



HAL
open science

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE LA VARIÉTÉ MONOCLINIQUE DU MONOGERMANIURE DE FER ET DE SES ALLIAGES AVEC COBALT ET NICKEL

C. Max, B. Roques, Gérard Le Caër

► **To cite this version:**

C. Max, B. Roques, Gérard Le Caër. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE LA VARIÉTÉ MONOCLINIQUE DU MONOGERMANIURE DE FER ET DE SES ALLIAGES AVEC COBALT ET NICKEL. Journal de Physique Colloques, 1974, 35 (C6), pp.C6-611-C6-615. 10.1051/jphyscol:19746132 . jpa-00215746

HAL Id: jpa-00215746

<https://hal.science/jpa-00215746>

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.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE LA VARIÉTÉ MONOCLINIQUE DU MONOGERMANIURE DE FER ET DE SES ALLIAGES AVEC COBALT ET NICKEL

C. MAX, B. ROQUES

Laboratoire de Chimie Minérale B
Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

et G. LE CAËR

Laboratoire de Métallurgie, Ecole des Mines, 54000 Nancy, France

Résumé. — Cette étude porte sur la variété monoclinique du monogermaniure de fer. Des mesures magnétiques révèlent l'existence de deux points de transition et un comportement anti-ferromagnétique non totalement compensé.

La spectrométrie Mössbauer précise la nature de ces transformations et renseigne sur les interactions magnétiques. Ces conclusions sont confirmées par l'étude des alliages ternaires $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{Ge}$ ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$).

Abstract. — One of the three allotropic varieties of iron monogermanide has been studied. Magnetic measurements revealed the existence of two transition points and an antiferromagnetic behavior not totally compensated. Using the Mössbauer effect, the nature of these magnetic transformations was further studied. Mössbauer spectroscopy reveals further information on the magnetic interactions. These conclusions are confirmed by the effects seen when cobalt and nickel are substituted for iron.

1. Introduction. — Entre 1 013 et 1 023 K, le monogermaniure de fer a le même type de structure monoclinique que le monogermaniure de cobalt, avec huit atomes métalliques par maille qui occupent les positions cristallographiques 4(i), 2(a) et 2(c) [1].

Cette variété est antiferromagnétique [2, 3] avec deux transitions qui se produisent, d'après nos mesures, à $T_c = 122 \pm 3$ K et $T_N = 342 \pm 3$ K. Les variations d'aimantation en fonction du champ montrent une composante ferromagnétique assez forte au-dessous de 122 K, alors que l'antiferromagnétisme est presque totalement compensé aux températures supérieures.

R. Wäppling *et al.* [2] avaient déjà étudié ces propriétés par spectrométrie Mössbauer ; ils avaient estimé que la première transition, qu'ils situaient vers 110 K, devait correspondre à un changement de structure cristalline.

Nous avons jugé bon de reprendre et compléter cette première étude avant de l'étendre aux solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{Ge}$ ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$).

2. Etude de FeGe. — L'étude a été effectuée entre 4,2 et 368 K et trois spectres caractéristiques, à 77, 296 et 368 K respectivement, sont présentés sur la figure 1.

Il y a bien trois sites de fer, notés I, II et III, et leurs populations respectives permettent d'attribuer le site I au Fe 4(i) puisque P_I est double de P_{II} et P_{III} . Celles-ci

étant égales, il faudra s'appuyer sur d'autres arguments pour caractériser les sites 2(a) et 2(c).

Nous discuterons conjointement les valeurs des champs hyperfins et des déplacements isomériques, puis celles des effets quadrupolaires, en comparant nos résultats à ceux obtenus par Wäppling *et al.* [2] entre 20 et 342 K.

Notre étude montre qu'à 4.2 K :

$$|H_I| > |H_{II}| > |H_{III}|,$$

alors que Wäppling concluait à

$$|H_I| > |H_{III}| > |H_{II}|;$$

les déplacements isomériques varient dans le même sens que les champs puisque $\delta_I > \delta_{II} > \delta_{III}$ à toute température (Fig. 2). Les déplacements isomériques sont mesurés par rapport au fer métallique à la température ambiante.

