

Desordre atomique, magnétique et électronique dans les ferrites $Zn_{1-x}Ge_xFe_2O_4$ ($x = 0,25 - 0,5 - 0,75$)

A. RAMDANI, R. GERARDIN, ET C. GLEITZER*

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS N° 158,
Université de NANCY I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex,
France*

G. GAVOILLE

Laboratoire d'Automatique, Université de Nancy I, France

J. HUBSCH

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, Université de Nancy I, France

ET A. K. CHEETHAM

Chemical Crystallography Laboratory, Oxford University

Received August 26, 1985, in revised form January 20, 1986

Etant donné l'intérêt de la magnétite, il est tentant que chercher à moduler la concentration électronique de son sous-réseau octaédrique par la valeur de x dans $Zn_{1-x}Ge_xFe_2O_4$, à condition que Zn et Ge restent localisés sur le sous-réseau tétraédrique. Or précisément Gerard et Grandjean ont conclu dans ce sens par effet Mössbauer, et admis un double échange généralisé sur le site octaédrique. Mais Miyahara et Sai avaient déduit des intensités diffractées aux rayons X l'existence de fer tétraédrique. Nous avons donc repris cette question avec une plus large gamme de techniques. L'étude des intensités diffractées par les rayons X permet d'évaluer τ dans $M_{1-x}Fe_x[M,Fe_{2-x}]O_4$ où $M = Zn, Ge$; on trouve $\tau = 0,30 - 0,30$ et $0,08$ pour $x = 0,25 - 0,5 - 0,75$ respectivement. Les mesures magnétiques manifestent un important désordre: l'aimantation, très inférieure à celle prévue par un double échange de fer purement octaédrique, décroît très lentement dans la gamme des températures, et dépend du champ appliqué; la saturation est difficile à atteindre, on note un fort champ coercitif et un trainage magnétique. L'effet Mössbauer n'interdit pas un signal tétraédrique limité mais non négligeable; il montre une mise en ordre progressive au refroidissement. La conductivité électrique, beaucoup plus activée que dans la magnétite, est typique de petits polarons avec localisation d'Anderson; il n'y a pas de mise en ordre électronique, du type Verwey, au-dessous de 110 K pour $x = 0,5$. Toutes ces données plaident en faveur de l'occupation par le fer d'une fraction non négligeable des sites tétraédriques.

Given the interest in magnetite, it is tempting to try modulating the electron concentration of its octahedral subarray through the x value in $Zn_{1-x}Ge_xFe_2O_4$, providing that Zn and Ge remain localized on the tetrahedral sites. This is what Gerard and Grandjean concluded from the Mössbauer effect measurements; they claim that double exchange is generalized over the octahedral sites. But Miyahara and Sai have deduced from X-ray diffraction that some iron is on the tetrahedral site. We have

* A qui adresser la correspondance.

therefore reexamined this question with a larger span of techniques. X-Ray diffraction measurements allow an evaluation of τ in $M_{1-x}Fe_x[M_xFe_{2-x}]O_4$, with $M = Zn, Ge$: $\tau = 0.30 - 0.30$ and 0.08 for $x = 0.25 - 0.5 - 0.75$, respectively. Magnetic measurements reveal an important disorder: the magnetization, much lower than expected from an octahedral double exchange, decreases very slowly in the temperature range 100–600 K, and depends on the applied field; saturation is difficult to reach; a high coercitive field and after-effect are recorded. The Mössbauer measurements do not preclude a small tetrahedral signal. They also display a progressive ordering of Fe during cooling. The electrical conductivity, much more activated than in magnetite, is typical of small polarons with Anderson localization; there is no electron ordering, Verwey type, below 110 K. All the data are consistent with the occupation of a fraction of tetrahedral sites by iron. © 1986 Academic Press, Inc.

1. Introduction

La magnétite présente des propriétés remarquables qui, dans une large mesure, sont liées à sa population de valence mixte Fe_B^{2+}/Fe_B^{3+} sur le sous-réseau octaédrique. Il serait donc intéressant de faire varier à volonté le rapport Fe_B^{2+}/Fe_B^{3+} pour moduler la concentration en électrons mobiles.

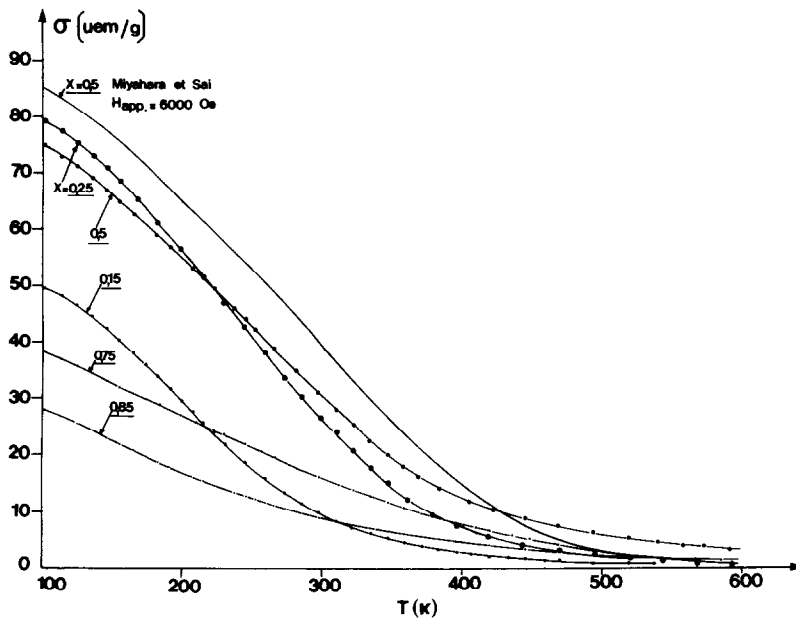
L'idée la plus simple est sans doute de synthétiser $M_{1-x}N_x^{4+}[Fe_2]O_4$ et de jouer sur le rapport M/N pour moduler le degré d'oxydation du fer. Pour M , le zinc est le meilleur candidat vu sa forte affinité pour les sites tétraédriques; par contre pour N on doit renoncer au silicium, car il se produit Zn_2SiO_4 , comme nous avons pu le constater, et nous avons donc fait appel à Ge qui dans $GeFe_2O_4$ se cantonne sur les sites A (1). Néanmoins, si Fe^{2+} l'emporte sur Ge^{4+} dans la compétition pour les sites B la compétition est plus ouverte entre Ge^{4+} dans la compétition pour les sites B la compétition est plus ouverte entre Ge^{4+} et Fe^{3+} à cause la covalence non négligeable de celui-ci qui le stabilise en A, d'autant plus qu'il ne reçoit en B aucune contribution du champ cristallin.

