

Synthèse, Propriétés Magnétiques et Electriques de Ferrites Oxyfluorés à Structure Spinelle

JEAN CLAVERIE, JOSIK PORTIER ET RENÉ PAUTHENET

Service de Chimie minérale structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération—33 Talence; et Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal du C.N.R.S. rue des Martyrs—38 Grenoble, France

Received December 3, 1971

The oxyfluoride phases $Zn_xMFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ ($M = Co, Ni$ and $0 \leq x \leq 0.80$) with the spinel structure have been prepared by substitution in the $CoFe_2O_4$ and $NiFe_2O_4$ ferrites of oxygen by fluorine. The charge compensation was ensured by the replacement of an equivalent amount of iron +III by zinc. The influence of the thermal treatment on the cationic distribution was studied. The gradual change in the spontaneous magnetization indicates the existence of spin canting. Electrical conductivity measurements seem to indicate that conduction is due to an electronic hopping mechanism independent of the anionic sublattice.

Dans un mémoire récent nous avons envisagé l'influence de la substitution de l'oxygène par le fluor sur les propriétés physiques de la magnétite; la compensation de charge cationique était assurée, soit par le remplacement partiel en sites B des ions Fe^{3+} par des ions Fe^{2+} (phases $Fe_3O_{4-x}F_x$), soit par le remplacement partiel en sites A des ions Fe^{3+} par des ions Zn^{2+} (phases $Zn_xFe_{3-x}O_{4-x}F_x$) (1, 2).

Nous étendons ici cette étude aux ferrites de cobalt et de nickel, la compensation de charge cationique étant réalisée grâce au remplacement des ions Fe^{3+} par les ions Zn^{2+} au sein de phases de composition: $Zn_xCoFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ et $Zn_xNiFe_{2-x}O_{4-x}F_x$.

Preparation et Etude Cristallographique

Les méthodes de préparation des ferrites et les traitements thermiques que subissent les échantillons sont analogues à ceux décrits antérieurement (1, 2). Le dernier traitement est un recuit prolongé à $600^\circ C$.

L'analyse radiocristallographique, lorsque les synthèses sont réalisées à pression ordinaire, montre que la phase de structure spinelle apparaît seule pour $0 \leq x \leq 0.80$. Au-delà de la composition limite apparaît un mélange d'oxydes et de fluorure de zinc résiduels. Il est possible cepen-

dant de dépasser cette limite en effectuant la préparation sous haute pression. C'est ainsi que nous avons pu obtenir une phase de composition $ZnNiFeO_3F$ à $1100^\circ C$ sous une pression de 45 kb.

La substitution des ions Zn^{2+} aux ions Fe^{3+} dans la magnétite entraînait une augmentation du paramètre de la maille cristalline. On pouvait raisonnablement penser que cette même substitution dans $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$ conduirait à un résultat identique. La Fig. 1 confirme cette hypothèse et montre que le paramètre varie d'une manière sensiblement linéaire avec x .

Etude Magnétique

1. *Aimantation.* Le moment magnétique a été déterminé entre 20 et 300 K dans un champ magnétique variant de 0 à 26 koe pour diverses valeurs de x .

Dans l'hypothèse où le zinc se place dans les sites A et où sa présence ne modifie pas de manière sensible les couplages antiferromagnétiques A-B, la distribution $Zn_xFe_{1-x}[MFe]O_{4-x}F_x$ conduit aux aimantations résultantes respectives:

$$(3.6 + 5x) \mu_B \text{ lorsque } M = Co,$$

$$(2.2 + 5x) \mu_B \text{ lorsque } M = Ni,$$

en attribuant aux ions Co^{2+} et Ni^{2+} à spins élevés les moments à saturation de 3.6 et 2.2 μ_B qui sont