Dans le composé semi-métallique étudié, il existe probablement une bande spd hybride qui associe les électrons d du fer et les électrons sp du germanium. Le degré d'hybridation et la diminution corrélative du champ interne sont d'autant plus grands que les atomes de germanium sont plus nombreux et plus proches dans l'entourage de l'atome de fer.

Or le Fe 2(c) se distingue des deux autres par des distances Fe-Ge nettement plus courtes et il est plus

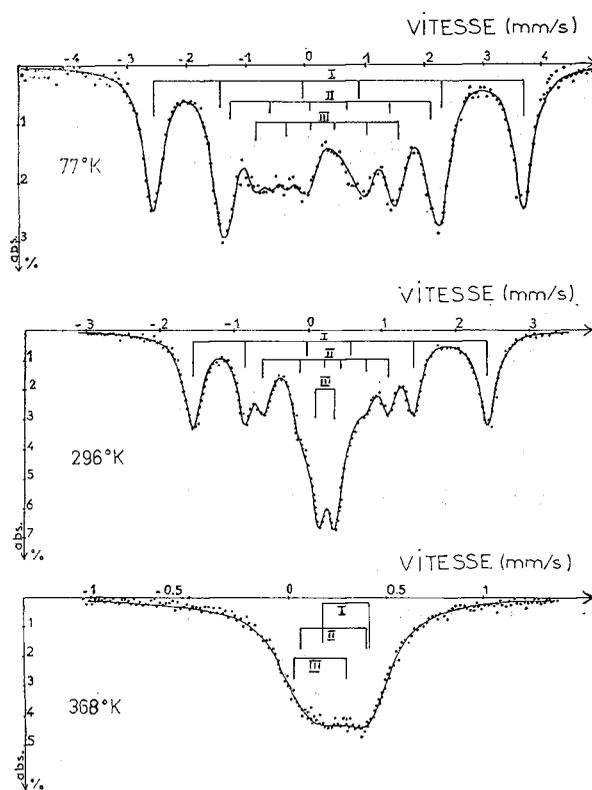


FIG. 1. — Spectres Mössbauer de FeGe monoclinique à 77, 296 et 368 K.

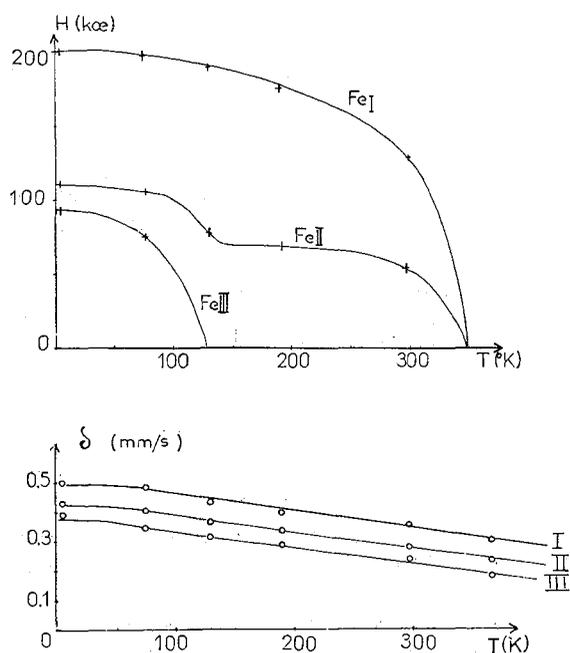


FIG. 2. — Variation avec la température des champs hyperfins et des déplacements isomériques des trois sites de fer de FeGe monoclinique.

éloigné des Fe 4(i) que le Fe 2(a). Il est donc raisonnable de l'associer au champ le plus faible H_{III} .

La diminution observée de δ_I à δ_{III} traduit sans doute un transfert croissant d'électrons 4s entre germanium et fer.

Dans les sites de fer ayant la même coordinence en germanium, l'apport d'électrons 4s doit diminuer en fonction de la distance Fe-Ge moyenne ; le déplacement isomérique doit donc augmenter parallèlement. C'est ce que l'on observe [4] en comparant δ_I , δ_{II} , δ_{III} et le déplacement isomérique du fer 3(f) de la variété hexagonale de FeGe [2] qui a un entourage octaédrique de germanium proche de celui des Fe 2(a) et 2(c) de la variété monoclinique.