Cette compétition entre Fe^{3+} et Ge^{4+} est d'autant plus intéressante à étudier qu'elle a fait l'objet de 2 publications contradictoires. Nous reprenons donc ce problème, avec un plus large éventail de méthodes expérimentales que nos prédécesseurs.

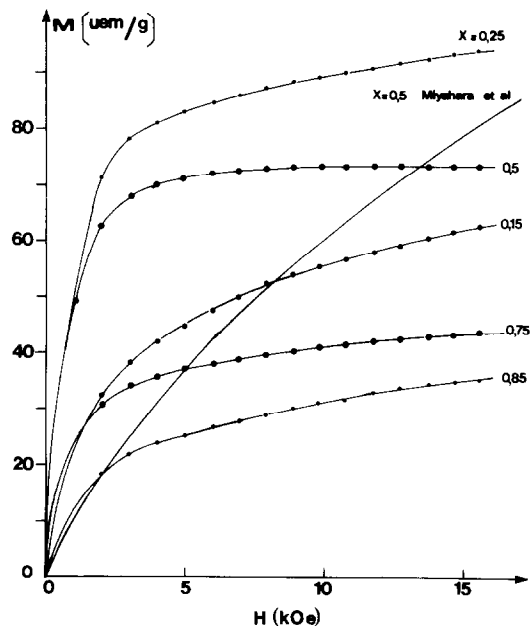
Miyahara et Sai (2) ont étudié les phases $Ge_xZn_{1-x}Fe_2O_4$ pour différentes valeurs de

x sur des échantillons préparés à 1000°C et refroidis lentement. Leurs mesures magnétiques, de 77 à 500 K (sous 6 kOe), et de 4 à 500 K pour $x = 0,5$ montrent que l'aimantation augmente quand T diminue sans atteindre un palier (Fig. 1); l'influence du champ (Fig. 2) montre que pour $x = 0,5$ la saturation n'est pas atteinte pour $H = 14$ kOe à 77 K. Par diffraction des rayons X ils déterminent l'évolution du paramètre de maille a (Fig. 3) et constatent un écart sensible à la loi de Vegard. Des intensités diffractées, ils déduisent la distribution pour $x = 0,5$ et concluent en faveur de $Ge_{0,5}^{4+}Zn_{0,2}^{2+}Fe_{0,3}^{3+}[Zn_{0,3}^{2+}Fe_{1,0}^{2+}Fe_{0,7}^{3+}]O_4$ avec $R = 0,05$ et $u = 0,381$. Plus généralement ils déduisent la distribution en admettant que l'aimantation est sensiblement proportionnelle au nombre d'ions magnétiques en A, en se référant à Guillaud (3) et Ishikawa (4), mais ceci est correct uniquement si tous les ions participent à l'ordre et si celui-ci est ferrimagnétique colinéaire.

Grandjean et Gerard (5) préparent à 950°C trois compositions, pour $x = 0,25 - 0,5$ et $0,75$, qu'ils étudient par spectrométrie Mössbauer de 79 à 623 K. En aucun cas ils ne détectent de fer en site tétraédrique. Ils attribuent donc le ferromagnétisme au double échange. Leurs températures de Curie sont beaucoup plus faibles que celles de Miyahara et Sai: 200 K contre environ 400 K pour $x = 0,25$ et 250 K contre 450 K pour $x = 0,5$; ils attribuent ces différences au champ externe appliqué par Miyahara et Sai. Il est également intéressant de noter


 FIG. 1. Aimantation en fonction de la température pour $Zn_{1-x}Ge_xFe_2O_4$ non trempé $H_{app.} = 6884$ Oe.

que lorsque la température augmente largement au-dessus de l'ambiante, le signal relatif à Fe^{3+} augmente au détriment de ceux relatifs à Fe^{2+} et au fer de valence mixte. Ce phénomène est attribué au transfert des électrons mobiles dans une bande de conduction. De plus dans tous les cas, même à 600 K, le signal relatif au fer de valence mixte, dont l'intensité n'est pas donnée, ne représente qu'une fraction du spectre, et son déplacement chimique, de l'ordre de 1 mm/s pour $x = 0,5$ paraît très élevé, plutôt typique de Fe^{2+} . Dans une publication ultérieure (6), Grandjean et Gerard interprètent le magnétisme observé par le double échange de Zener, mais ils calculent ainsi un moment de $4,5 \mu B$ par atome de fer, pour $x = 0,5$, alors qu'il est de $4,2 \mu B$ par mole et non par atome de fer dans la publication japonaise. Ils admettent aussi pour $x = 0,25$ et $0,75$ un couplage antiparallèle du fer non apparié, alors que cette interaction est beaucoup trop faible pour subsister jusqu'à 300 K, comme l'indiquent les températures de Néel de $ZnFe_2O_4$ et $GeFe_2O_4$.


 FIG. 2. Variation de l'aimantation en fonction du champ à $T = 100$ K pour $Zn_{1-x}Ge_xFe_2O_4$ non trempé.

Rappelons en effet qu'en l'absence de moment magnétique localisé en A, ces 2 ferrites sont antiferromagnétiques par suite d'interactions Fe_B/Fe_B qui sont négatives comme prévu mais faibles si bien que les températures de Néel sont respectivement de 10,6 (7) et 11,2 K (8).

2. Préparation, analyse et méthodes d'étude

On procède par chauffage sous vide à 950°C pendant 12 heures, en ampoules de silice, de mélanges $(1 - x)ZnO$, $xGeO_2$, $\frac{2}{3}xFe$, $\left(1 - \frac{x}{3}\right)Fe_2O_3$, avec x variable ($x = 0 - 0,15 - 0,25 - 0,5 - 0,75 - 1$), dans un creuset en alumine. Nous avons synthétisé 2 séries du produits: trempés ou refroidis à 25°C/h.

Le caractère monphasé est vérifié par diffraction X ($CoK\alpha$, montage Seeman-Bohlin). Le paramètre de maille est mesuré par extrapolation en fonction de $\cos^2 \theta$. Les intensités diffractées sont déterminées à l'aide d'un diffractomètre à compteur proportionnel fonctionnant avec une radiation strictement monochromatique $CoK\alpha_1$ ($K\alpha_2$ est filtré); les orientations préférentielles, d'ailleurs généralement faibles en système cubique, sont minimisées par l'emploi d'un porte-échantillon horizontal dans un goniomètre $\theta, -\theta$, qui permet d'éviter d'avoir à comprimer l'échantillon.

