

ÉTUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNÉTIQUE DE NOUVEAUX FERRITES GRENATS OXYFLUORÉS A DOUBLE SUBSTITUTION CATIONIQUE

A. MORELL, B. TANGUY, J. PORTIER ET P. HAGENMULLER

*Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C. N. R. S.,
351 cours de la Libération, 33 405-Talence (France)*

J. NICOLAS

Laboratoire Central de Recherche, Thomson-CSF, Domaine de Corbeville, 91-Orsay (France)

(Reçu le 13 mars 1973)

RÉSUMÉ

De nouveaux grenats oxyfluorés $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M_xO_{12-2x}F_{2x}$ ($M = Si, Ti, Sn$) et $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M'_xO_{12-x}F_x$ ($M' = V, Nb$) ont été préparés et étudiés. Le site occupé par chacun des ions M ou M' est déterminé par mesures d'aimantation. L'influence du remplacement de l'oxygène par le fluor sur la température de Curie est précisée par comparaison avec les phases oxygénées correspondantes.

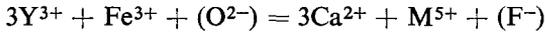
SUMMARY

New oxyfluoride garnets of formulae $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M_xO_{12-2x}F_{2x}$ ($M = Si, Ti, Sn$) and $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M'_xO_{12-x}F_x$ ($M' = V, Nb$) have been prepared and investigated. The sites occupied by the M or M' ions have been identified by magnetic measurements. The influence of the replacement of oxygen by fluorine on the Curie temperature is discussed by comparison with the corresponding oxides.

INTRODUCTION

Les ferrites grenats oxygénés découverts en 1956 par Bertaut et Forrat¹ ont fait l'objet de nombreuses études. En revanche les travaux relatifs aux ferrites grenats oxyfluorés sont peu abondants. Les plus anciens datent d'Ichinoïse et Kurihara^{2,3} qui ont préparé et étudié les phases $Y_{3-x}Ca_xFe_5O_{12-x}F_x$ et $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = V, Sb$). Quelques années plus tard Francillon, Loriers et Villiers⁴ ont étudié les grenats $Ln_{3-x}Ca_xFe_5O_{12-x}F_x$ ($Ln = Sm, Gd, Dy, Er, Yb$). Dans ces ferrites la diminution de charge cationique due au rempla-

cement de l'oxygène par le fluor est compensée soit par la substitution du calcium à la terre rare, soit par la substitution couplée :



dans deux types de sites cationiques différents. Récemment les grenats $Y_3Fe_5O_{12-x}F_x$ et $Gd_3Fe_5O_{12-x}F_x$ d'une part^{5,6}, $Y_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Mn, Ni, Cu, Zn$) et $Gd_3Fe_{5-x}M_xO_{12-x}F_x$ ($M = Mn, Co, Cu, Zn$) d'autre part⁷ ont été préparés et étudiés au laboratoire. Dans ces grenats, la compensation de charge est assurée par le remplacement du fer trivalent par des ions divalents.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la préparation et l'étude de grenats oxyfluorés dans lesquels l'yttrium et le fer sont remplacés simultanément par des ions divalents et tétravalents ou pentavalents.

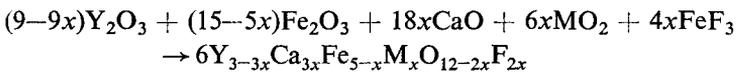
Lorsqu'aux ions Y^{3+} et Fe^{3+} se substituent respectivement des ions divalents et tétravalents, la formule générale des composés peut s'écrire $Y_{3-(x+y)}Ca_{x+y}Fe_{5-x}M_xO_{12-y}F_y$, où x et y ne peuvent prendre que des valeurs telles que $x + y \leq 3$, y étant non nul. Nous avons choisi dans ce travail d'étudier les grenats oxyfluorés pour lesquels $y/x = 2$: $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M_xO_{12-2x}F_{2x}$, M étant le silicium, le titane ou l'étain.

Le choix d'un rapport $y/x = 2$ permet d'introduire simultanément des ions diamagnétiques M^{4+} en quantités suffisamment faibles pour ne pas trop perturber les interactions magnétiques, et des ions F^{-} en nombre suffisant, pour que puisse être étudiée leur influence sur la température d'ordre magnétique.