Pour ces raisons, nous identifions le Fe_{II} au Fe 2(a) et le Fe_{III} au Fe 2(c), tout comme Wäppling qui a abouti à la même conclusion en suivant une démarche différente.

H_{III} s'annule à 122 K et seuls les sites 4(i) et 2(a) restent magnétiques jusqu'à $T_N = 342$ K ; nos résultats et ceux de Wäppling concordent dans ce domaine de température. Pour expliquer le comportement du monogermaniure, il faut donc admettre que chacun des sous-réseaux I et II est antiferromagnétique puisque les sites 4(i) et 2(a) diffèrent à la fois par leur entourage et leur population. Si chaque sous-réseau est antiferromagnétique, il ne donne effectivement lieu qu'à un ensemble de six raies.

La faible composante ferromagnétique, relevée entre 4.2 et 122 K, implique l'existence d'un petit angle entre les spins. Cette propriété ne peut pas être décelée sur les spectres Mössbauer où elle ne se traduit que par un certain élargissement des raies.

La figure 3 représente les variations des effets quadrupolaires $\Delta^i j$ des trois sites $i = I, II$ et III , dans

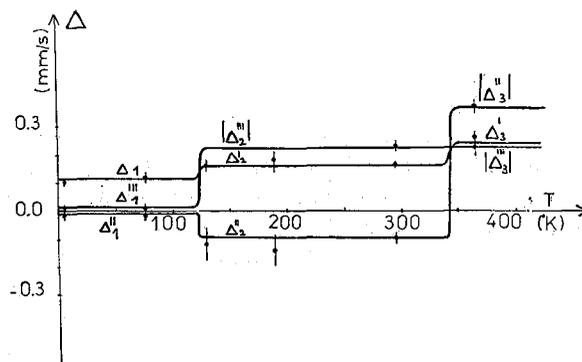


FIG. 3. — Variation avec la température des effets quadrupolaires des trois sites de fer de FeGe monoclinique.

chacun des domaines de température j définis par $j = 1$ pour $T < T_c$, $j = 2$ pour $T_c < T < T_N$, et $j = 3$ pour $T > T_N$. Dans les états paramagnétiques, nous n'avons porté que des valeurs absolues puisque le signe de l'effet quadrupolaire n'est pas directement accessible.

Nos résultats sont très différents de ceux de R. Wäppling [2].

Aux températures inférieures à T_c , cet auteur donne des valeurs de Δ_{II} et Δ_{III} nettement plus fortes. Entre T_c

et T_N , il attribue un effet quadrupolaire nul au Fe 2(c) alors que le spectre montre clairement qu'il n'en est rien (Fig. 1).

Les effets quadrupolaires ne varient qu'à T_c et T_N . La comparaison des spectres de diffraction X à 77 et 296 K, ainsi que les résultats de mesures dilatométriques, montrent que le réseau cristallin ne subit aucune modification à T_c . Les variations d'effet quadrupolaire à cette température sont donc provoquées par une rotation des spins.

Les variations des champs avec la température apportent des indications sur les interactions magnétiques des différents types de fer.

Les interactions Fe 4(i)-Fe 2(a) doivent être prépondérantes ; bien que plus faible, le couplage Fe 2(a)-Fe 2(c) n'est pas négligeable puisque les variations de H_{II} présentent une forte discontinuité, d'environ 40 kOe, à la température de transition du Fe 2(c) ; par contre, cette transition n'a pas d'effet sensible sur les variations de H_I et les interactions Fe 4(i)-Fe 2(c) sont probablement très faibles ou même nulles.

Il est possible d'envisager trois types d'interactions magnétiques :

- des interactions directes [1],
- des interactions [2], de type R. K. K. Y., couplant les spins par l'intermédiaire des électrons de conduction,
- des interactions de superéchange [3] entre atomes de fer par l'intermédiaire des atomes de germanium.

