

## Préparation et étude d'une variété basse température de l'oxyphosphate de fer de valence mixte $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ et de $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$ : Un cas d'échange électronique rapide

B. ECH-CHAHED, F. JEANNOT, B. MALAMAN, ET C. GLEITZER

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UA CNRS 158, Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre Les Nancy Cedex, France*

Received September 21, 1987; in revised form November 11, 1987

$\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  est obtenu à partir de  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  et  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ou  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , puis réduction à  $450^\circ\text{C}$  par  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ , enfin recuit sous vide à  $550^\circ\text{C}$ . Le produit obtenu se transforme, de façon irréversible en  $\alpha\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  à partir de  $600^\circ\text{C}$ . Il est donc difficile d'en préparer des monocristaux; c'est pourquoi nous avons synthétisé  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$ , dont le diagramme de diffraction est bien identique, sous forme de cristal. Ce composé est quadratique, groupe d'espace  $I4_1/amd$ , avec  $a = 5,298(1)$  et  $c = 12,087(3)$  Å,  $Z = 4$ . La structure est déterminée par méthodes directes et synthèse de Fourier, et affinée jusqu'à  $R = 0,026$ . Le phosphore occupe des tétraèdres isolés. Les cations sont distribués de façon statistique et occupent des octaèdres qui forment des files parallèles à [100] et [010] et partagent des faces. Il en résulte des distances cation-cation extrêmement courtes: 2,65 Å et un ordre  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$  à courte distance dans chaque chaîne. D'une chaîne à l'autre les octaèdres se rattachent par un oxygène non lié au phosphore, d'où le caractère oxyphosphate. Pour  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ ,  $a = 5,344(5)$  et  $c = 12,460(8)$  Å. Sa structure a été affinée à partir des intensités d'un diagramme de poudre, avec  $R = 0,07$ . Les distances Fe-Fe sont de 2,67 et 3,64 Å dans une file et d'une file d'octaèdres à l'autre. C'est en somme une Lipscombite anhydre remplie: le spectre infra-rouge confirme l'absence de groupements OH.  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$  est paramagnétique de 100 à 700 K.  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  présente une température de Néel de 410 K montrant que le double échange est dominé par le superéchange, avec cependant une faible composante ferromagnétique à  $T < T_N$  et un résidu d'ordre à courte distance à  $T > T_N$ . L'effet Mössbauer montre que le transfert électronique  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  opère dans  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  à 485 K à une fréquence  $\nu > 10^8$  Hz, tandis qu'à 295 K les signaux  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont individualisés avec cependant une composante paramagnétique résiduelle. La conductivité de  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  est celle d'un semiconducteur avec  $E = 0,20$  eV de 150 à 305 K et 0,32 eV de 305 à 570 K traduisant, semble-t-il, un changement de dimensionnalité. Le coefficient Seebeck est interprété par les récentes considérations de LIU et EMIN (21).

© 1988 Academic Press, Inc.

### Introduction

Nous avons précédemment préparé et étudié un oxyphosphate de fer de valence mixte  $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ , obtenu par la méthode céramique à  $900^\circ\text{C}$ , et montré que malgré une très courte distance  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$  (2,92 Å), il n'y a pas d'échange électronique rapide ( $\nu > 10^8$  Hz) entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  jusqu'à

$600^\circ\text{C}$ , parce que ces ions occupent des sites non équivalents (1, 2).

Ce composé, ainsi que d'autres phosphates et oxyphosphates de fer, s'est avéré être un catalyseur de l'oxydation ménagée du propène en acroléine (3). Afin d'augmenter sa surface spécifique, pour un tel usage, nous avons donc cherché à le préparer à température aussi basse que possi-

ble. Nous avons alors obtenu une variété polymorphique différente de la première. Dans ces conditions, nous avons appelé  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  la nouvelle variété, qui est métastable, et  $\alpha$  la première.

Le caractère mixte de  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  permet à nouveau, comme dans la variété  $\alpha$ , d'explorer les possibilités de relaxation électronique. A ce titre, et avec la catalyse d'oxydation ménagée en toile de fond, il nous a paru intéressant de caractériser cette nouvelle phase et d'en étudier quelques propriétés.

Nous avons été amené à préparer également un autre oxyphosphate  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$ , car les interactions magnétiques entre des ions  $d^3$  ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et  $d^8$  ( $\text{Ni}^{2+}$ ), dans des octaèdres partageant une face (c'est le cas dans  $\alpha\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ ), sont antiferromagnétiques. Mais il s'est avéré que  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$  n'avait pas la structure de  $\alpha\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ , mais celle de la variété  $\beta$ ; il est donc normal de la traiter ici en même temps que  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ .

## Preparation

### $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$

La méthode est basée sur l'évaporation d'une solution contenant  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  et soit  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , soit  $\text{H}_3\text{PO}_4$  dans les proportions voulues, puis calcination progressive jusqu'à  $400^\circ\text{C}$  sous courant d'azote.

Le produit obtenu est réduit dans un courant de gaz  $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$  à  $450^\circ\text{C}$ , avec dilution par  $\text{N}_2$  pour abaisser la température du thermostat qui règle la pression partielle de vapeur d'eau; le mélange gazeux a donc la composition suivante:  $\text{H}_2 = 7\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} = 27\%$ ,  $\text{N}_2 = 66\%$ . Nous reviendrons dans une publication ultérieure sur la réponse du système  $\text{Fe-P-O}$  à d'autres conditions de préparation qui commandent la non-stoechiométrie.

L'analyse chimique, par la méthode classique au dichromate de potassium, permet de doser  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans le produit obtenu, ainsi que le fer total. La reproductibi-

lité n'est pas excellente, et le rapport  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  prend des valeurs comprises entre 0,95 et 1, tandis que la teneur en fer total est correcte. L'expérience acquise antérieurement (4) permet d'être assuré que dans ces conditions expérimentales il n'y a pas de perte de phosphore par volatilisation de composés hydroxylés et que le rapport  $\text{Fe}/\text{P}$  est conservé.