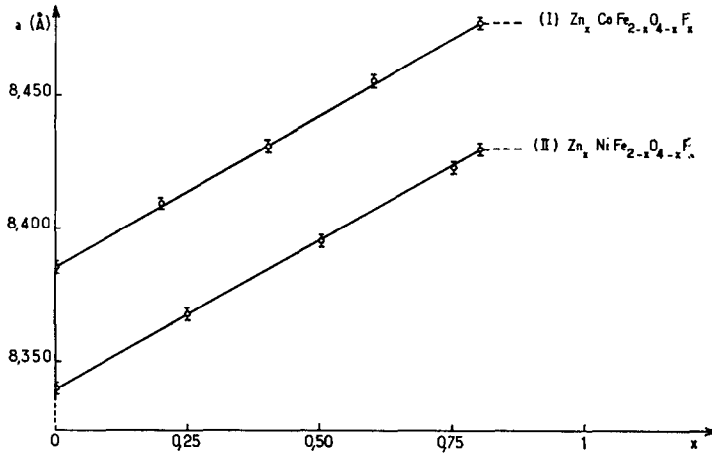


FIG. 1. $Zn_x MFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ (I) $M = Co$; (II) $M = Ni$): Variation du paramètre cristallin.

les leurs dans $CoFe_2O_4$ et $NiFe_2O_4$. Les aimantations augmenteraient donc linéairement avec x .

La Fig. 2 montre que la variation de l'aimantation à saturation avec x est analogue pour les deux ferrites. Cette loi s'apparente à celle observée par Gorter et Guillaud lors de l'étude des solutions solides qui se forment entre $ZnFe_2O_4$ et les ferrites MFe_2O_4 (3-5). L'interprétation en a été donnée par Neel (6): le champ moléculaire des ions en sites A, affaibli par la présence d'une quantité importante de zinc, n'est plus suffisant pour saturer en sens inverse les sous-réseaux A et B en présence des interactions M-Fe

fortement négatives conformément aux règles de Goodenough (7).

L'examen de la Fig. 2 montre que pour $0 \leq x < 0.20$, les interactions A-B sont encore très fortes, la loi de variation est pratiquement la loi théorique qui conduirait pour $x = 1$ à $8.6 \mu_B$ dans le cas du cobalt, à $7.2 \mu_B$ dans celui du nickel: ce résultat montre que le zinc se place dans les sites A. Pour $0.20 < x < 0.80$ il y a compétition entre les interactions A-B et B-B. L'interaction A-B est prépondérante pour $x < 0.50$, au-delà l'interaction B-B l'emporte puisque l'aimantation résultante diminue. L'affaiblissement du champ créé par les ions A, donc des interactions A-B dans le domaine $0.20 < x < 0.80$ entraîne l'apparition d'une structure Yafet et Kittel, comme Murthy l'a montré par diffraction de neutrons pour la phase $Zn_{0.50}Ni_{0.50}Fe_2O_4$ de comportement voisin de celui des phases que nous étudions ici (8).

Pour la phase $ZnNiFeO_3F$ l'aimantation à saturation est égale à $0.8 \mu_B$. Elle ne peut être expliquée ni par une interaction Ni-Fe antiferromagnétique qui aurait conduit à une aimantation à saturation nulle dans la mesure où les deux ions seraient distribués statistiquement dans les sous-réseau B ou de $2.8 \mu_B$ s'ils y étaient ordonnés, ni par un couplage ferromagnétique qui aurait conduit à une valeur de $7.2 \mu_B$. En fait les produits obtenus sous haute pression ne sont pas recuits mais trempés après préparation. On peut penser dans ces conditions qu'une partie du zinc a migré dans les sites octaédriques, une partie du nickel et du fer dans les sites tétraédriques. Cette migration est peut être facilitée par la pression qui oriente probablement le zinc dont le rayon