L'homogénéité des solutions solides obtenues a été testée à la microsonde électronique, les cristallites faisant plusieurs microns ce qui permet une analyse élémentaire sur des plages de l'ordre du micron carré. Vingt-trois mesures ont donné les valeurs moyennes et les incertitudes suivantes:

Fe: $28,2 \pm 0,40$ (cal. 28,6) pour $Zn_{0,5}$
 Zn: $6,89 \pm 0,15$ (cal. 7,15) $Ge_{0,5}Fe_2O_4$
 Ge: $6,79 \pm 0,20$ (cal. 7,15)

On a estimé la précision à partir du nombre

de coups et du temps de comptage pour un critère de confiance de 99%.

La diffraction des neutrons a été réalisée à l'Institut Laue-Langevin (Grenoble) sur le diffractomètre D1B avec $\lambda = 1,909 \text{ \AA}$, à 5 K.

Le spectromètre Mössbauer utilisé est à accélération constante. Les spectres, enregistrés sur 1024 canaux, sont repliés par calcul selon la méthode des moindres carrés. La source est du cobalt 57 dans une matrice de palladium, d'activité 25 mCi. Le spectromètre est couplé, soit à un cryostat à bain pour la réalisation des spectres basse-température, soit à un four mis sous hélium sec pour les spectres haute-température.

Le paramètre de distribution cationique τ , dans $M_{1-\tau}Fe_{\tau}[M_{\tau}Fe_{2-\tau}]O_4$ ($M = Zn^{2+}$, Ge^{4+}) est déterminé à partir des intensités diffractées par la poudre, selon la méthode de Hasting et Corliss (17). En construisant les diagrammes $u = f(\tau)$ pour les cinq rapports d'intensité des raies: $I(400)/I(440)$, $I(422)/I(400)$, $I(220)/I(400)$ et $I(511,333)/I(533)$ on détermine la valeur moyenne de τ et de u ainsi que leur marge d'incertitude.

Contrairement à Miyahara et Sai, nous ne prétendons pas pouvoir distinguer Zn^{2+} de Ge^{4+} . En revanche, nous utilisons le rayonnement $CoK\alpha$ de préférence à $FeK\alpha$ car cette longueur d'onde, proche de la discontinuité K du fer, entraîne une dispersion anormale qui exalte la différence de diffusion entre le fer et les autres atomes—cette propriété a été mise à profit par Bertaut (9) dans l'étude du taux d'inversion de divers ferrites spinelles.

Nous préférons cette méthode à un affinement portant sur toutes les raies car, pour la structure spinelle, faire intervenir les raies d'intensité peu sensibles à τ augmente inutilement la marge d'erreur.

Les intensités ont été systématiquement calculées pour des valeurs de τ comprises entre 0 et 1, et de u entre 0,375 et 0,395. La correction de dispersion anormale a été

TABLEAU I

x	a (Å)
0	8,441
0,15	8,425
0,25	8,421
0,5	8,414
0,75	8,408
1	8,407

réalisée avec les valeurs calculées par Cooper (19):

$$\text{Fe: } \Delta f = -3,5 + 0,5i$$

$$\text{Zn: } \Delta f = -1,25 + 0,3i$$

$$\text{Ge: } \Delta f = -1,00 + 1,1i$$

Pour le facteur Debye-Waller, nous avons choisi arbitrairement et respectivement les valeurs 0,5 et 1 Å² pour les ions métalliques et l'oxygène.

3. Diffraction des rayons X

Le Tableau I et la Fig. 3 donnent l'évolution du paramètre de maille en fonction de x , comparée à celle de Miyahara *et al.* Nos points expérimentaux sont moins nombreux et confirment donc l'allure générale de la variation indiquée par ces auteurs mais pas les petites anomalies rapportées dans la région $x = 0,8$. Le point essentiel à retenir est l'écart à la loi de Végard qui est hors de doute et traduit bien un réarrangement: si Zn et Ge se cantonnaient sur les sites A (tétraédriques) du spinelle AB_2O_4 , la variation serait proche de la linéarité puisque dans $ZnFe_2O_4$ et $GeFe_2O_4$ il est bien connu que Zn et Ge peuplent exclusivement les sites A.

Les mesures d'intensité conduisent aux valeurs numériques indiquées dans le Tableau II. Elles sont cohérentes dans la mesure où le taux d'inversion diminue quand x augmente, montrant que Fe^{2+} l'emporte sur Ge^{4+} dans la compétition pour le site octaé-

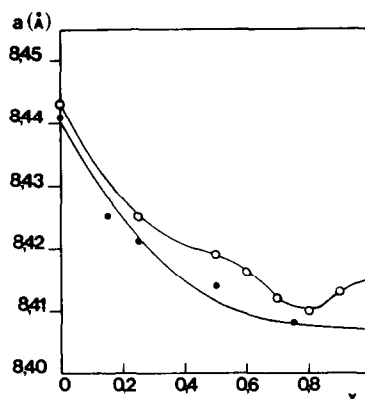


FIG. 3. Variation du paramètre de maille en fonction de x pour $Zn_{1-x}Ge_xFe_2O_4$. (○) Miyahara *et al.*, (●) présente étude.

drique comme dans $GeFe_2O_4$. Par voie de conséquence on vérifie que le volume du site tétraédrique, lié à la valeur du paramètre u , diminue quand ce site reçoit une fraction croissante de Ge^{4+} qui est l'ion le plus petit. Ces résultats sont également comparables à ceux de Durif-Varambon *et al.* (13) dans $Ge_xFe_{3-x}O_4$. Enfin pour $x = 0,5$, nous retrouvons le taux d'inversion donné par Miyahara et Sai, avec de plus pratiquement la même valeur de u ; néanmoins ces auteurs admettent que c'est Zn^{2+} uniquement qui passe en B, ce qui paraît douteux.

4. Diffraction des neutrons

La Fig. 4 donne le début du diagramme de diffraction, cette échelle permettant d'apprécier l'élargissement de la base du pic (111). Cet aspect est caractéristique d'un désordre magnétique, sur lequel nous reviendrons à propos des mesures magnétiques.