La considération des distances interatomiques et des divers angles Fe-Ge-Fe suggère que les couplages entre les atomes de Fe 4(i) et 2(a) sont de type [1] et [2] alors que le couplage entre les atomes de Fe 2(a) et Fe 2(c) est dû essentiellement à des interactions de superéchange par l'intermédiaire des atomes de germanium. Ce dernier couplage est probablement anisotrope de type Dzialoshinsky-Moriya [5], ce qui explique le ferromagnétisme faible observé au-dessous de 122 K.

3. Propriétés magnétiques des phases ternaires monocliniques $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{Ge}$ ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$). — Le cobalt et le nickel forment avec le fer des monogermaniures ternaires monocliniques, qui sont stables dans de larges domaines de composition et de température [4].

La température de Néel est très peu sensible aux faibles substitutions, jusqu'à des taux 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.

La température du deuxième point de transition, T_c , diminue également en fonction de x , mais beaucoup plus vite que la température de Néel ; l'effet du nickel est plus net que celui du cobalt : un taux de nickel : $x = 0,03$, suffit pour que T_c devienne inférieur à 77 K, alors qu'il faut un taux de cobalt deux fois plus élevé pour obtenir le même résultat.

La spectrométrie Mössbauer permet de préciser le mode de substitution, ainsi que l'influence du métal T sur les paramètres hyperfins du fer.

3.1 MODE DE SUBSTITUTION. — Cette étude s'appuie sur deux séries de spectres, réalisées à 77 et 296 K respectivement, sur des alliages dont le taux de substitution x varie entre 0,01 et 0,5.

En accord avec le résultat des mesures magnétiques, les spectres à 296 K révèlent (Fig. 4) :

- deux sites magnétiques I et II et un paramagnétique, III, pour $x < 0,20$,
- deux sites paramagnétiques I et II pour $0,30 \leq x < 0,50$.

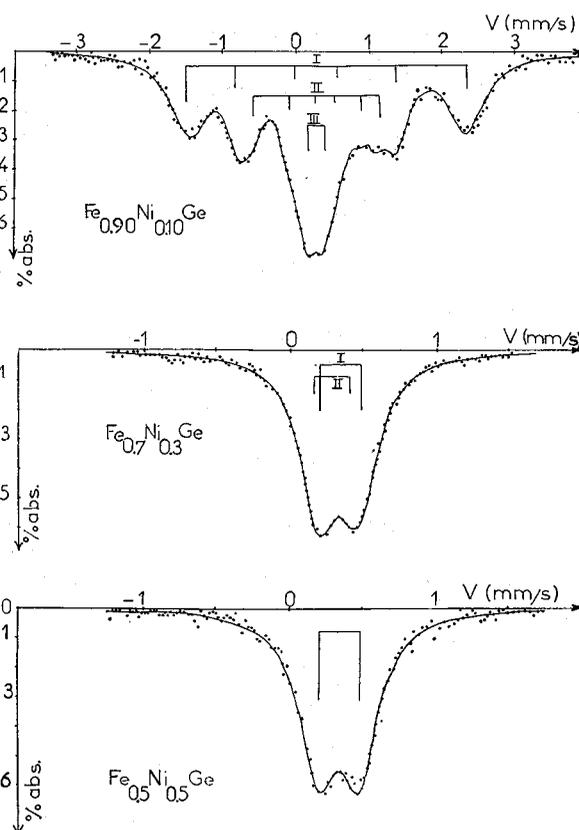


FIG. 4. — Spectres Mössbauer des solutions solides $\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Ge}$ $x = 0,10, 0,30$ et $0,50$ à 296 K.

La répartition du fer dans les différents sites varie en fonction de la substitution :

- la population du site III, P_{III} , diminue régulièrement et s'annule pour $0,20 < x < 0,30$ alors que le rapport P_I/P_{II} reste voisin de deux,
- P_{II} décroît à son tour aux valeurs de x supérieures à 0,30.

Les spectres à 77 K confirment les variations de population des différents sites et montrent également que :

- les sites I et II des alliages au cobalt restent magnétiques pour $0,01 \leq x < 0,5$,

— le site III devient paramagnétique dans les alliages de cobalt quand x atteint 0,05 et dans les alliages de nickel dès que x est égal à 0,03.