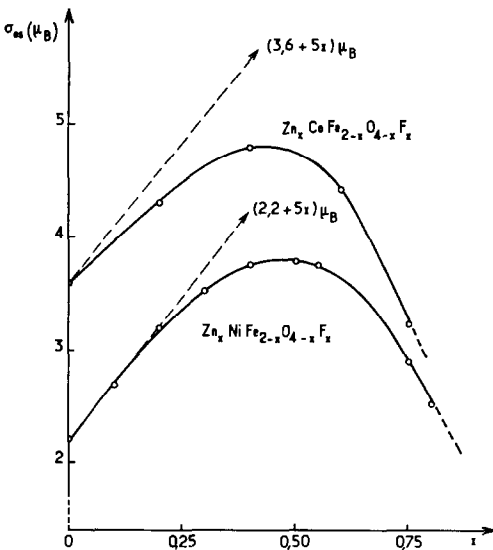


FIG. 2. $Zn_x Fe_{1-x}[MFe]O_{4-x}F_x$ ($M = Co; Ni$): Variation de l'aimantation à saturation de produits recuits à $600^\circ C$.

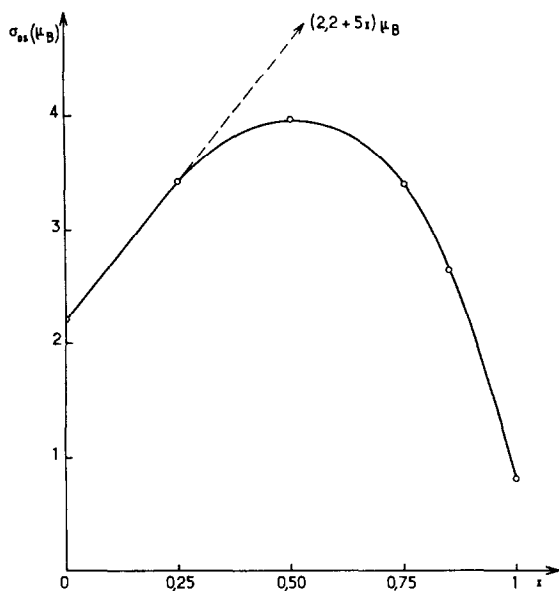
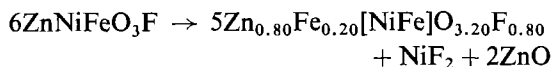


FIG. 3. $Zn_xFe_{1-x}[NiFe]O_{4-x}F_x$: Variation de l'aimantation à saturation de produits soumis à trempé à partir de $1100^\circ C$.

ionique est plus élevé vers les sites octaédriques de plus grand volume. Toute tentative d'obtenir la distribution $Zn[NiFe]O_3F$ par recuit entraîne une décomposition due à la métastabilité:



A la Fig. 3 nous avons porté la variation avec x de l'aimantation à saturation des produits obtenus sous pression ordinaire et soumis non à un recuit à $600^\circ C$ mais trempés à partir de $1100^\circ C$. L'extrapolation de la courbe conduit pour $x = 1$ à une aimantation voisine de $0.8 \mu_B$, valeur identique à celle que nous avons mesurée pour l'oxyfluorure préparé sous pression. Ce résultat montre bien que l'absence de recuit favorise une répartition statistique.

2. *Température de Curie.* Les températures de Curie doivent être influencées également par la substitution compensée. Le fluor ne favorise pas les couplages par superéchange en raison de son caractère fortement électronégatif. On pouvait prévoir toutefois que cet effet serait peu sensible par suite du faible taux en fluor présent en comparaison de celui dû au remplacement des ions Fe^{3+} par des ions Zn^{2+} diamagnétiques en sites A.

La température de Curie peut s'exprimer, lorsqu'on néglige les interactions A-A et B-B devant les interactions A-B par la relation:

$$T_C = W(C_A C_B)^{1/2}$$

W étant le coefficient de champ moléculaire correspondant au couplage A-B, C_A et C_B les constantes de Curie des ions situés respectivement en sites A et B.

Le remplacement des ions Fe^{3+} par les ions Zn^{2+} ne modifie pas la composition du sous-réseau B; sa constante de Curie ne varie donc pas, tandis que celle du sous-réseau A devient: $C_A(1-x)$. Les températures de Curie des phases oxyfluorées peuvent donc être reliées à celle de la phase oxygénée de départ par la relation:

$$T_{C_{OF}} = T_{C_0}(1-x)^{1/2}.$$

La Fig. 4, montre l'évolution en fonction de x de la température de Curie; elle est en bon accord avec les prévisions.