Ce phénomène entraîne une difficulté dans l'utilisation des données neutroniques pour l'affinement selon un modèle. Il ne concerne d'ailleurs pas uniquement la première raie car on note également une anom-

TABLEAU II

<i>hkl</i>	<i>x</i> = 0,25		<i>x</i> = 0,5		<i>x</i> = 0,75	
	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{cal}	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{cal}	<i>I</i> _{obs}	<i>I</i> _{cal}
111	45	47,7	44	42,0	12	3,2
220	365	357,8	356	353,4	371	382,5
311	1000	1000,0	1000	1000,0	1000	1000,0
220	41	37,6	54	37,7	32	25,0
400	168	163,4	169	162,4	131	124,6
331	0	0,1	0	0,0	0	0,2
422	119	120,7	141	121,5	151	141,4
511 } 333 }	350	322,0	366	318,8	313	292,7
440	444	402,0	410	403,8	401	391,3
531	5	1,8	8	1,5	0	0,4
442	0	0,1	0	0,0	0	0,0
620	49	46,7	60	47,6	66	58,3
533	98	91,4	110	92,4	106	93,4
622	32	27,5	41	27,8	20	18,8
444	23	17,2	26	17,4	15	11,5
551	5	1,8	5	1,4	0	0,2
711	0	0,1	31	0,1	0	0,4
642	75	67,5	95	67,8	102	79,8
553 } 731 }	210	181,8	260	185,5	245	198,6
800	91	73,9	102	75,3	86	74,6
<i>R</i> ^a	0,053		0,098		0,060	
<i>τ</i>	0,30 ± 0,06		0,30 ± 0,05		0,08 ± 0,05	
<i>u</i>	0,383 ± 0,003		0,382 ± 0,003		0,376 ± 0,002	

$$^a R = \frac{\sum |I - I_{\text{obs}}|}{\sum I_{\text{obs}}}$$

alie dans l'évolution des largeurs de raie avec l'angle de diffraction: par exemple la raie (111) est sensiblement 2 fois plus large que la raie (531), mais la raie (220) est également trop large par rapport à cette dernière.

Il semble donc prudent de ne retenir de ce diffractogramme que 2 points:

—la maille magnétique se confond avec la maille nucléaire;

—la forme du fond continu sous le pic (111) et l'évolution des largeurs de raies avec θ indiquent un désordre magnétique partiel.

A titre indicatif, on peut aussi mentionner qu'un affinement portant principale-

ment sur les raies pas trop proches de l'origine conduit aux résultats suivants:

$$a = 8,402 \text{ \AA}; \quad u = 0,383; \quad R_{\text{nucl.}} = 0,041; \\ B_M = 0,29 \text{ \AA}^2; \quad B_0 = 0,105 \text{ \AA}^2.$$

5. Spectrométrie Mössbauer

De l'ambiante à 700 K

Par ailleurs, l'évolution de l'aimantation, sous 6000 Oe, en fonction de la température (Fig. 1), indique que des corrélations

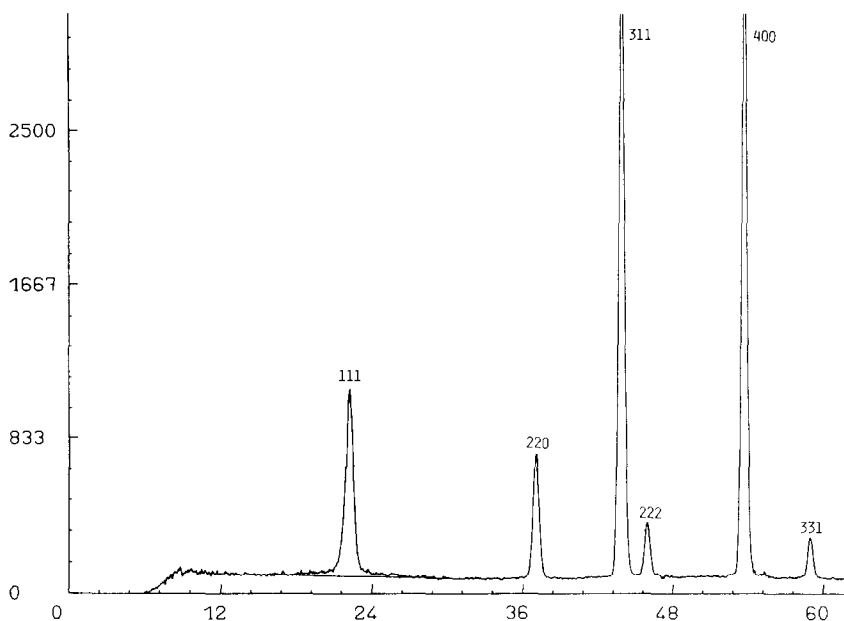


FIG. 4. Diagramme de diffraction des neutrons à 5 K par $\text{Zn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

magnétiques subsistent au moins jusque 500 K pour tous les échantillons. Nous avons choisi d'étudier la composition $x = 0,5$ dans ce domaine des hautes températures.

Quatre spectres ont été enregistrés à 293, 488, 583 et 693 K (Fig. 5). A 293 K le couplage hyperfin se décèle entre -3 et -1 mm/s, où le fond continu n'est pas strictement plat.

Sur ces quatre spectres on note l'existence d'un doublet quadropolaire, constitué des pics extrêmes, qui encadre une bande large. A 293 K, une partie de cette bande flanquée d'un pic doit contenir le spectre hyperfin. Au fur et à mesure que la température s'élève cette bande évolue vers un pic unique, qui se centre vers $0,10$ mm/s à 693 K.

Deux affinements ont été réalisés sur les spectres de 293 et 488 K.

- A 293 K en partant d'un doublet symétrique sur les pics extrêmes et d'une suite de lorentziennes pour la région intermédiaire;
- à 488 K avec trois doublets.

La valeurs des paramètres du doublet correspondant aux pics extrêmes sont caractéristiques d'ions Fe^{2+} en sites B car comparables à celles que l'on mesure dans $\text{Zn}^{2+}[\text{Zn}_{0,15}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{Fe}_{0,85}^{2+}]\text{O}_4$ (10) ou dans $\text{Ge}^{4+}[\text{Fe}_2^{2+}]\text{O}_4$; elles sont reportées dans le Tableau III.

Alors qu'à 85 K la proportion de Fe^{2+} paramagnétique est de $\sim 10\%$ (cf. plus loin), elle passe à 20% à 293 K, preuve de l'existence du phénomène de gel signalé dans le paragraphe "Comportement magnétique."

