissantes θ. On a tracé les courbes $K_u = f(\theta)$ de 100 °C jusqu'à 400 °C, la valeur de K_u pour $\theta = 100$ °C étant prise comme origine pour évaluer la contribution à l'anisotropie du phénomène étudié.

Les échantillons de ferrite de cuivre ont été frittés durant 4 heures dans un mélange variable d'oxygène et d'azote (5 % O_2, 20 % O_2 et 100 % O_2). L'analyse chimique nous a permis de connaître la teneur en Cu^+. L'analyse radiocristallographique (méthode Debye-Scherrer) a donné le rapport c/a, et a décelé une faible quantité de CuO dans les échantillons frittés dans 5 % et 10 % O_2, ce qui est conforme à l'équation :

$$CuFe_2O_{4+\gamma} = -4\gamma Cu_{0,5}Fe_{2,5}O_4 + (1 + 5\gamma)\, CuFe_2O_4 - 3\gamma CuO \qquad (\gamma < 0)\,.$$

III. Résultats expérimentaux. — La figure 1 montre les courbes $DA = f(T)$ des 4 échantillons frittés dans les atmosphères décrites ci-dessus et refroidis normalement ainsi que de 2 échantillons frittés dans les atmosphères comprenant 20 % O_2 et 100 % O_2 et trempés dans l'eau à partir de 810 °C [2].

Le tableau I donne pour chaque échantillon la valeur du rapport c/a et la quantité de Cu^+.

TABLEAU I

Echantillon	Atmosphère de frittage	c/a	Cu^+ % masse
1	5 % O_2	1,029	4,20
2	10 % O_2	1,030	2,50
3	20 % O_2	1,033	2,15
4	O_2 pur	1,060	0,72
5	O_2 pur (trempé)	1,030	1,83
6	20 % O_2 (trempé)	1	3,25

Pour les échantillons 1, 2 et 3, c/a varie peu mais néanmoins augmente lorsque la quantité de Cu^+ diminue. Il en est de même pour l'amplitude du phénomène de traînage puisque DA varie de 0,31 à 0,38. La plus faible valeur trouvée pour l'échantillon 1 peut être due à la relativement grande quantité de Cu^+ formé qui aurait pour effet de diminuer le nombre d'ions Cu^{2+} sur les sites B. Avec l'échantillon 4 pour lequel $c/a = 1,06$, le phénomène de traînage disparaît complètement. Pour cet échantillon, fritté dans l'oxygène et refroidi lentement (peu de Cu^+), on obtient la phase tétragonale pure contrairement aux échantillons précédents qui doivent présenter les deux phases cubique et tétragonale. Cette dernière hypothèse a été confirmée par la mise en évidence de deux points de Curie (460 et 474 °C). Avec les échantillons 5 et 6 une trempe à l'eau à partir de 810 °C fait réapparaître la phase cubique, partiellement pour le 5 et complètement pour le 6. Dans le même temps le phénomène de traînage se manifeste à nouveau, d'une façon plus importante pour $c/a = 1$ que pour $c/a = 1,03$. Par ailleurs, les échantillons trempés donnent lieu à un phénomène de traînage qui présente deux maxima.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphyscol:19711294

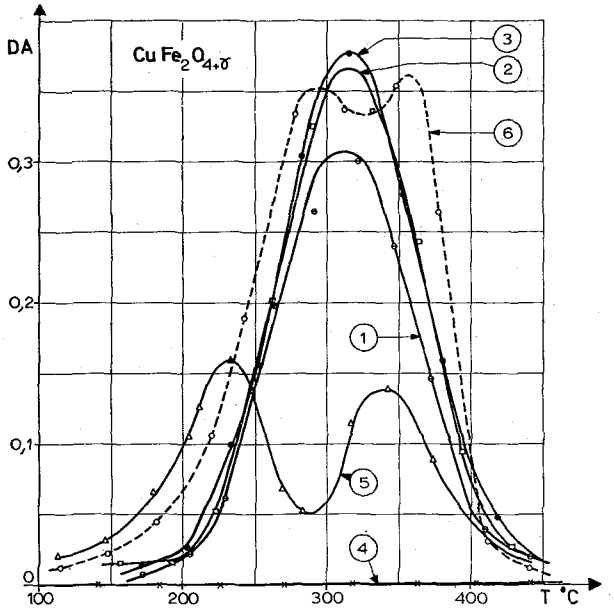

FIG. 1. — $DA = f(T)$.

Le premier peut provenir de la présence de lacunes qui se forment à haute température et qui sont piégées par la trempe, le second de la présence de lacunes thermiques normales.

L'anisotropie uniaxiale induite se comporte de façon semblable (Fig. 2). L'anisotropie augmente de 1 600 à 2 400 erg.cm^{-3} (échantillons 1, 2, 3) lorsque la quantité de Cu^+ diminue et tombe brusquement à 900 erg.cm^{-3} pour l'échantillon 4 à structure tétragonale. La réapparition d'une phase cubique partielle ou complète par la trempe (échantillons 5 et 6) augmente fortement l'anisotropie induite qui prend respectivement les valeurs de 4 000 et 5 300 erg.cm^{-3} pour $\theta = 400$ °C.