Cependant des traces d'eau, ou de groupements OH, ne sont pas totalement éliminés et la pyrolyse en thermobalance jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ , en milieu oxydant de manière à aboutir à un degré d'oxydation du fer bien défini, a permis de montrer que la quantité d'eau fixée peut atteindre 0,3 mole par mole de  $\text{Fe}_2\text{PO}_5$ . Néanmoins une bonne part de cette eau est simplement adsorbée et se sépare du support avant  $400^\circ\text{C}$ ; et à  $550^\circ\text{C}$  le produit est pratiquement anhydre. A  $600^\circ\text{C}$  il commence à se transformer en  $\alpha\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ .

Tel qu'il est préparé à  $450^\circ\text{C}$ , le produit donne un spectre infra-rouge où la bande  $\nu_3$ , correspondant à l'élongation asymétrique OH, située à  $3400\text{ cm}^{-1}$  (5), apparaît très faiblement, confirmant que l'eau n'est présente qu'à l'état de traces dans le résidu.

### $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$

Sa préparation, par la méthode céramique, à partir de  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , appelle peu de commentaires, car elle peut se faire à l'air, en creuset de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fritté, à une température supérieure à  $900^\circ\text{C}$ . Plusieurs recuits et broyages successifs sont nécessaires pour assurer une bonne homogénéité. Un recuit prolongé permet d'obtenir de petits monocristaux convenables pour l'étude radiocristallographique.

## Structure cristalline de $\text{NiCrPO}_5$

### Groupe spatial et paramètres cristallins

Le monocristal étudié se présentait sous forme d'éclat de quelques centièmes de

TABLEAU I  
CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET  
CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DE  $\text{NiCrPO}_5$

Masse molaire	221,665
Dimensions du cristal ( $\text{mm}^3$ )	$\sim(0,03-0,03-0,03)$
Symétrie	Quadratique
$a$ (Å)	5,298(1)
$c$ (Å)	12,087(3)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	339,3
$Z$	4
$\rho_{\text{calc}}$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )	4,34
Groupe spatial	$I4_1/amd$
Rayonnement	$\text{AgK}\alpha$
Monochromateur	Graphite
Balayage	$\theta, 2\theta$
"Take-off" (°)	2,5
Limites d'enregistrement	$\theta \leq 25^\circ$
Coefficient linéaire d'absorption $\mu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	47,4
Nombres de réflexions enregistrées	215
Nombres de réflexions avec $\sigma(I)/I < 0,33$	100
$F(000)$	428
Nombres de variables	7
Valeur finale de $R$	0,0260
Valeur finale de $R_w$	0,0261
$\bar{w}^1 = \sigma^2(F_o) +  g (F_o)^2$	$g = 0,001031$

mm. La détermination du groupe spatial a été réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec le rayonnement  $K\alpha$  du cobalt. Les paramètres cristallins ont été affinés à partir de 25 réflexions, mesurées en  $\theta$ ,  $-\theta$  au cours de l'enregistrement du réseau réciproque sur diffractomètre automatique NONIUS CAD4F. Les caractéristiques

cristallographiques, les conditions d'enregistrement et de résolution structurale des intensités diffractées sont rassemblées dans le tableau I. L'absorption n'a pas été corrigée.

#### Détermination de la structure

La structure a été déterminée par l'emploi conjugué des méthodes directes (6) et des synthèses de Fourier.

L'affinement par moindres carrés (7) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et isotropes permet d'abaisser le facteur résiduel  $R$  à 0,026. Les facteurs de diffusion atomique de  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{P}^{\circ}$  et  $\text{O}^-$  sont pris dans "International Tables for X-Ray Crystallography" (25). Le tableau II donne les valeurs des coordonnées atomiques, des facteurs d'agitation thermique, et leurs écarts-types.

#### Description de la structure

Il faut d'abord souligner l'excellente qualité du facteur résiduel qui confirme sans ambiguïté le groupe centrosymétrique  $I4_1/amd$  et la distribution statistique de  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  sur le même site cristallographique 8d; ceci d'autant plus qu'il n'y a que peu de paramètres affinables (cf. tableau II). Par ailleurs, des diagrammes de précession de très longue durée ne montrent aucune tache de diffraction autre que celles permises par le groupe spatial retenu. L'existence d'une surstructure peut donc

TABLEAU II  
 $\text{NiCrPO}_5$ : COORDONNÉES ATOMIQUES, FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE, ET  
ÉCARTS-TYPES ( $R^a = 0,026$ )

Atomes	Position	Symétrie	$X$	$Y$	$Z$	$B$ (Å <sup>2</sup> )
(Ni,Cr)	8d	$2/m$	0	0	$\frac{1}{2}$	0,35(2)
P	4a	$42 m$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,19(5)
O(1)	16h	$m$	0	0,4919(9)	0,8053(3)	0,60(6)
O(2)	4b	$42 m$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,45(13)

<sup>a</sup>  $R = 0,032$  avec facteur d'agitation thermique général.

TABLEAU IIIA  
DISTANCES ET ANGLES INTERATOMIQUES

NiCrPO <sub>5</sub>			βFe <sub>2</sub> PO <sub>5</sub>		
Ni,Cr-O(1)	(×4)	2,0176(35)	Fe-O(1)	(×4)	2,052(1)
-O(2)	(×2)	2,0092(3)	-O(2)	(×2)	2,052(20)
Ni,Cr-Ni,Cr	(×2)	2,6490(5)	Fe-Fe	(×2)	2,672(2)
-Ni,Cr	(×4)	3,5552(7)	-Fe	(×4)	3,643(2)
P-O(1)	(×4)	1,5337(45)	P-O(1)	(×4)	1,545(26)
O(1)-O(1)		2,475(7)	O(1)-O(1)		2,518(44)
O(1)-O(2)		2,573(4)	O(1)-O(2)		2,636(25)
O(1)-P-O(1)	(×4)	107°56	O(1)-P-O(1)	(×4)	109°14
O(1)-P-O(1)	(×2)	113°36	O(1)-P-O(1)	(×2)	110°13
Ni,Cr-O(2)-Ni,Cr		82°48	Fe-O(2)-Fe		81°24
Ni,Cr-O(2)-Ni,Cr		124°43	Fe-O(2)-Fe		125°18
Ni,Cr-O(1)-P		138°44	Fe-O(1)-P		138°51

être écartée ainsi que le choix d'un groupe de recouvrement non-centrosymétrique.