L'ajustement de 488 K est calqué sur celui de Gerard et Grandjean (5) et conduit aux valeurs portées dans le Tableau IV.

La largeur importante de Fe^{3+} et Fe mixte prouve que ce dépouillement n'est pas satisfaisant mais qu'il y a néanmoins phénomène de relaxation électronique. Deux raisons peuvent expliquer l'absence de relaxation électronique du Fe_B^{2+} avec Fe_B^{3+} : il peut n'avoir aucun Fe_B^{3+} dans ses premiers voisins (ce qui semble peu probable), ou bien il existe une différence d'énergie, due à la distribution aléatoire des dif-

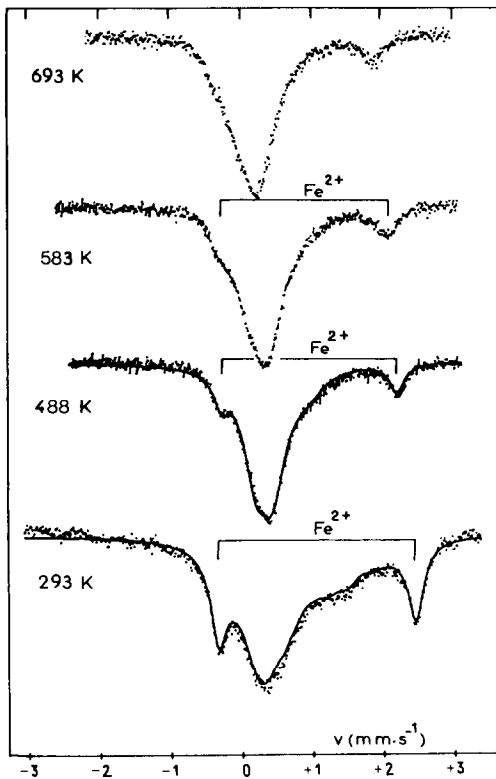


FIG. 5. Spectres Mössbauer de $\text{Zn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ à 293, 488, 583 et 693 K.

férents voisins, qui s'oppose au transfert de charge; si c'est le cas ce signal Fe_B^{2+} doit diminuer quand T augmente, ce que l'on vérifie, bien que l'évolution soit faible.

Cette interprétation implique qu'il existe

aussi un signal Fe_B^{3+} pour ces mêmes raisons; on peut a priori lui fixer des paramètres Mössbauer proches de ceux observés dans $\text{Zn}^{2+}[\text{Zn}_{0,5}^{2+}\text{Ti}_{0,5}^{4+}\text{Fe}_{1,0}^{3+}]\text{O}_4$, soit $\delta_0 = 0,36$ mm/s et $\Delta = 0,42$ mm/s (10). Il faut d'autre part ajouter un signal de valence mixte Fe_B^{2+} et des signaux Fe_A^{2+} et Fe_A^{3+} avec des éclatements quadrupolaires faibles.

Le signal III, de son côté, traduit une absorption étalée, qui n'est pas sans rappeler celle que Lotgering et Van Diepen attribuent au fer de valence mixte dans $\text{Zn}_{1+x}\text{Ti}_y\text{Fe}_{2-x-y}\text{O}_4$ (10). Son déplacement chimique est intermédiaire, en effet, entre ceux de Fe^{2+} et Fe^{3+} ; curieusement chez Gerard de Grandjean ce 3^e signal a un déplacement chimique de 1,17 mm/s et correspondrait donc plutôt à Fe^{2+} .

La question qui se pose est bien sûr de savoir si un tel spectre comporte ou non un signal Fe_A . Dans une autre publication, Grandjean et Gerard apportent un argument en donnant le spectre de $\text{Zn}_{0,75}^{2+}\text{Ge}_{0,25}^{4+}\text{Fe}_{1,5}^{3+}\text{Ni}_{0,5}^{2+}\text{O}_4$ pour lequel Robbins admet la distribution $\text{Zn}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}[\text{Fe}_{2-3x}^{3+}\text{Ni}_{2x}^{2+}\text{Ge}_x^{4+}]\text{O}_4$ (11). Grandjean et Gerard observent un doublet unique avec $\delta = 0,42$ mm/s, $\Delta = 0,43$ mm/s et $\Gamma = 0,36$ mm/s; ils concluent que 15% du fer ne peuvent occuper les sites A compte-tenu de la qualité de l'ajustement du spectre (12). Néanmoins leur teneur en Ge^{4+} n'est que de 0,25, et la compétition est différente pour $[\text{Ge}^{4+}] = 0,5$ et $[\text{Fe}^{3+}] = 1$, ce qui fait un rapport de 0,5 au

TABLEAU III

PARAMÈTRES MÖSSBAUER D'IONS Fe^{2+} SITUÉS EN SITES B DE COMPOSÉS À STRUCTURE SPINELLE

Produit	T (K)	δ^a (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	% Fe^{2+}	χ_{red}^2
$\text{Zn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	488	0,96	2,50	0,24	13	1,6
	293	1,07	2,80	0,25	20	1,6
$\text{Zn}_{1,15}\text{TiFe}_{0,85}\text{O}_4$	293	0,83	2,20	—	—	—
GeFe_2O_4	293	1,10	2,82	0,30	100	—

^a Le déplacement isomérique est repéré par rapport au fer alpha à la température ambiante.

TABLEAU IV
 PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE $Zn_{0,5}Ge_{0,5}Fe_2O_4$ À 488 K

Espèce	δ (mm/s)	δ_0 (mm/s) ^a	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	I/I_0 (%)	χ^2_{red}
	mesuré à 488 K	corrigé à 293 K	mesuré à 488 K			
Fe_B^{2+}	0,96	1,07 (1,09)	2,50 (2,75)	0,24	13	1,6
Fe^{3+}	0,37	0,52 (0,27)	0,21 (0,29)	0,44	69	
Fe mixte	0,53	0,68 (1,17)	0,92 (0,90)	0,43	18	

^a En effectuant une correction moyenne d'effet Doppler de second ordre, nous obtenons les valeurs δ_0 à 293 K à partir des valeurs mesurées à 488 K, afin de les comparer à celles de Gerard et Grandjean qui sont données entre parenthèses.

lieu de 0,166 dans l'exemple qu'ils ont choisi, car quelles que soient les préférences de sites, les concentrations sont régies, pour ce système binaire, par:

$$[Fe_B^{3+}][Ge_A^{4+}]/[Fe_A^{3+}][Ge_B^{4+}] = K(T)$$

et même si K est grand la distribution obtenue dépend de toutes les concentrations initiales en Fe et Ge.