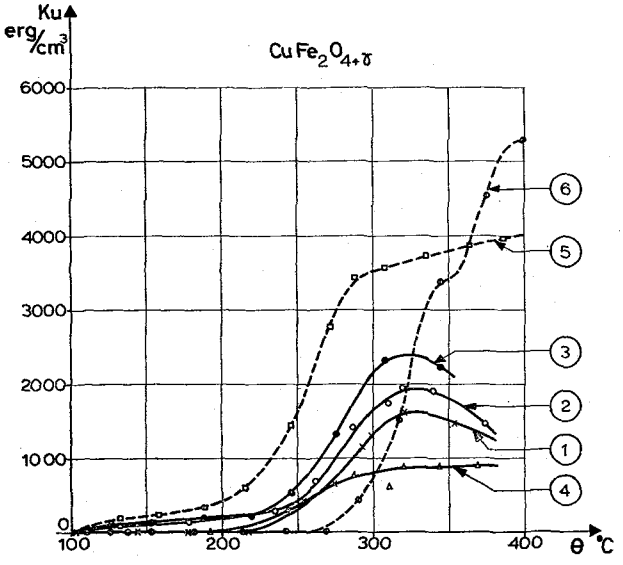

FIG. 2. — $Ku = f(\theta)$.

IV. **Discussion des résultats.** — Il est bien connu que la répartition des ions cuivre sur les sites A et B n'est pas la même dans un échantillon trempé et dans un échantillon refroidi lentement. Avant de discuter des résultats nous ferons donc la remarque suivante : le changement de répartition dû à la trempe a certes une influence sur le phénomène étudié [1], mais celle-ci reste faible vis-à-vis des différences observées et attribuées au changement de structure. Ce phénomène de relaxation à haute température mis en évidence dans les ferrites contenant du cuivre a été attribué à la formation d'une surstructure d'orientation par migration des ions Cu^{2+}. La formation de cette surstructure implique la contribution des ions Cu^{2+} à l'anisotropie, sur la base de l'anisotropie à un ion de Slonczewski [3].

Pour l'ion libre Cu^{2+} ($3\,d^9$) les 5 orbitales ont la même énergie. Dans un entourage octaédrique les 5 orbitales 3 d se séparent en un triplet inférieur t_{2g} et un doublet supérieur e_g (Fig. 3). L'état fondamental

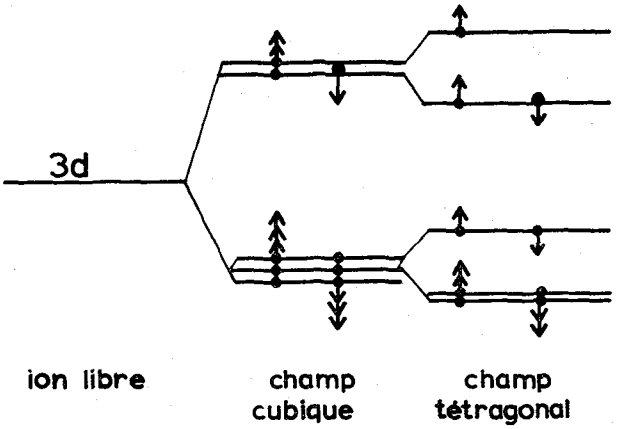

FIG. 3. — Niveaux d'énergie de l'ion Cu^{2+}.

de Cu^{2+} est alors doublement dégénéré et son moment orbital n'est pas complètement bloqué par le champ cristallin. Dans ces conditions, par l'intermédiaire du couplage spin-orbite qui lie le spin au réseau, l'ion Cu^{2+} contribue à l'anisotropie.

Par contre la distorsion tétragonale, par abaissement de la symétrie du champ cristallin, sépare le doublet supérieur et lève la dégénérescence du niveau fondamental. Conformément au théorème de Van Vleck [4] la valeur moyenne du moment orbital devient nulle et l'ion Cu^{2+} ne contribue plus à l'anisotropie.

En conclusion, la contribution de l'ion Cu^{2+} à l'anisotropie et par suite à l'anisotropie induite se trouve pleinement vérifiée par les résultats expérimentaux concernant l'ordre directionnel à haute température d'un ferrite de cuivre en phase cubique et en phase tétragonale.

Bibliographie

[1] MARAIS (A.), MERCERON (T.), *C. R. Acad. Sci.* (à paraître).
[2] OHNISHI (H.) and TERANISHI (T.), *J. Phys. Soc. Jap.*, 1961, **16**, 35.
[3] SLONCZEWSKI (J. C.), *J. Appl. Phys.*, 1961, **32S**, 253S.
[4] VAN VLECK (J. H.), « The theory of electric and magnetic susceptibilities » Oxford Univ. Press (1932).