La structure peut se décrire facilement en partant des tétraèdres PO<sub>4</sub>, qui sont isolés les uns des autres. Ces tétraèdres sont d'ailleurs assez réguliers puisque les 4 distances P-O sont les mêmes, tandis que les angles O-P-O sont groupés par 2 et différent assez peu. Ces valeurs numériques, données tableau III sont très classiques pour la distance P-O, un peu moins pour l'angle de 113°36 qui est près de la valeur maximale admise 114°4 (8).

Chaque sommet du tétraèdre PO<sub>4</sub> est coordonné à 2 cations métalliques, ceux-ci sont dans des files d'octaèdres parallèles à [100] et [010] où ces octaèdres partagent

des faces; la distance cation-cation dans ces files est extrêmement courte; elle vaut exactement  $a/2 = 2,67 \text{ \AA}$ . Il en résulte une répulsion coulombienne qui a des conséquences:

(i) L'ordre Ni<sup>2+</sup>/Cr<sup>3+</sup> s'établit vraisemblablement dans ces chaînes d'octaèdres pour minimiser l'énergie du système, mais il n'y a pas de corrélations entre les chaînes, car chaque cation a 2 seconds voisins dans chaque chaîne voisine (figs. 1 et 4).

(ii) Les ions oxygène de la face commune ont tendance à écranter cette interaction cation-cation, et pour cela l'octaèdre se déforme, comme le montrent les distances

TABLEAU IIIB  
DISTANCES MESURÉES ET CALCULÉES

		$d_{\text{cal}}$	$\bar{d}_{\text{cal}}$	$d_{\text{mes}}$	$\bar{d}_{\text{mes}}$
NiCrPO <sub>5</sub>	M-O(1)	2,0125(×4)	2,019	2,017(×4)	2,014
	M-O(2)	2,0325(×2)		2,009(×2)	
βFe <sub>2</sub> PO <sub>5</sub>	Fe-O(1)	2,0725(×4)	2,079	2,052(×4)	2,052
	Fe-O(2)	2,0925(×2)		2,052(×2)	

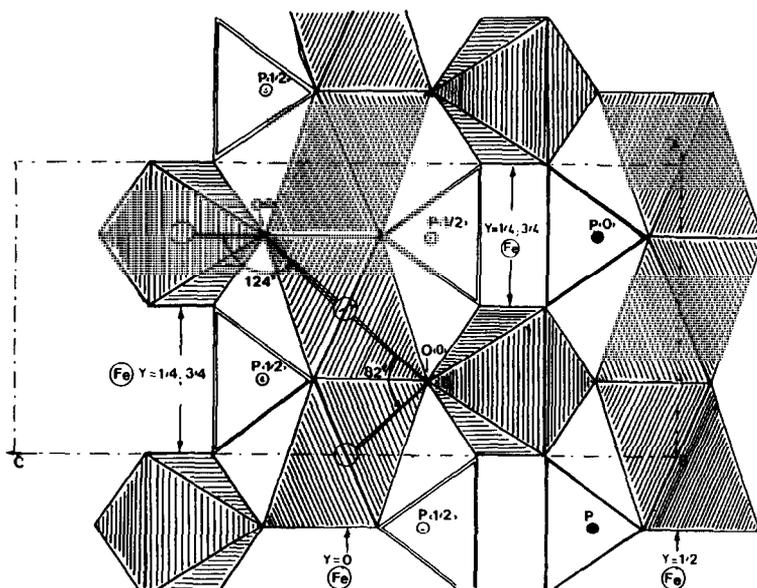


FIG. 1. Projection de la structure de  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)_2$  sur le plan (010).

O(1)–O(1) et O(1)–O(2) qui sont relativement courtes: 2,475 et 2,573 Å ou l'angle M–O–M qui passe de 70 à 82°.

Bien entendu, ces chaînes sont connectées entre elles par les tétraèdres  $\text{PO}_4$ , comme le montre la figure 1. Dans cet arrangement, l'oxygène O(2) qui est commun à 2 files d'octaèdres, n'est lié qu'au fer, dans une coordinence 4 tétraédrique. C'est ce qui donne à  $\text{NiCrPO}_5$  son caractère "oxyphosphate".

### Structure cristalline de $\text{Fe}_2\text{PO}_5$

L'isotypie avec  $\text{NiCrPO}_5$  apparaît clairement sur la figure 2. Les paramètres ont été affinés par moindres carrés à partir des distances réticulaires mesurées sur clichés de poudre (chambre de Guinier,  $\text{CuK}\alpha$ ) avec étalon de silicium de haute pureté ( $a = 5,4309$  Å).

La structure a été affinée à partir des intensités mesurées par planimétrie sur un diffractogramme obtenu par réflexion (rayonnement  $\text{CoK}\alpha$  où le porte-échantillon

tournant minimise les orientations préférentielles; en cas de chevauchement la somme des intensités est traitée comme une information unique). Les affinements des positions atomiques sont réalisés par moindres carrés en minimisant la fonction  $U = \Sigma(I_o - I_c)^2$  (9). Le calcul de l'indice de confiance  $R = \Sigma|I_o - I_c|/\Sigma I_o$  permet le contrôle de l'affinement. Le tableau IV regroupe les résultats.