En conclusion la complexité de ce spectre n'interdit pas la présence d'une certaine quantité de fer tétraédrique.

En-dessous de la température ambiante

Les spectres enregistrés à 105 et 85 K (Fig. 6) sont semblables, constitués d'un doublet quadrupolaire et d'un sextuplet à raies élargies. Nous proposons un affinement du spectre de 85 K qui est le mieux résolu. La courbe théorique ajustée est la somme d'un doublet symétrique caractéristique d'ions Fe^{2+} paramagnétiques: $\delta = 1,21$ mm/s, $\Delta = 2,96$ mm/s, $\Gamma = 0,30$ mm/s, représentant $\sim 10\%$ du fer total, et d'une distribution de 60 sextuplets ayant pour paramètres communs: $\delta \pm 0,56$ mm/s, $\varepsilon = -0,012$ mm/s, $\Gamma = 0,30$ mm/s, s'étendant de 0 à 550 kOe. L'histogramme de cette distribution est reporté sur la Fig. 6.

Ce résultat est cohérent avec l'existence d'une faible quantité de fer en site A. Certains sites B n'ont pas de voisin A porteur

de moment et ne peuvent participer à l'ordre ferrimagnétique et ne peuvent donc geler que grâce aux interactions B-B qui sont faibles, comme le montrent les tempé-

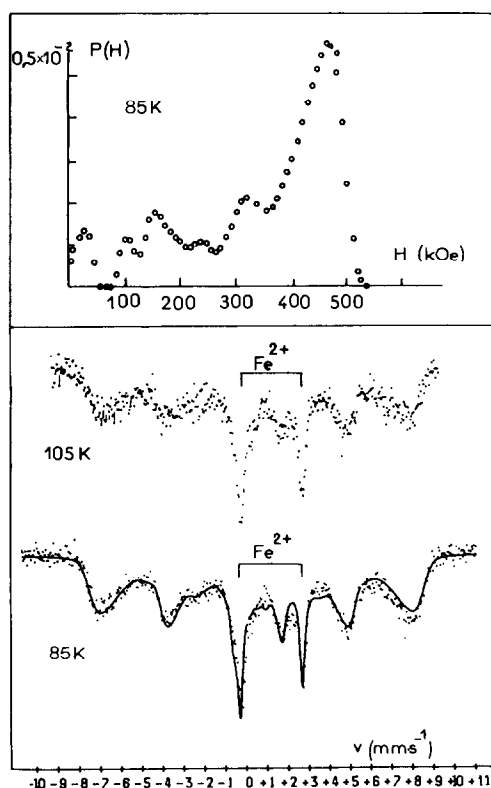


FIG. 6. Spectres Mössbauer de $Zn_{0,5}Ge_{0,5}Fe_2O_4$ à 85 et 105 K, et histogramme des champs internes.

atures de transition de GeFe_2O_4 et ZnFe_2O_4 (cf. §: comportement magnétique).

Résultats pour $x = 0,25$ et $0,75$

Ces spectres, comparables à ceux de Gerard et Grandjean, n'apportent pas d'élément très nouveau. Pour $x = 0,75$, la prépondérance du signal relatif à Fe^{2+} permet de bien confirmer la nature du doublet de fort éclatement quadrupolaire, d'ailleurs presque identique à celui de Fe_2GeO_4 que nous avons enregistré dans les mêmes conditions ($T = 300$ K). Pour $x = 0,25$, le signal relatif à Fe^{3+} prend de l'importance, comme prévu, mais d'une manière générale on retrouve bien que le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ est inférieur à la valeur déduite de la composition. Ce phénomène, signalé par plusieurs auteurs dans les ferrites de valence mixte (5, 14) et dans d'autres composés (15) n'a pas reçu, à notre connaissance, d'interprétation pleinement satisfaisante.

6. Comportement Magnétique

Observations

Les Figs. 7 et 2 représentent les courbes d'aimantation des différents échantillons à des températures respectives de 4,2 et 100 K. On note que pour aucun échantillon la saturation n'est atteinte à 4,2 K dans un champ de 20 kOe. La situation est différente à 100 K où la saturation est atteinte dans un champ de 10 kOe pour $x = 0,5$. La Fig. 1 représente la variation thermique de l'aimantation mesurée dans un champ magnétique de 6 kOe pour les différents échantillons. Bien que le champ magnétique utilisé soit important, l'étalement de la transition est indiscutable pour l'ensemble des échantillons et elle est très accentuée pour $x = 0,15; 0,75$ et $0,85$. Cet ensemble d'observations est à relier au caractère fortement inhomogène des échantillons pour lesquels seule une faible fraction des sites A est occupée par des ions magné-

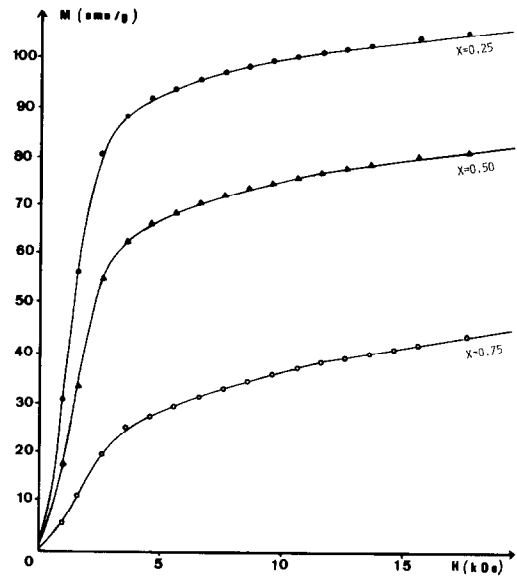


Fig. 7. Variation de l'aimantation en fonction du champ à 4,2 K.

ques. Compte-tenu de cette inhomogénéité on ne peut pas s'attendre à observer un comportement magnétique ferrimagnétique banal. Afin de préciser le comportement magnétique nous avons entrepris une étude en champ magnétique faible pour la concentration $x = 0,5$ pour laquelle le comportement ferrimagnétique doit être le plus marqué. La Fig. 8 représente les variations thermiques des aimantations mesurées dans un champ magnétique de 10 Oe en refroidissant l'échantillon respectivement en champ nul et sans champ. On note une très importante thermo-rémanence à basse température qui diminue brutalement vers 30 K avant de disparaître de façon plus progressive à 280 K. Pour tenter de rendre compte des phénomènes observés nous décomposerons schématiquement le domaine de température en deux parties, au dessus et en dessous de 30 K.