Pour la phase $ZnNiFeO_3F$ la température de Curie est de $537 K$. Comme on pouvait s'y attendre, elle est très supérieure à la valeur que supposerait une distribution ordonnée.

Afin de confirmer le rôle du traitement thermique nous avons déterminé la température d'ordre de la phase $Zn_{0.80}Fe_{0.20}[NiFe]O_{3.20}F_{0.80}$ pour des échantillons obtenus après trempé à diverses températures.

Température de trempé ($^\circ C$)	Température de Curie (K)
100	420
600	422
800	505
1000	594

Étude de la Conductivité Électrique

Des mesures de conductivité ont été effectuées entre 300 et $1000 K$ sur des échantillons frittés d'une compacité de 85% (9).

Nous avons porté dans les Figs. 5 et 6 la variation du logarithme de la conductivité en fonction de l'inverse de la température absolue pour diverses valeurs de x . Nous avons consigné au Tableau I les énergies d'activation déduites des courbes expérimentales.

Pour chaque ferrite les énergies d'activation sont du même ordre de grandeur, si l'on tient compte du fait que les mesures ont été effectuées sur des barreaux frittés.

On admet généralement que dans les ferrites de type spinelle le mécanisme de conduction fait uniquement intervenir les ions situés en sites B. Les résultats obtenus confirment ce mécanisme. Ils montrent par ailleurs, que la substitution

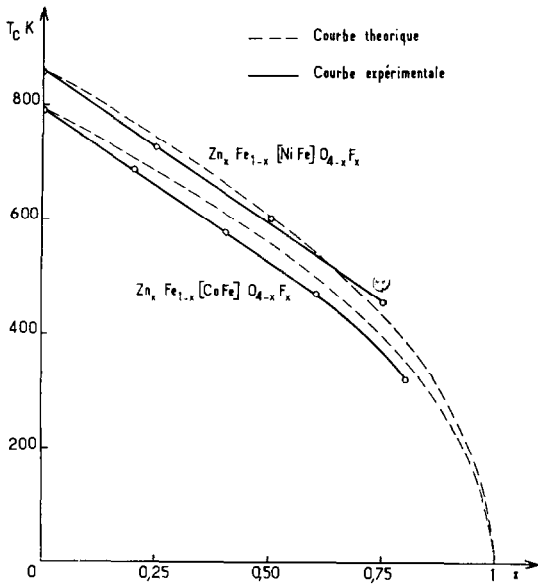


FIG. 4. $Zn_xFe_{1-x}[MFe]O_{4-x}F_x$: Evolution de la température de Curie.

anionique est sans influence sur les propriétés de transport ce qui semble impliquer que le saut électronique s'effectue directement de cation à

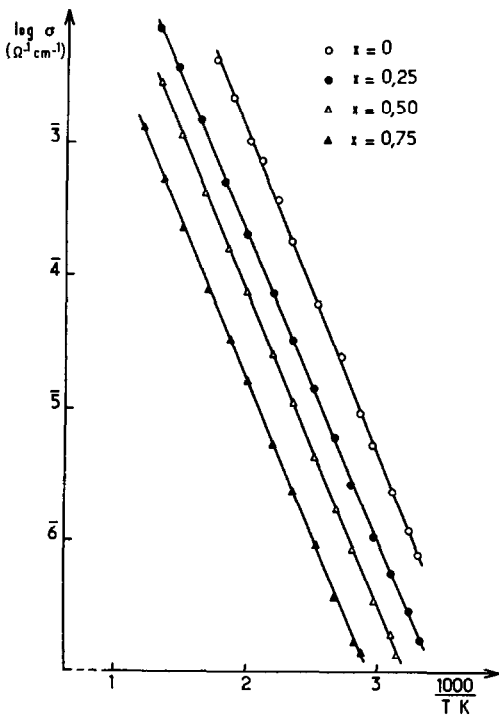


FIG. 5. $Zn_xFe_{1-x}[CoFe]O_{4-x}F_x$: Variation thermique du logarithme de la conductivité électrique.