### Discussion

*Distances métal–oxygène.* L'augmentation de la maille, par rapport à  $\text{NiCrPO}_5$ , traduit normalement la taille plus grande des ions fer. Il faut remarquer que, de par la géométrie du système, pour augmenter la distance Fe–O, il faut jouer principalement sur  $c$ , car les tétraèdres  $\text{PO}_4$ , qui sont peu déformables, verrouillent en quelque sorte le paramètre  $a$ .

Dans  $\beta\text{Fe}_2\text{PO}_5$ , les distances métal–oxygène sont courtes, comparées à celles calculées à partir des rayons ioniques (10), comme le montre le tableau suivant (en Å),

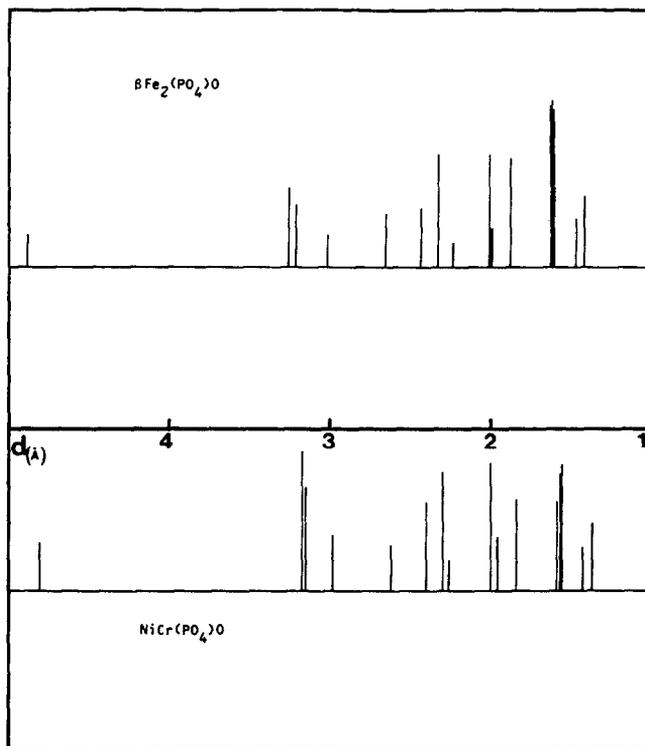


FIG. 2. Comparaison des diagrammes de diffraction de poudre pour  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$  et  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ .

où les deux distances calculées correspondent aux différentes coordinations de l'oxygène, qui sont 3 pour O(1) et 4 pour O(2).

Néanmoins il faut tenir compte des écarts-types; de plus la distance Fe-O(1), qui est la plus courte, dépend peu de  $c$ .

*Comparaison avec la Lipscombite.* La structure de  $\beta\text{Fe}_2\text{PO}_5$  et de  $\text{NiCrPO}_5$  est donc celle d'une Lipscombite remplie (cf. tableau IV). Rappelons en effet que celle-ci est lacunaire en fer et s'écrit:  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$ , et présente 25% de lacunes cationiques; d'autre part les groupes OH sont remplacés ici par l'oxygène O(2). Il semble que Geith (24) ait cherché à préparer une telle Lipscombite remplie mais sans succès car il conservait les groupements OH et visait donc en fait  $\text{Fe}^{2+}(\text{PO}_4)(\text{OH})$ , ce qui probablement destabilise la

structure en allongeant trop les liaisons Fe-O.

### Propriétés

Le point le plus marquant est la distance exceptionnellement courte cation-cation qui vaut 2,65 et 2,67 Å dans  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$  et dans  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ , respectivement.

En effet, dans le cas du fer, c'est la première fois que l'on obtient des files d'octaèdres renfermant  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  en même teneur, avec une si courte distance. Précédemment on avait, soit des partages d'arêtes avec donc des distances plus longues ( $>2,9$  Å), soit des clusters, limités à 2 octaèdres à faces partagées dans la Vivianite  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (qui peut contenir un peu de  $\text{Fe}^{3+}$  compensé par la substitution  $\text{OH}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$ ), à 3 octaèdres à faces

TABLEAU IV  
 $\beta\text{Fe}_2\text{PO}_3$  COORDONNÉES DES 4 ATOMES  
 INDÉPENDANTS: INTENSITÉS ET DISTANCES  
 RÉTICULAIRES

Atome	Position	Symétrie	X	Y	Z
Fe <sup>a</sup>	8 d	2/m	0	0	$\frac{1}{2}$
P	4 a	42m	0	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{8}$
O(1)	16 h	m	0	0,487(5)	0,804(2)
O(2)	4 b	42m	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$

hkl	I <sub>o</sub>	I <sub>c</sub>
101	56,1	56,2
004	25,2	29,9
211	60	57,2
105	7	9,7
213	69,2	63,6
204	14,3	10,3
220	32	35,1
116	7,5	5,8
301	4,2	6,4
215	1,5	2,2
107	12	13,1
206	88,7	84,5
303		
312		
224	68	71
008	4,5	6,5
321	11,8	11,1
314		
305		
217	3,4	3,1
217	21,3	24,1
400	29,8	28,9
109	5	5,4
208		

$a = 5,344(5) \text{ \AA}$ ;  $c = 12,460(8) \text{ \AA}$ ;  $V = 355,8 \text{ \AA}^3$ ;  $R = 0,07$ ;  $B_G = 0,40 \text{ \AA}^2$ .

<sup>a</sup> L'affinement du facteur  $m_j$  montre que le taux d'occupation du site métallique est égal à 1, dans le domaine des déviations standards, pour l'échantillon étudié.

partagées dans la Barbosalite  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$  ou dans la Rockbridgite  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_5$  avec une distance de 2,71 Å entre cations, à l'intérieur d'une entité  $\text{Fe}_3\text{O}_{12}$  courante dans les phosphates naturels (11).