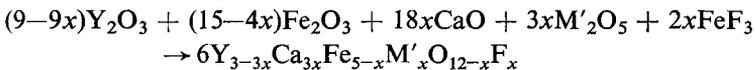
Lorsque les ions Y^{3+} et Fe^{3+} sont remplacés respectivement par des ions divalents Ca^{2+} et pentavalents et si, comme précédemment, le nombre d'ions Y^{3+} substitués est trois fois plus élevé que celui des ions Fe^{3+} , la formule générale des grenats oxyfluorés étudiés devient: $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M'_xO_{12-x}F_x$. L'élément choisi M' est le vanadium ou le niobium.

MODE D'OBTENTION

Les réactions de préparation étaient les suivantes:



($M = Si, Ti$ ou Sn)



($M' = V$ ou Nb)

L'oxyde Y_2O_3 utilisé titre 99,99%; Fe_2O_3 , MO_2 et M'_2O_5 sont des produits commerciaux titrant 99,9%. L'oxyde CaO est préparé par dégradation thermique du carbonate $CaCO_3$. Le fluorure ferrique est obtenu par action à 200° pendant

24 h du gaz fluorhydrique sur le chlorure ferrique anhydre fraîchement sublimé sous vide; il titre 99,5% en FeF_3 .

Les mélanges sont préparés par broyage sous atmosphère anhydre des oxydes et du fluorure en proportions stoechiométriques. Ils sont alors placés dans des tubes de platine et dégazés sous vide à 200° environ. Ces tubes sont scellés sous atmosphère d'argon. Chaque échantillon subit trois traitements thermiques:

(i) Un préchauffage à 700° pendant 15 h.

(ii) Une chauffe de 15 h à 1200° suivie d'une trempe à l'air. Cette opération est répétée jusqu'à obtention d'une phase unique, le produit de réaction étant longuement broyé entre chaque traitement thermique.

(iii) Un recuit de 1000° pendant 15 h suivi d'un refroidissement de 100° h^{-1} jusqu'à 600°. L'échantillon est maintenu à cette température pendant 24 h puis trempé à l'air. Ce traitement a pour but de stabiliser les ions dans leurs sites préférentiels.

Les tubes de platine sont pesés avant et après chaque traitement thermique, de façon à vérifier que le fluorure ne s'est pas hydrolysé ni volatilisé après une éventuelle déchirure du tube.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Elle a été réalisée par diffraction X sur poudre à l'aide d'une chambre photographique Debye-Scherrer de 360 mm de circonférence. Le rayonnement utilisé est la raie $K\alpha$ du fer.

Les spectres obtenus caractérisent une phase unique de structure grenat pour les valeurs de x indiquées au Tableau 1 dans le cas des phases $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-2x}\text{F}_{2x}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn}$), au Tableau 2 dans celui des phases $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}'_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{M}' = \text{V}, \text{Nb}$). Les limites de composition sont confirmées par la variation du paramètre en fonction de la composition (Figs. 1 et 2).

TABLEAU 1

DOMAINES D'EXISTENCE DES PHASES $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-2x}\text{F}_{2x}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn}$)

M	$\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-2x}\text{F}_{2x}$
Si	$0 \leq x \leq 0,50$
Ti	$0 \leq x \leq 0,30$
Sn	$0 \leq x \leq 0,40$

TABLEAU 2

DOMAINES D'EXISTENCE DES PHASES $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}'_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{M}' = \text{V}, \text{Nb}$)

M'	$\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}'_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$
V	$0 \leq x \leq 0,50$
Nb	$0 \leq x \leq 0,30$

Le paramètre des phases dans lesquelles les ions Fe^{3+} sont remplacés par Ti^{4+} , Sn^{4+} , V^{5+} ou Nb^{5+} augmente avec x . En revanche lorsque M est le silicium, le paramètre de la phase oxyfluorée diminue lorsque x croît. Ce résultat n'est pas surprenant, la taille de l'ion Si^{4+} étant nettement inférieure à celle des quatre autres ions considérés.

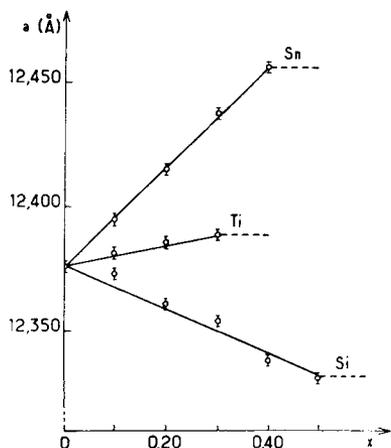


Fig. 1. Variation du paramètre des phases $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-2x}\text{F}_{2x}$ ($M = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn}$).