La substitution du fer par le cobalt ou le nickel est donc ordonnée et se produit successivement sur les sites 2(c), 2(a) et 4(i).

3.2 VARIATIONS DES PARAMÈTRES HYPERFINS EN FONCTION DE LA SUBSTITUTION JUSQU'À $x = 0,10$. — L'étude thermomagnétique des phases ternaires $\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{Ge}$ ($\text{T} = \text{Co}, \text{Ni}$) a montré que la température de Néel T_N reste sensiblement constante pour $x < 0,10$. 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.

Le tableau I précise ces variations. Les largeurs de raies subissent également une modification ; elles ont été comparées en opérant sur des échantillons de même épaisseur effective.

Le fait le plus remarquable est la constance des paramètres hyperfins des solutions solides au cobalt et au nickel, observée à 296 K jusqu'à des teneurs de l'ordre de 10 at % de métal. Seules varient les largeurs de raies des différents sites de fer.

Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à la nature de la perturbation provoquée par l'introduction de cobalt et de nickel sur le site 2(c).

La présence de l'atome T peut modifier la densité de spin qui, loin de l'impureté, peut prendre la forme donnée par la relation de Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida. Ce type d'interaction est généralement admis comme responsable du couplage magnétique dans les métaux de transition, par l'intermédiaire d'électrons d itinérants [6]. Cependant, comme le sous-réseau 2(c) est paramagnétique à la température ambiante, il est impossible que son couplage avec le sous-réseau 2(a)

soit de cette nature. Par contre, si un tel mécanisme est partiellement responsable du couplage entre les sous-réseaux 4(i) et 2(a), il ne doit pas être modifié de façon importante par la présence de cobalt ou de nickel ; en effet, la température de Néel ne varie pratiquement pas dans cette gamme de concentration, pas plus que les paramètres hyperfins moyens, et seul un élargissement faible des raies est observé.

La présence de l'atome T peut conduire à une perturbation de la densité de charge électronique, à cause de la différence de charge ΔZ entre l'atome T et l'atome de fer qu'il remplace. Cette perturbation a une forme oscillatoire [7] qui dépend moins fortement de la distance que l'interaction R. K. K. Y. Cependant, elle devrait conduire à une modification du champ hyperfin et du déplacement isomérique des atomes de fer 2(a) et 4(i).

L'élargissement de raie observé peut être interprété comme résultant d'une distribution de champs hyperfins, mais cette dernière serait alors de faible étendue.

La présence de cobalt et de nickel peut provoquer également une distribution d'effets quadrupolaires apparents autour des valeurs moyennes observées. Cet effet résulterait d'une structure de spin complexe où les Fe auraient une distribution de directions de spins entraînant une distribution d'angles θ et, par conséquent, d'effets quadrupolaires apparents. Cette explication serait parfaitement compatible avec l'affinement des raies observé dans l'état paramagnétique.

Si cette distribution est de faible étendue, et si elle est symétrique autour de la valeur obtenue pour FeGe pur, les paramètres moyens calculés H , δ , Δ ne varient pas avec la concentration.

La perturbation des atomes de germanium par ceux de cobalt ou de nickel pourrait expliquer la forte décroissance de T_c et la distribution des angles θ qui se produisent dans les alliages à faible teneur.

TABLEAU I

Teneur (at %)	Élément	H_I (kOe)	H_{II} (kOe)	Δ_I (mm/s)	Δ_{II} (mm/s)	Δ_{III} (mm/s)	δ_I (mm/s)	δ_{II} (mm/s)	δ_{III} (mm/s)
0	—	124,5	52	0,158	- 0,096	0,225	0,353	0,280	0,239
		$\pm 0,5$	± 1	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$
1	Co	125,4	52	0,154	- 0,100	0,216	0,353	0,281	0,235
		± 1	$\pm 0,5$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$
2	Ni	127,4	53,8	0,158	- 0,096	0,212	0,355	0,282	0,246
		± 3	± 2	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,010$	$\pm 0,010$	$\pm 0,010$	$\pm 0,010$
3	Co	125,8	52,3	0,150	- 0,098	0,213	0,353	0,282	0,238
		± 1	$\pm 0,5$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$
5	Co	123,5	52,1	0,142	- 0,100	0,209	0,353	0,285	0,237
		± 2	$\pm 0,5$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$
7	Co	125,1	52,7	0,142	- 0,104	0,211	0,352	0,284	0,237
		± 1	± 1	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$
9	Co	128,6	55,1	0,144	- 0,100	0,213	0,350	0,283	0,236
		± 3	± 3	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,010$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$	$\pm 0,005$
10	Ni	119	53,4	0,146	- 0,126	0,211	0,356	0,313	0,255
		± 3	± 3	$\pm 0,010$	$\pm 0,020$	$\pm 0,010$	$\pm 0,010$	$\pm 0,020$	$\pm 0,010$