Or l'existence de files d'octaèdres à faces partagées est intéressante dans la mesure où l'on a montré que la mobilité électronique augmente avec le nombre de sites qui lui sont offerts, même si dans une file d'octaèdres le nombre de premiers voisins est le même que dans un trimère  $\text{Fe}_3\text{O}_{12}$  (12). Sachant que dans la Lipscombite les électrons sont localisés à 300 K, on peut espérer ici tester cette question, qui se pose dans les termes suivants: une très courte distance intersites exacerbe à la fois la répulsion coulombienne, qui tend à établir un ordre, à courte distance au moins, et le transfert électronique, grâce au recouvrement des orbitales  $d$ . Qu'est-ce qui l'emporte?

Le deuxième point intéressant est l'existence d'une large non-stoechiométrie, par déficit de fer, qui sera traitée dans une publication ultérieure.

### Magnétisme

Une étude préliminaire, limitée à la gamme de température 100–750 K a permis d'établir les points suivants:

#### $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$

Ce composé est paramagnétique, avec:

$$C_M = 3,3 \quad \theta_p = -120 \text{ K}$$

(cf. fig. 3). Cette valeur de la constante de Curie molaire est légèrement plus forte que celle calculée "spin-seul": 2,875, ce qui est un peu surprenant pour des ions  $d^3$  et  $d^8$  ayant des couches  $t_{2g}$  et  $e_g$  (respectivement) à demi remplies. D'autre part il ne semble pas que les interactions  $\text{Ni}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cr}^{3+}$  soient particulièrement fortes puisque l'ordre magnétique n'apparaît pas au-dessus de 100 K. Il est intéressant de rappeler que  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}$  ont des températures de Néel de 308 et 520 K, respectivement, mais avec des structures différentes de  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$ .

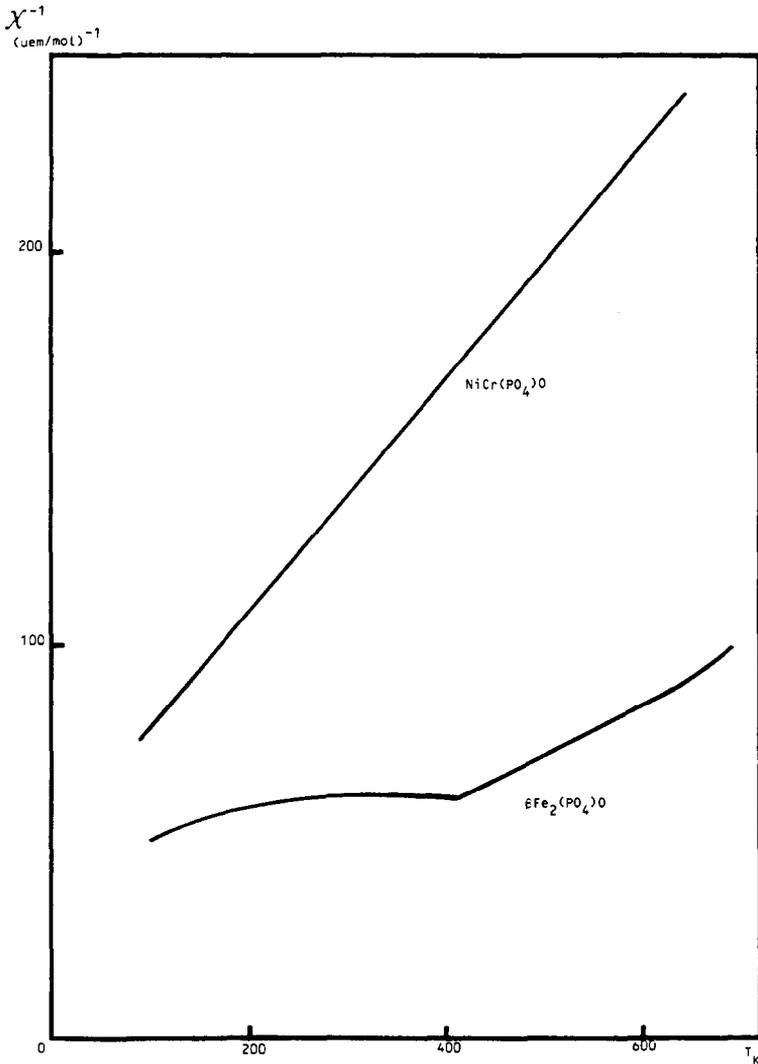


FIG. 3. Courbes thermomagnétiques, obtenues sous un champ de 9800 Oe.

### $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$

La courbe  $\chi^{-1} = f(T)$  est représentée figure 3. Elle présente un point singulier à 410 K, ce qui est, comme le confirme l'effet Mössbauer, la température de Néel; à 300 K, le tracé de l'aimantation en fonction du champ détecte la présence d'une faible composante ferromagnétique, de l'ordre de 0,1 uem/g, qui subsiste à 100 K avec une valeur très légèrement supérieure.

A  $T \geq T_N$ , le comportement de type Curie-Weiss n'est pas suivi dans toute la gamme des températures; il conduirait à:

$$C_M = 9,7 \quad \theta_p = -184 \text{ K}$$

alors que la valeur "spin-seul" serait de 7,4. Comme dans NiCr(PO<sub>4</sub>)O, la valeur mesurée est trop forte, mais ici, outre l'incidence du moment orbital de Fe<sup>2+</sup>, nous sommes peu au dessus de T<sub>N</sub> et l'ordre à courte distance peut subsister.