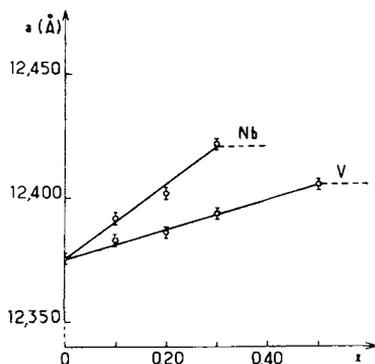


Fig. 2. Variation du paramètre des phases $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}'_x\text{O}_{12-2x}\text{F}_{2x}$ ($M' = \text{V}, \text{Nb}$).

ÉTUDE MAGNÉTIQUE

L'étude magnétique des grenats oxyfluorés obtenus a été réalisée entre 4,2 et 600°K pour des champs variant de 0–21000 Oe environ à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner.

Les Figures 3, 4 et 5 représentent la variation thermique de l'aimantation spontanée σ_s des grenats $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-2x}\text{F}_{2x}$ ($M = \text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn}$) pour quelques valeurs de x et les Figures 6 et 7 celle des composés $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}'_x\text{O}_{12-2x}\text{F}_{2x}$ ($M' = \text{V}, \text{Nb}$).

L'aimantation spontanée extrapolée à 0°K donne l'aimantation à saturation absolue σ_0 . Les valeurs obtenues permettent de connaître la répartition des ions M ou M' dans les sites tétraédriques ou octaédriques de la structure grenat. Sous l'effet d'une interaction fortement négative entre les ions en sites (a) et (d) les moments correspondants ont tendance en effet à s'ordonner antiparallèlement. Les ions Y^{3+} , Ca^{2+} , M^{4+} et M'^{5+} étant diamagnétiques et le moment à saturation absolue de Fe^{3+} étant égal à $5\mu_B$, la valeur de σ_0 s'exprime par les relations $\sigma_0 = 5(1-x)\mu_B$ si les ions M ou M' occupent les sites (d) et $\sigma_0 = 5(1+x)\mu_B$ s'ils se placent au contraire dans les sites (a).

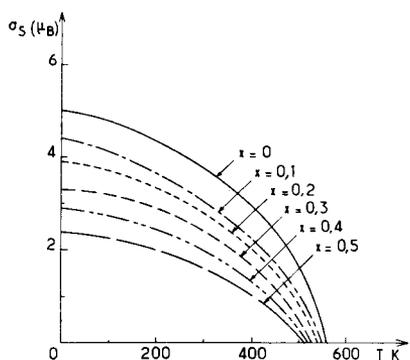


Fig. 3. Variation thermique de l'aimantation spontanée de la phase $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}Si_xO_{12-2x}F_{2x}$.

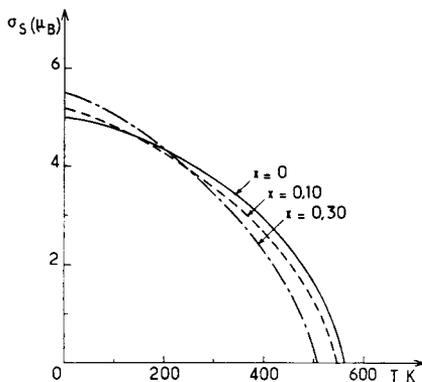


Fig. 4. Variation thermique de l'aimantation spontanée de la phase $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}Ti_xO_{12-2x}F_{2x}$.

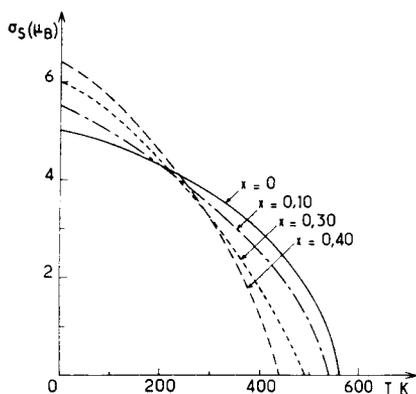


Fig. 5. Variation thermique de l'aimantation spontanée de la phase $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}Sn_xO_{12-2x}F_{2x}$.