En effet, comme nous l'avons indiqué précédemment, le couplage entre les sous-réseaux 2(a) et 2(c) résulte probablement d'une interaction de superéchange par l'intermédiaire des atomes de germanium. Cette perturbation devrait donc entraîner une diminution des intégrales de transfert et, par conséquent, une modification de la température T_c mais pas de T_N .

A 77 K, les paramètres hyperfins du site I restent également constants, alors que ceux des sites II et III varient.

La diminution, puis la constance du champ H_{II} , ainsi que l'augmentation de la valeur absolue des effets quadripolaires, résultent du fait que la température T_c décroît, puis devient inférieure à 77 K. Qualitativement, les variations avec la teneur x de H_{II} et des effets quadripolaires correspondent à celles observées, en fonction de la température, dans le monogermaniure de fer pur.

Le champ du site III, H_{III} , décroît rapidement ; il s'annule pour $x = 0,05$ de cobalt et $x = 0,03$ de nickel. Δ_{III} augmente sensiblement avec x ; par contre δ_{III} reste constant. Ces résultats sont en accord avec ceux des mesures magnétiques.

4. Conclusions. — La forme monoclinique du monogermaniure de fer a un comportement antiferromagnétique avec deux points de transition : 122 ± 3 K et 342 ± 3 K. Au-dessous de 122 K, elle est faiblement ferromagnétique, avec trois sites magnétiques qui

s'identifient aux trois sites cristallographiques 4(i), 2(a) et 2(c). La transition à 122 K correspond à une rotation des spins des atomes de fer des sous-réseaux 4(i) et 2(a). De 122 à 342 K, seuls les sites de fer 4(i) et 2(a) restent magnétiques ; comme le composé est antiferromagnétique et que les deux sites ne sont pas équivalents du point de vue cristallographique, chacun des sous-réseaux est antiferromagnétique.

Les interactions magnétiques entre les trois sous-réseaux seraient les suivantes :

— fort couplage direct, ou de type R. K. K. Y., entre les atomes de Fe 4(i) et Fe 2(a),

— interactions de superéchange beaucoup plus faibles, par l'intermédiaire des atomes de germanium, entre les atomes de Fe 2(a) et de Fe 2(c),

— interactions pratiquement nulles entre les sous-réseaux Fe 4(i)-Fe 2(c).

L'étude magnétique des alliages ternaires monocliniques au cobalt et au nickel permet de confirmer ces résultats.

La substitution est ordonnée et le soluté se place successivement sur les sites 2(c), 2(a) et 4(i). Dans les alliages à faible teneur, il semble que le cobalt et le nickel perturbent essentiellement les atomes de germanium, ce qui entraîne une diminution rapide de la température critique T_c et une distribution d'effets quadripolaires apparents responsables de l'élargissement des raies, sans modification des paramètres hyperfins.

Bibliographie

- [1] RICHARDSON, M., *Acta. Chem. Scand.* **21** (1967) 753.
 [2] WÄPPLING, R., HÄGGSTRÖM, L. et KARLSON, E., *Phys. Scripta* **2** (1970) 233.
 [3] MALAMAN, B., COURTOIS, A., PROTAS, J. et ROQUES, B., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **276B** (1973) 323.
 [4] MAX, C., Thèse de Spécialité, Nancy (1974).
 [5] MORIYA, T., *Phys. Rev.* **120** (1960) 91.
 [6] STEARNS, M. B., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 8.
 [7] FRIEDEL, J., *Nuovo Cimento* **7** (1958) 287.