Interprétation

Il nous faut maintenant préciser les relations entre la nature inhomogène de l'é-

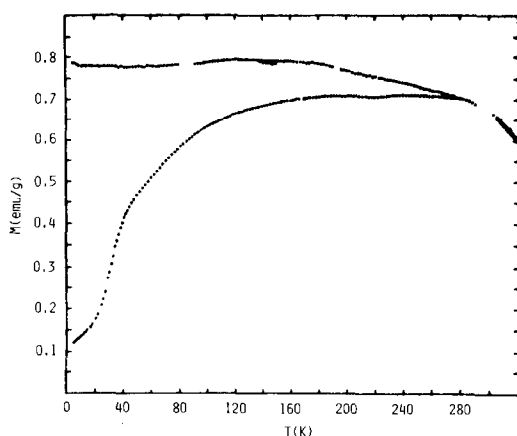


FIG. 8. Variation thermique des aimantations mesurées dans un champ magnétique de 10 Oe avec refroidissement en champ nul (courbe inférieure) et sous champ (courbe supérieure).

chantillon et son comportement magnétique.

Les interactions magnétiques dominantes sont indiscutablement les interactions A-B, il suffit pour s'en apercevoir de comparer les températures de transitions de $GeFe_2O_4$ (11,2 K) et $ZnFe_2O_4$ (10,6 K) à celle de la magnétite (845 K). Dans le domaine des hautes températures seules les interactions A-B seront effectives. Comme la concentration en ions magnétiques en site A est telle qu'il existe un amas infini de sites liés entre eux par des interactions A-B (18, 20), un ordre ferrimagnétique à longue distance doit donc en résulter à haute température. Mais au voisinage d'un seuil de percolation il existe en outre des amas finis portant des corrélations ferrimagnétiques et qui ont un comportement superparamagnétique au-dessus de leur température de gel qui dépend de leur forme et de leur volume. Nous pensons que la thermo-rémanence observée au dessous de 30 K résulte essentiellement du gel progressif de l'aimantation des amas finis. Pour affermir cette conclusion nous allons comparer les renseignements tirés de la courbe d'aimantation à 100 K à ceux ob-

tenus à partir des spectres Mössbauer enregistrés à 105 et 85 K. Compte-tenu du taux d'inversion, la probabilité pour qu'un site A occupé par son ion magnétique n'ait pas d'ion magnétique sur les sites B premiers voisins, est de l'ordre de 10^{-10} , tandis que la probabilité correspondante pour un ion magnétique en site B est de l'ordre de 0,1. Il en résulte que tous les ions magnétiques en site A sont impliqués dans des corrélations ferrimagnétiques alors que seule la fraction y des ions magnétiques en site B l'est. Cette fraction peut être déterminée à partir de l'aimantation à saturation à 100 K en supposant négligeable la contribution magnétique des autres sites B et en supposant en outre qu'à basse température le fer divalent est localisé en site B. L'aimantation à saturation étant de $3,2 \mu B/\text{mole}$, on en tire, avec le taux d'inversion déterminé précédemment, $y = 0,63 \pm 0,06$. Cette valeur, obtenue en supposant que les moments magnétiques sont égaux à leurs valeurs à 0 K est sous-estimée. Ramené à l'ensemble des ions fer on peut donc estimer qu'au moins $0,63 \pm 0,06$ de ceux-ci sont impliqués dans des corrélations ferrimagnétiques. Si on admet que les sites dont le champ interne est inférieur à 50 kOe sont paramagnétiques la proportion de sites ayant des spins gelés est d'après le spectre Mössbauer $\geq 68\%$. Cette valeur n'est pas très éloignée de la précédente surtout si l'on prend en compte le fait que des spins gelés pour la spectroscopie Mössbauer peuvent ne pas l'être pour les mesures d'aimantation compte-tenu des échelles de temps très différents de ces deux techniques.

A basse température, les interactions B-B deviennent effectives et les spins qui étaient paramagnétiques à 100 K doivent geler dans un ordre verre de spin compte-tenu de la dilution et de la frustration des interactions B-B. Le couplage entre les phases verre de spins et ferrimagnétique brise l'ordre ferrimagnétique à longue dis-

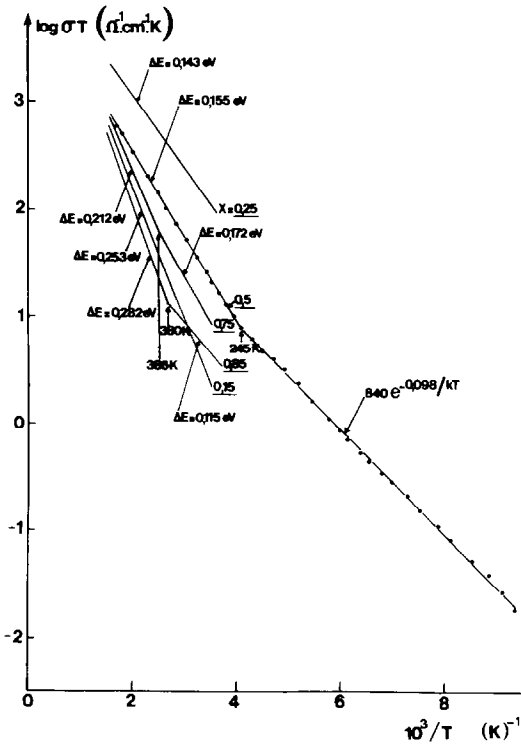


FIG. 9. Variation de $\log \sigma T$ en fonction de l'inverse de la température absolue pour $\text{Zn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ non trempé.

tance en décomposant l'amas infini en domaines ferrimagnétiques (21). Ceci résulte en une très faible aimantation en champ magnétique faible lorsque l'échantillon est refroidi en l'absence de champ magnétique. En présence d'un champ magnétique important, l'ordre ferrimagnétique doit être rétabli mais à l'aimantation correspondante s'ajoute celle de la phase verre de spin ce qui explique l'absence de saturation à 4,2 K. La décomposition de l'amas ferrimagnétique en domaines est confirmée par l'étude du profil de la raie (111) du spectre de diffraction des neutrons. Cette raie qui comporte une contribution magnétique montre l'existence de diffusion incohérente dans son voisinage indiquant l'existence de corrélations ferrimagnétiques de portée étendue mais finie.