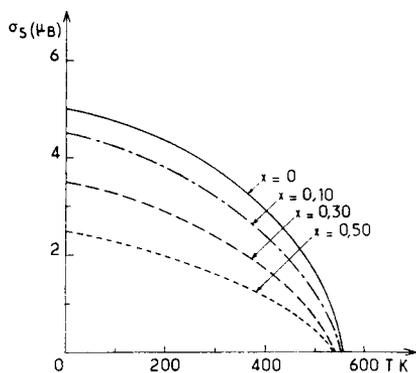


Fig. 6. Variation thermique de l'aimantation spontanée de la phase $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}V_xO_{12-x}F_x$.

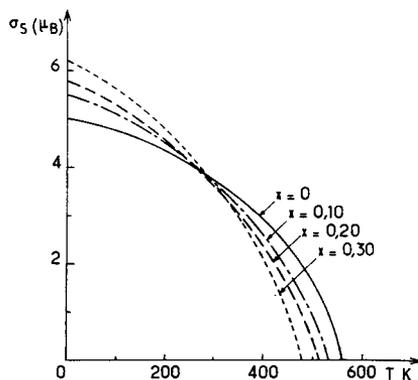


Fig. 7. Variation thermique de l'aimantation spontanée de la phase $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}Nb_xO_{12-x}F_x$.

Cette interprétation se déduit de celle proposée par Neel pour les ferrites oxygénés⁸. Les Figures 8 et 9 représentent la variation théorique de σ_0 en fonction de la composition pour ces deux hypothèses ainsi que les résultats expérimentaux.

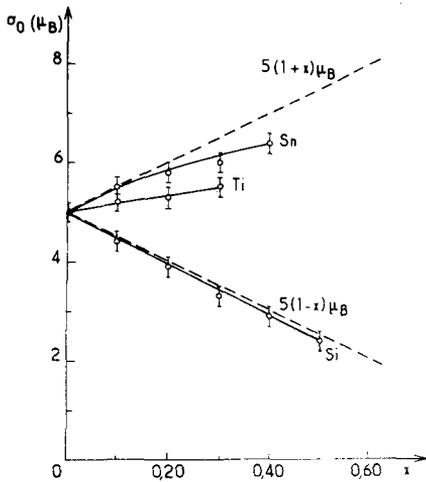


Fig. 8. Variation de l'aimantation à saturation absolue σ_0 des phases $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M_xO_{12-2x}F_{2x}$ ($M = Si, Ti, Sn$).

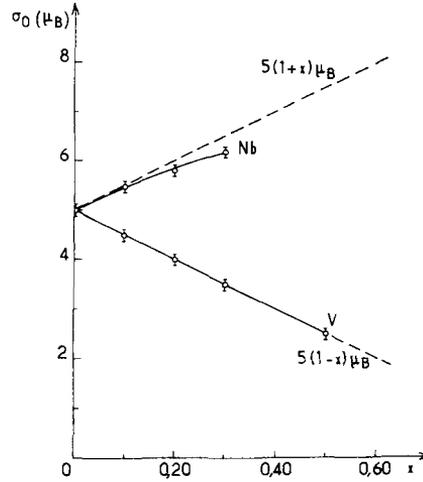


Fig. 9. Variation de l'aimantation à saturation absolue σ_0 des phases $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M'_xO_{12-2x}F_{2x}$ ($M' = V, Nb$).

Dans le cas du grenat $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}Si_xO_{12-2x}F_{2x}$ (Fig. 8) le silicium occupe sans ambiguïté les sites tétraédriques de la structure grenat. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Geller *et al.*⁹ pour la phase $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Si_xO_{12}$.

Si on considère la phase $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}Ti_xO_{12-2x}F_{2x}$ (Fig. 8) on note que la pente de la droite obtenue est inférieure à celle de la droite théorique. Malgré des recuits prolongés nous n'avons pu obtenir pour ces grenats des valeurs de σ_0 plus élevées pour les diverses valeurs de x envisagées. Il semble donc que les ions Ti^{4+} se répartissent entre les sites (a) et (d), mais ils occupent préférentiellement les sites octaédriques. Cette remarque avait déjà été faite lors d'une étude de $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}Ti_xO_{12}$ par Nicolas¹⁰, qui confirmait d'ailleurs le résultat obtenu par Geller¹¹.