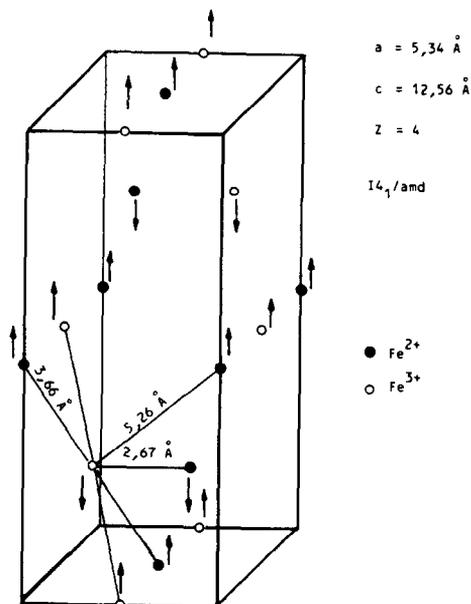


FIG. 4. Proches voisins et arrangement des moments magnétiques dans  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ .

A  $T \leq T_N$ , on constate une tendance ferromagnétique qui peut traduire une mise en ordre imparfaite comme l'indique le spectre Mössbauer à température ambiante (cf. plus loin). Les interactions magnétiques peuvent se discuter comme suit (13):

Entre ions fer proches voisins s'exerce en effet le double échange de Zener, qui est ferromagnétique, tandis que le superéchange  $\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}$  est antiferromagnétique faible car l'angle est proche de  $90^\circ$  (cf. interactions  $B-B$  dans les spinelles: par exemple dans  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  comme dans  $\text{GeFe}_2\text{O}_4$  les températures de Néel sont très faibles, de l'ordre de 10 K). D'une chaîne à l'autre le superéchange est fortement antiferromagnétique car l'angle est de  $125^\circ$  (cf. interactions  $A-B$  dans les spinelles). Enfin les interactions  $\text{Fe}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{Fe}$ , dont l'influence sur les structures magnétiques est bien établie (14, 15), sont faiblement antiferromagnétiques.

Il paraît donc normal que le bilan soit globalement antiferromagnétique, le double

échange de Zener étant dominé par le superéchange interchaîne. L'orientation relative des moments est donc celle schématisée sur la figure 4, où la direction de facile aimantation est arbitraire. Mais il s'agit seulement d'une possibilité qui reste à confirmer (l'étude par diffraction des neutrons est en cours).

### Spectres Mössbauer de $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$

Ils ont été enregistrés à 483, 295 et 4,2 K avec un spectromètre ELSCINT, l'échantillon contenant moins de 10 mg de fer naturel par  $\text{cm}^2$ .

#### Spectre à 483 K

Il est représenté figure 5. On voit que la composante haute-énergie du doublet est large (0,57 mm/s). Cette dissymétrie est généralement due soit à un effet de texture, peu probable ici avec une poudre fine qui, vue au microscope optique, ne semble pas anisotrope, soit à l'effet Goldanski-Karyagin; celui-ci pourrait intervenir dans  $\beta\text{Fe}_2\text{PO}_5$  où la capacité de déplacement du fer dans les directions [100] et [010] est étroitement limitée par la répulsion coulombienne. En effet la troisième interprétation, plus triviale, qui consisterait à dépouiller le spectre en 2 doublets ayant la même composante  $\nu_1$  et 2 composantes  $\nu_2$  très voisines, semble refusée par le programme de

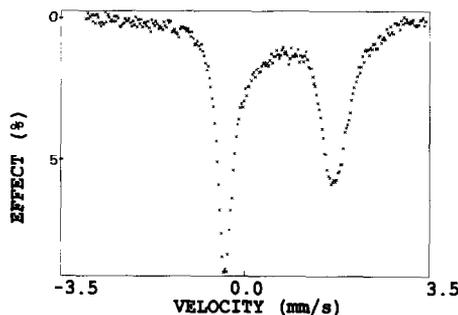


FIG. 5. Spectre Mössbauer à 483 K.

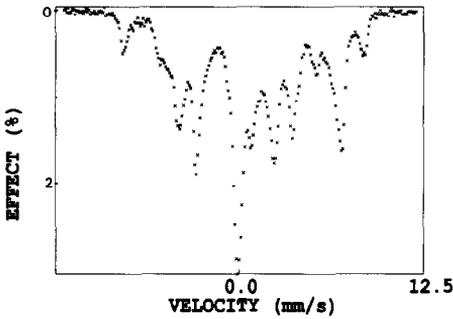


FIG. 6. Spectre Mössbauer à 295 K.

dépouillement, parce que la première raie a une largeur normale: 0,32 mm/s.

Le dépouillement en un seul doublet donne:

$$\delta = 0,61 \text{ mm/s} \quad \text{d'où } \delta_{295\text{K}} \sim 0,74 \text{ mm/s (2)}$$

$$\Delta = 2,04 \text{ mm/s}$$

Il s'agit donc bien de fer de valence mixte. En effet, dans une récente étude, Menil (16) établit les valeurs types suivantes, en coordination 6:

$$\text{Fe}^{2+}: \delta = 1,14 \text{ mm/s} \quad \text{Fe}^{3+}: \delta = 0,37 \text{ mm/s}$$

ce qui donne pour un mixte 50/50: 0,75 mm/s à 295 K. A la température de 483 K, le transfert électronique sur les sites cationiques est donc plus rapide que  $10^8$  Hz.

*Spectre à 295 K (fig. 6)*

Il correspond à la superposition de 2 sextuplets avec un signal paramagnétique et appelle donc 2 commentaires:

(i) la coexistence de 2 sextuplets de champs hyperfins très différents montre qu'à 295 K la fréquence de l'échange électronique est maintenant inférieure à  $10^8$  Hz;

(ii) l'existence d'un signal paramagnétique indique une mise en ordre imparfaite des moments magnétiques, à 110 K du point de Néel, qui pourrait traduire l'absence de corrélation électronique entre chaînes d'octaèdres (les couplages  $\text{Fe}^{2+}$ -

$\text{O-Fe}^{2+}$  sont plus faibles que  $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ ).