Cas des échantillons trempés

Leur aimantation en fonction de la température et en fonction du champ à 100 K montre la même allure générale que pour les échantillons refroidis lentement. A nouveau on constate que seul l'échantillon $x = 0,5$ atteint la saturation à 100 K. On note à la rigueur quelques différences du second ordre; la principale concerne l'échantillon $x = 0,75$ pour lequel on approche la saturation sur échantillon trempé uniquement avec une aimantation sensiblement plus forte (56,5 uem/g à 15 kOe contre 43) ce qui, bien sûr, va généralement de pair.

Ces résultats indiquent que les traitements thermiques, tels qu'ils ont été mis en oeuvre, ne jouent pas un rôle considérable.

7. Conductivité électrique

La Fig. 9 donne les courbes $\log \sigma T = f(1/T)$ pour 5 compositions. On voit qu'il s'agit de semi-conducteurs classiques avec des énergies d'activation assez banales dues à la formation de petits polarons et à la localisation d'Anderson.

Pour 2 compositions: $x = 0,5$ et $0,85$ on observe un changement d'énergie d'activation à 245 et 380 K respectivement; on peut penser que pour $x = 0,75$ un phénomène analogue se produit en-dessous de l'ambiante et n'a donc pas pu être observé.

On sait que la théorie du petit polaron prévoit une diminution de l'énergie d'activation quand la température descend en-dessous de $\theta_D/2$ du fait que le spectre des phonons qui assistent le transport se gèle progressivement. Les températures de Debye seraient donc ici de 490 et 760 K respectivement, et on peut en déduire la valeur des quanta de vibration efficaces, ainsi que les constantes de couplage électron-phonon:

$$h\nu_0 = k\theta_D = 0,043 \text{ et } 0,065 \text{ eV,} \\ \text{respectivement}$$

$$\gamma = 2E/h\nu_0 \sim 7 \text{ et } 8$$

valeurs très plausibles pour des ferro-spinelles de valence mixte comportant un désordre atomique important qui contribue, on le sait, à localiser les électrons.

On constate que la conductivité varie peu avec x dans la bande 0,25–0,5 puis diminue tandis que l'énergie d'activation augmente. Enfin la valeur élevée de la conductivité (mesurée sur polycristaux), qui n'est que 500 fois plus faible que celle de la magnétite pure à l'ambiante pour $x = 0,25$ et 0,5, caractérise bien un composé de valence mixte puisque pour $ZnFe_2O_4$ et $FeCr_2O_4$ on a des conductivités de l'ordre de $10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à l'ambiante.

8. Conclusions

Les principaux points qui résultent de cette étude sont les suivants:

i—Il y a, sans aucun doute, une fraction des sites tétraédriques occupée par du fer. Cela résulte à la fois des mesures d'intensité dans les diagrammes de diffraction des rayons X, et des propriétés magnétiques qui ne peuvent s'interpréter par le seul phénomène de double échange. Les taux d'inversion pour $x = 0,25 - 0,50 - 0,75$ sont respectivement de 0,30 – 0,30 et 0,08.

ii—Ces taux d'inversion sont trop faibles pour assurer un couplage parfait entre les ions appartenant à 2 sites différents. Il en résulte un comportement magnétique complexe où phénomènes de percolation et de frustration se conjuguent. Pour $x = 0,75$ notamment, il est probable que l'état fondamental soit un verre d'amas ferrimagnétiques. Il en résulte, en particulier, un phénomène de thermo-rémanence à basse température, un caractère partiellement paramagnétique du spectre Mössbauer à 105 et 85 K, et un élargissement des pics de diffraction des neutrons à 5 K.

iii—La conductivité électrique, beaucoup plus activée que dans la magnétite, est typique de petits polarons avec localisation d'Anderson; il n'y a pas de mise en ordre électronique, du type Verwey, au dessous de 110 K pour $x = 0,5$.

Toutes ces observations sont cohérentes avec la présence de fer en site tétraédrique.

Références

1. C. GLEITZER ET J. B. GOODENOUGH, *Struct. Bonding* **61**, 1 (1985).
2. Y. MIYAHARA ET F. SAI, *J. Phys. Soc. Japan* **41**, 1522 (1976).
3. C. GUILLAUD, *J. Phys. Radium* **12**, 239 (1951).
4. Y. ISHIKAWA, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1877 (1962).
5. F. GRANDJEAN ET A. GERARD, *Solid State Commun.* **25**, 679 (1978).
6. F. GRANDJEAN ET A. GERARD, *J. Magn. Magn. Mater.* **15–18**, 1001 (1980).
7. B. BOUCHER, R. BUHL, ET M. PERRIN, *Phys. Status Solidi* **40**, 171 (1970).
8. F. HARTMANN-BOUFRON ET P. IMBERT, *J. Appl. Phys.* **39**, 775 (1968).
9. E. F. BERTAUT, *C.R. Acad. Sci.* **230**, 213 (1950).
10. F. LOTGERING ET A. VAN DIEPEN, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 565 (1977).
11. M. ROBBINS, *J. Phys. Solids* **26**, 831 (1965).
12. F. GRANDJEAN ET A. GERARD, *J. Appl. Phys.* **52**, 2164 (1981).
13. A. DURIF-VARAMBON, E. F. BERTAUT, ET R. PAUTHENET, *Ann. Chim.* **1**, 525 (1956).
14. M. TRICKER, P. VAISHNAVA, J. MARSHALL, J. DONALSON, ET R. GRIMSEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 95 (1981).
15. D. BROWN ET J. T. WROBLESKI, in "Mixed Valence Compounds" (D. Brown, Ed.), p. 243, Reidel, Dordrecht (1980).
16. K. FITZNER, *Thermochim. Acta* **31**, 227 (1979).
17. J. HASTING ET L. CORLISS, *Phys. Rev.* **104**, 328 (1956).
18. F. SCHOLL ET K. BINDER, *Z. Phys.* **39**, 239 (1980).
19. M. J. COOPER, *Acta Crystallogr.* **16**, 1067 (1963).
20. J. HUBSCH ET G. GAVOILLE, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **26**, 3815 (1982).
21. G. AEPPLI, S. M. SHAPIRO, R. J. BIRGENEAU, ET H. S. CHEN, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **28**, 5160 (1983).