Pour la phase $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}Sn_xO_{12-2x}F_{2x}$ (Fig. 8) la pente à l'origine de la variation de σ_0 avec x est confondue avec celle de la droite théorique correspondant à la localisation des ions Sn^{4+} dans les sites octaédriques. Pour x supérieur à 0,15, le moment s'écarte de la droite théorique. Cet effet peut être dû à l'apparition de quelques ions Sn^{4+} dans les sites (d), il peut également résulter d'une diminution du nombre des interactions magnétiques due à la dilution par des ions non magnétiques.

Pour les grenats oxyfluorés $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M'_xO_{12-2x}F_{2x}$ ($M' = V, Nb$) on note que d'une part les ions V^{5+} occupent tous les sites (d), d'autre part les ions

Nb^{5+} se placent dans les sites (a). L'écart aux valeurs théoriques observé dans ce dernier cas pour les valeurs de x supérieures à 0,10 peut s'expliquer, comme pour l'ion Sn^{4+} , soit par la présence de quelques ions Nb^{5+} en sites (d) soit par la diminution du nombre des interactions magnétiques (a)-(d).

Il semble, si on retient cette dernière hypothèse, que les substitutions en sites octaédriques entraînent un affaiblissement beaucoup plus sensible du champ moléculaire que les substitutions en sites tétraédriques. Ce résultat serait alors lié, au moins en partie, au fait que les sites (a) sont moins nombreux que les sites (d).

L'évolution de la température de Curie θ_f en fonction de la composition est représentée à la Figure 10. On note que dans tous les cas θ_f diminue lorsque x croît. Une telle évolution a déjà été observée pour les grenats $\text{Ln}_3\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x^{2+}\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{Ln} = \text{Y}$ ou Gd ; $\text{M} =$ élément 3d)⁵⁻⁷. Elle est due essentiellement à la diminution du nombre d'électrons célibataires dans les sites (a) ou (d) ($S = 5/2$ pour Fe^{3+} ; $S = 0$ pour M^{4+} et M'^{5+}). De plus, le fluor plus électronégatif que l'oxygène est moins favorable au couplage par superéchange. Une diminution de la température de Curie avait d'ailleurs été observée par Ichinose et Kurihara pour les phases $\text{Y}_{3-x}\text{CaF}_x\text{e}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ qui ne comportait que du fer trivalent².

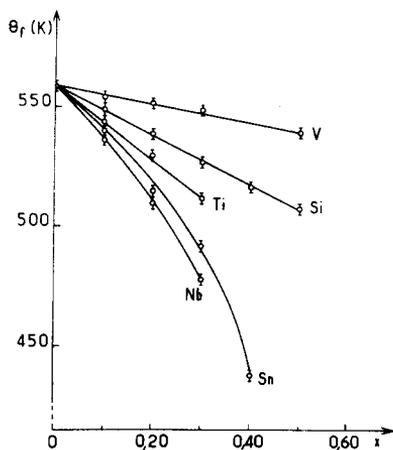


Fig. 10. Variation de la température de Curie des phases $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-x}\text{F}_{2x}$ ($\text{M} = \text{Si}$, Ti , Sn) et $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}'_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{M}' = \text{V}$, Nb).

Sur la Figure 11 nous avons représenté la variation avec x des températures de Curie des phases $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12-2x}\text{F}_{2x}$ ($\text{M} = \text{Si}$, Sn) et $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Si}$, Sn). Lorsque le taux de substitution de l'oxygène par le fluor est suffisamment significatif, la température de Curie θ_f du grenat oxyfluoré devient inférieure à celle du grenat oxygéné. De même, la Figure 12 représente les valeurs de θ_f pour les phases $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}'_x\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{M}' = \text{V}$, Nb) et $\text{Y}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{5-x}\text{M}'_x\text{O}_{12}$ ($\text{M}' = \text{V}$, Nb). Dans les deux cas on constate à nouveau que, pour

une même valeur de x , la température de Curie du composé oxyfluoré est inférieure à celle du grenat oxygéné. Ces résultats confirment que le remplacement de l'oxygène par le fluor affaiblit les interactions magnétiques.