*Spectre à 4,2 K (fig. 7)*

Cette fois le signal paramagnétique a bien disparu. On observe cependant un dédoublement du sextuplet relatif à  $\text{Fe}^{3+}$ . Il y aura lieu de s'assurer que le refroidissement ne provoque pas un abaissement de symétrie de la maille. Le dépouillement donne les valeurs suivantes:

$$\text{Fe}^{3+} H_1 = 550 \text{ kOe} \quad \delta_1 = 0,455 (100) \text{ mm/s}$$

$$H_2 = 530 \text{ kOe} \quad \delta_2 = 0,53 (10) \text{ mm/s}$$

$$\text{Fe}^{2+} H = 300 \text{ kOe} \quad \delta = 1,52 (10) \text{ mm/s}.$$

Ces valeurs n'appellent pas de commentaire, compte-tenu de l'effet Doppler du second ordre.

### Mesurés électriques sur $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$

#### Conductivité

Faute de monocristal on a utilisé un barreau de  $20 \times 4 \times 3,5$  mm, fritté à  $600^\circ\text{C}$ , d'une compacité de 59%, et obtenu les résultats portés figure 8, comparés à ceux de Modaressi (4) pour  $\alpha\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  et de Ramdani *et al.* (17) pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec des compacités de 65% et de 90%, respectivement.

On voit qu'il y a 2 domaines:

$$150 \text{ K}-305 \text{ K} \quad E = 0,20 \text{ eV}$$

$$305 \text{ K}-570 \text{ K} \quad E = 0,32 \text{ eV}$$

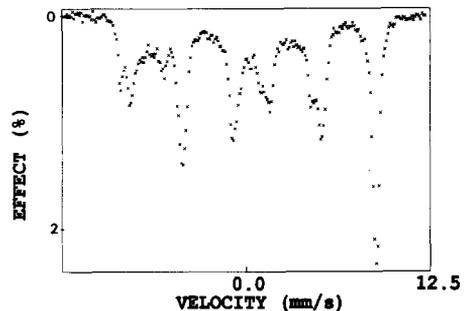


FIG. 7. Spectre Mössbauer à 4,2 K.

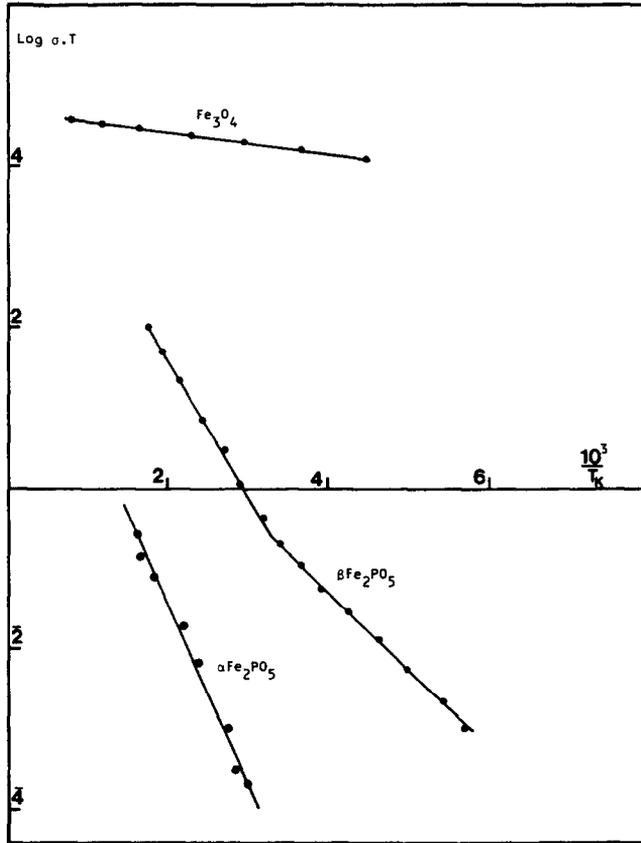


FIG. 8. Conductivité de  $\alpha$  et  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Plusieurs interprétations sont possibles:

(i) Passage d'une régime extrinsèque, à  $T < 305$  K, à un régime intrinsèque à  $T > 305$  K. C'est un cas classique lorsque le nombre de porteurs intrinsèques est faible. Il peut difficilement s'appliquer ici, car avec  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 1$ , les porteurs sont nombreux et le milieu est en quelque sorte tamponné vis à vis des impuretés.

(ii) Passage d'une conductivité de bandes de petits polarons à une conductivité par sauts de ces mêmes petits polarons. C'est le cas pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , selon Ihle et Lorenz (18), avec une transition vers 350 K. Mais cette transition est douce, progressive, et, en l'occurrence, on ne peut pas parler d'énergie d'activation pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

(iii) Il semble donc qu'il faille faire appel à un autre mécanisme et nous proposons comme hypothèse de travail le passage d'un chemin de diffusion tridimensionnel (inter-chaînes ou transverse) à un chemin pseudo-monodimensionnel (intra-chaîne ou longitudinal) plus activé à cause de l'ordre à courte distance (19). Ce modèle est en accord avec l'absence de discontinuité à  $T_N$ , où, comme Emin et Liu l'ont rappelé (20), l'énergie d'activation diminue de  $kT_N$  au chauffage.

Sur la figure 6, la comparaison avec  $\alpha\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  et avec  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  montre, que, compte-tenu des différences de capacités,  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  est un assez bon conducteur.

### Pouvoir thermoélectrique

Mesuré de la température ambiante à 500 K, il passe lentement de  $-5$  à  $+20 \mu\text{V/K}$  de 300 à 375 K puis reste sensiblement constant de 375 à 500 K.