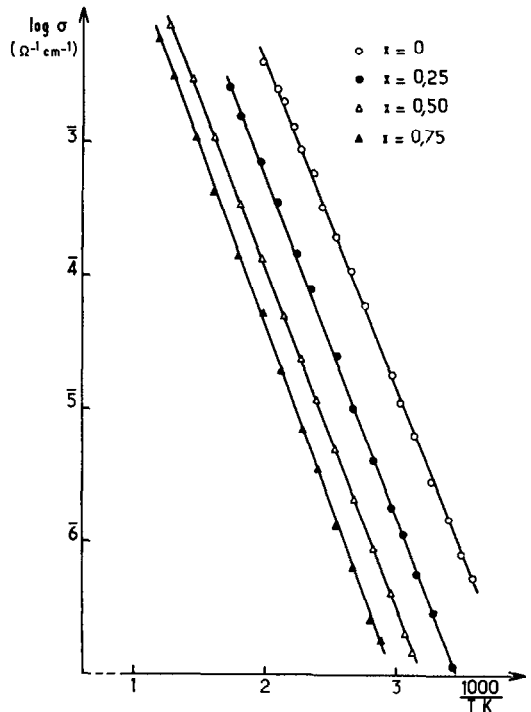


FIG. 6. $Zn_xFe_{1-x}[NiFe]O_{4-x}F_x$: Variation thermique du logarithme de la conductivité électrique.

cation. Le fluor plus électronégatif que l'oxygène aurait en effet entraîné un accroissement de l'énergie d'activation, s'il était intervenu lors du transfert électronique. Ces conclusions corroborent celles que nous avons formulées lors de l'étude de la substitution des ions Fe^{3+} par Zn^{2+} dans la phase $Zn_xFe_{1-x}[Fe_2]O_4O_{4-x}F_x$.

Nous avons signalé que la substitution compensée entraînait une augmentation du paramètre cristallin, donc de la distance entre ions B. On pouvait se demander si cette augmentation n'entraînerait pas une diminution de l'énergie d'activation; en fait l'impact de la dilatation du réseau, de l'ordre de 1 %, semble trop faible pour

TABLEAU I

$Zn_xFe_{1-x}[CoFe]O_{4-x}F_x$		$Zn_xFe_{1-x}[NiFe]O_{4-x}F_x$	
x	$\Delta E \pm 0.05$ eV	x	$\Delta E \pm 0.05$ eV
0	0.49	0	0.48
0.25	0.51	0.25	0.47
0.50	0.51	0.50	0.47
0.80	0.52	0.75	0.48

que soit discernable son influence sur la conductivité, compte tenu de la précision des mesures.

Remerciements

Nous remercions la Direction des Recherches et Moyens d'Essais pour l'aide matérielle qu'elle nous a apportée, ainsi que G. Demazeau pour sa contribution à l'étude sous pression.

References

1. J. PORTIER, J. CLAVERIE, H. DEXPERT, R. OLAZCUAGA, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci., Ser. C.* **270**, 2142 (1970).
2. J. CLAVERIE, H. DEXPERT, J. PORTIER, R. PAUTHENET ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.*, **6**, 1125 (1971).
3. W. GÖRTER, *C.R. Acad. Sci.* **230**, 192 (1950).
4. C. GUILLAUD, *C.R. Acad. Sci.* **229**, 1133 (1949).
5. C. GUILLAUD, *C.R. Acad. Sci.* **230**, 1458 (1950).
6. L. NEEL, *C.R. Acad. Sci.* **230**, 375 (1950).
7. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the chemical bonds." Wiley (Interscience), New York (1963).
8. N. S. SATYA MURTHY, L. MADHAV RAO, R. J. BEGUM, M. G. NATERA ET S. I. YOUSSEF, Conférence Internationale du Magnétisme, Grenoble (1970).
9. A. CASALOT, "Appareillage et techniques de caractérisation des composés minéraux solides," p. 157. Masson, Paris (1971).