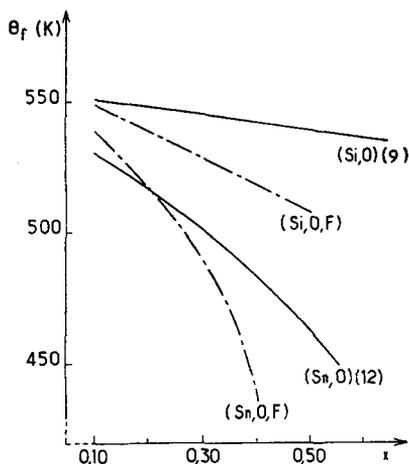


Fig. 11. Comparaison des températures de Curie des grenats oxygénés $Y_{3-x}Ca_xFe_{5-x}M_xO_{12}$ ($M = Si, Sn$) et oxyfluorés $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M_xO_{12-2x}F_{2x}$ ($M = Si, Sn$).

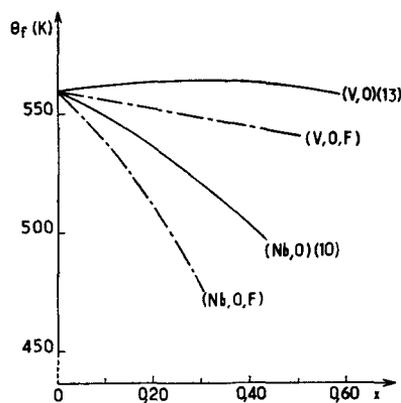


Fig. 12. Comparaison des températures de Curie des grenats oxygénés $Y_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}M'_xO_{12}$ ($M' = V, Nb$) et oxyfluorés $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}M'_xO_{12-x}F_x$ ($M' = V, Nb$).

Le Tableau 3 permet de comparer nos résultats pour les phases $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}V_xO_{12-x}F_x$ à ceux obtenus précédemment par Ichinose par simple chauffe à l'air des mélanges réactionnels³. On note que les limites de substitution sont les mêmes, ainsi que les valeurs de l'aimantation à saturation absolue. Cependant pour x supérieur à 0,10 les températures de Curie que nous obtenons sont inférieures à celles observées par Ichinose. Ce résultat peut s'expliquer par un départ de fluor résultant d'une hydrolyse difficilement évitable dans les conditions de préparation retenues par cet auteur.

TABLEAU 3

COMPARAISON DE NOS RÉSULTATS À CEUX OBTENUS PAR ICHINOSE POUR LE GRENAT $Y_{3-3x}Ca_{3x}Fe_{5-x}V_xO_{12-x}F_x$

x	σ_0 (μ_B)		θ_f (°K)	
	Ichinose	ce travail	Ichinose	ce travail
0	4,99	5,0	550 (2)	559
0,10		4,5	554	554
0,20	4,03	4,0	556	552
0,30	3,52	3,5	552	549
0,50	2,5	2,5	542	540

REMERCIEMENTS

Nous remercions la D.R.M.E. pour l'aide matérielle à ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. BERTAUT ET F. FORRAT, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 242 (1956) 382.
- 2 N. ICHINOSE ET K. KURIHARA, *J. Phys. Soc. Japan*, 20 (1965) 1530.
- 3 N. ICHINOSE, *Jap. J. Appl. Phys.*, 5 (1966) 461.
- 4 M. FRANCILLON, J. LORIERIS ET G. VILLERS, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 266 (1968) 1372.
- 5 J. PORTIER, B. TANGUY, A. MORELL, R. PAUTHENET, R. OLAZCUAGA ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci. Paris*, 270 (1970) 821.
- 6 B. TANGUY, J. PORTIER, A. MORELL, R. OLAZCUAGA, M. FRANCILLON, R. PAUTHENET ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.*, 6 (1971) 63.
- 7 A. MORELL, B. TANGUY, F. MENIL ET J. PORTIER, *J. Solid State Chem.*, en cours de parution.
- 8 L. NEEL, *Ann. Phys.*, 3 (1948) 137.
- 9 S. GELLER, H. J. WILLIAMS, G. P. ESPINOZA ET R. C. SHERWOOD, *Bell System Tech. J.*, 43 (1964) 565.
- 10 J. NICOLAS, communication privée.
- 11 S. GELLER, *J. Appl. Phys. Suppl.*, 31 (1960) 30.
- 12 K. P. BIELOV ET I. C. LIUBOUTINE, *J. Phys. Exp. Théor. (U.R.S.S.)*, 49 (1965) 3.
- 13 S. GELLER, G. P. ESPINOZA, H. J. WILLIAMS, R. C. SHERWOOD ET E. A. NESBITT, *J. Appl. Phys.*, 35 (1964) 570.