Si l'on considère la seule contribution de la variation d'entropie d'une distribution de porteurs:

$$\theta = (k/e) \ln c/(1 - c)$$

avec

$$c = [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{\text{total}}]$$

elle donne  $\theta = 0$  pour  $c = 0,5$ , indépendamment de la température. Mais il s'y ajoute une contribution magnétique (21), qui est elle-même la somme algébrique de 2 termes (dégénérescence de spin et interaction spin-polaron) et qui tend à faire augmenter lentement  $\theta$ , sans discontinuité à  $T_N$  contrairement à ce qui est souvent allégué (22).

La variation observée de 300 à 375 K est donc bien normale. Le plateau qui suit de 375 K à 500 K reste à expliquer, du point de vue de la référence (21) bien qu'il soit compatible avec l'expression classique ci-dessus qui donne  $\theta$  indépendant de la température.

### Conclusions

Ce travail met en évidence deux oxyphosphates isotopes:  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$  et  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ , dont la structure de type Lipscombite remplie présente une particularité intéressante: une distance cation-cation exceptionnellement courte.

L'effet Mössbauer montre que dans  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  la compétition entre répulsion coulombienne et transfert électronique est gagnée par ce deuxième processus car à 485 K la fréquence de cet échange est supérieure à  $10^8$  Hz. Ce résultat paraît normal dans la mesure où le recouvrement orbital est une fonction exponentielle de la distance tandis que l'énergie coulombienne

varie en  $r^{-1}$ . Par contre à 295 K la fréquence de l'échange électronique est inférieure à  $10^8$  Hz. A 4 K il y a dédoublement du signal  $\text{Fe}^{3+}$ , ce qui reste à expliquer.

Les mesures magnétiques et électriques montrent que  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$  est:

(i) Un semi-conducteur avec transition à 305 K d'un régime tridimensionnel (interchaînes d'octaèdres) à un régime pseudomonodimensionnel (intra-chaînes); le coefficient Seebeck est normalement faible.

(ii) De 100 à 570 K le comportement est antiferro puis paramagnétique ( $T_N = 410$  K) avec une composante faiblement ferro en dessous de  $T_N$ , et un ordre à courte distance au dessus. De son côté,  $\text{NiCr}(\text{PO}_4)\text{O}$  est paramagnétique de 100 à 700 K.

En conclusion, dans  $\beta\text{Fe}_2(\text{PO}_4)\text{O}$ , le double échange de Zener est dominé par le superéchange, et la répulsion coulombienne par la délocalisation électronique due au fort recouvrement des orbitales  $t_{2g}$ . Il en résulte un transfert électronique rapide avec cependant un caractère de basse dimensionnalité. L'application du modèle de Ihle et Lorenz (23) pour la magnétite permet de prévoir (19) que la mise en ordre électronique à longue distance ne s'établit qu'à une température inférieure à celle de la magnétite (température de Verwey: 120 K).

Néanmoins, il s'agit là des premières conclusions. Une étude plus complète des propriétés est en cours. Elle en vaut la peine car  $\beta\text{Fe}_2\text{PO}_5$  peut être considéré comme un cas d'école, car c'est, avec la magnétite, l'un des rares cas où sur un seul site cristallographique on trouve exactement autant d'électrons que de trous électroniques.

### References

1. A. MODARESSI, A. COURTOIS, R. GERARDIN, B. MALAMAN, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **40**, 301 (1981).
2. R. IRALDI, G. LE CAER, ET C. GLEITZER, *Solid State Commun.* **40**, 145 (1981).

3. M. FORISSIER, D. FOUJOLS, A. MODARESSI, ET C. GLEITZER, *Bull. Soc. Chim. France*, 410 (1985).
4. A. MODARESSI, Thèse, Nancy (1984).
5. G. R. HUNT, ET J. W. SALISBURY, *Mod. Geol.* **1**, 283 (1970).
6. P. MAIN, M. WOOLFSON, L. ESSINGER, G. GERMAIN, ET J. DECLERCO, "MULTAN 78: A system of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data," University of York and Louvain-la-Neuve (1978).
7. G. M. SHELDRICK, "SHELX 76: Program for Crystal Structure Determination," Cambridge Univ. Press, London/New York (1976).
8. R. D. CORBRIDGE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 271 (1971).
9. A. COURTOIS ET J. PROTAS, "Recueil de programmes cristallographiques: Publication interne du Laboratoire de Minéralogie Cristallographie," Nancy (1973).
10. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
11. P. B. MOORE, *Amer. Mineral.* **55**, 135 (1970).
12. G. AMTHAUER ET G. ROSSMAN, *Phys. Chem. Miner.* **11**, 37 (1984).
13. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond," Wiley, New York (1966).
14. G. GAVOILLE, C. GLEITZER, ET G. J. LONG, *Rev. Chim. Miner.* **24**, 42 (1987).
15. P. BATTLE, A. K. CHEETHAM, G. J. LONG, ET G. LONGWORTH, *Inorg. Chem.* **21**, 4228 (1982); A. HERPIN, "Théorie du magnétisme," Presses Universitaires de France, Paris (1968).
16. F. MENIL, *J. Phys. Chem. Solids* **46**, 763 (1985).
17. A. RAMDANI, G. GAVOILLE, J. HUBSCH, ET C. GLEITZER, *Rev. Chim. Miner.* **22**, 588 (1985).
18. D. IHLE ET B. LORENZ, *J. Phys. C* **19**, 5239 (1986).
19. B. ECH-CHAHED, Thèse, Nancy (1987).
20. D. EMIN ET N. L. H. LIU, *Phys. Rev. B* **27**, 4788 (1983).
21. N. L. H. LIU ET D. EMIN, *Phys. Rev. B* **30**, 3250 (1984).
22. H. TULLER ET A. NOWICK, *J. Phys. Chem. Solid* **38**, 859 (1977).
23. D. IHLE ET B. LORENZ, *Philos. Mag. Part B* **42**, 337 (1980).
24. M. A. GEITH, *Amer. Mineral.* **38**, 612 (1953).
25. J. A. IBERS ET W. C. HAMILTON, Eds., "International Tables for X-ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).