

## Etude par Effet Mössbauer des Composés de Type "Bronzes Fluorés" $M_xFeF_3$ (M = K, Rb, Cs, $NH_4$ )

N. N. GREENWOOD

*Department of Inorganic and Structural Chemistry, University of Leeds,  
 Leeds LS29JT, England*

F. MENIL ET A. TRESSAUD

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I,  
 associé au C.N.R.S., 351, cours de la Libération, 33—Talence, France*

Received March 16, 1972

The hexagonal, tetragonal and pyrochlore-type nonstoichiometric iron fluorides  $M_xFeF_3$  (M = K, Rb, Cs,  $NH_4$ ) have been studied by Mössbauer spectroscopy over the temperature range 4.2 to 295 K. The magnetic transition temperatures have been determined. The ferrous and ferric ions remain in discrete oxidation states indicating the absence of charge hopping. The broadened lines of the spectra of the hexagonal and tetragonal phases are consistent with the disordering of  $Fe^{2+}$  and  $Fe^{3+}$  in the structure. By contrast, the narrow linewidths of the spectra of the pyrochlore-type phases characterize a structural ordering between the ferrous and ferric ions.

Lors de l'étude du système  $KFeF_3-FeF_3$ , de Pape a mis en évidence les premières phases fluorées de type bronze, de formule  $K_xFeF_3$  (1). Plus récemment, cette étude a été étendue à d'autres systèmes  $MFeF_3-FeF_3$ , dans lesquels M était le sodium, le rubidium, le césium, le thallium ou même l'ammonium (2). L'intérêt de ces phases provenait d'une part de leur non-stoechiométrie (Fig. 1), d'autre part du fait que le fer s'y trouvait simultanément aux degrés d'oxydation +II et +III. De plus les bronzes fluorés ont généralement des structures voisines de celles des bronzes oxygénés de tungstène, dont les propriétés ont fait l'objet de nombreuses investigations (3).

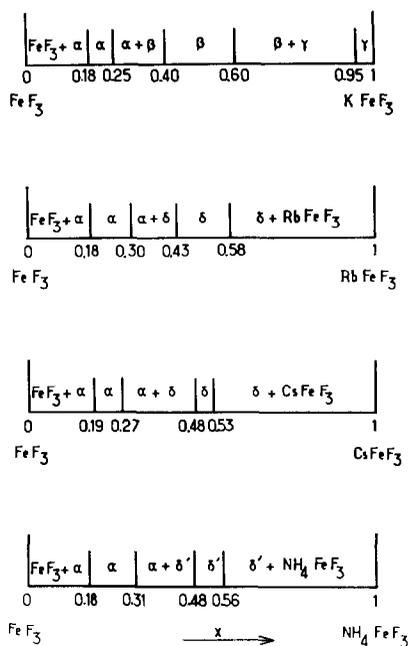
L'étude de ces composés par effet Mössbauer nous a paru susceptible d'apporter des informations intéressantes que la seule méthode radiocristallographique n'avait pu fournir. L'application de la spectrométrie Mössbauer à des composés contenant également le fer aux degrés d'oxydation +II et +III comme certains spinelles (4-7) ou  $LiFe_2F_6$  (8) avait permis de préciser l'état de valence du fer, l'environnement des ions ferreux et ferriques et leur répartition dans le réseau cristallin, là où la diffraction X était

impuissante du fait de la proximité des facteurs de diffusion de ces deux ions. En outre la spectrométrie Mössbauer est une technique de choix pour déterminer avec précision les températures de transition magnétique, alors que les mesures de susceptibilité conduisent à des résultats moins rigoureux.

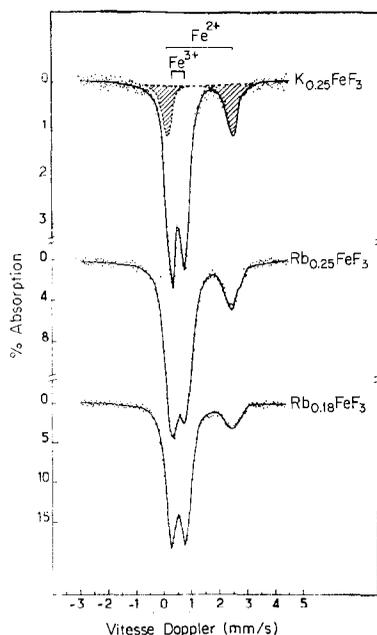
Nous avons appliqué cette technique aux phases  $\alpha$  dont la structure est voisine de celles des bronzes de tungstène hexagonaux comme  $K_{0.27}WO_3$  (9), à la phase  $\beta$  isotype des bronzes de tungstène quadratiques tels que  $K_{0.54}WO_3$  (10) et aux phases  $\delta$  et  $\delta'$  de structure apparentée à celle du pyrochlore de type  $RbNiCrF_6$  (11). Ces diverses structures sont caractérisées par des réseaux tridimensionnels dans lesquels les octaèdres ( $FeF_6$ ) mettent tous leurs sommets en commun et s'agencent de manière à constituer des tunnels dans lesquels s'insèrent les ions alcalins (2).

### Les Phases Hexagonales $\alpha$

La Fig. 2 représente, à titre d'exemple, les spectres Mössbauer de  $K_{0.25}FeF_3$ ,  $Rb_{0.25}FeF_3$  et  $Rb_{0.18}FeF_3$  à 295 K. Ces spectres, caractéristiques

FIG. 1. Domaines d'existence des phases  $M_x\text{FeF}_3$ .

de l'état paramagnétique, sont constituées de trois raies apparentes. Les deux raies de plus grande intensité sont aisément identifiables comme formant le doublet quadrupolaire ferrique. La troisième raie, de par sa position ( $v \sim +2.4$

FIG. 2. Spectres de  $K_{0.25}\text{FeF}_3$ ,  $Rb_{0.25}\text{FeF}_3$  et  $Rb_{0.18}\text{FeF}_3$  à 295 K.

mm/sec) appartient nécessairement au doublet ferreux, dont l'autre raie est superposée au doublet ferrique. Nous avons pu, à l'aide d'un programme d'affinement avec contraintes, déterminer avec une assez bonne précision la position de cette quatrième raie représentée en hachuré sur la Fig. 2. Le Tableau I donne les paramètres des spectres Mössbauer des composés  $M_{0.25}\text{FeF}_3$  et  $Rb_{0.18}\text{FeF}_3$ . Ces paramètres sont caractéristiques de composés ioniques du fer divalent et trivalent. Les valeurs des déplacements isomères  $\delta$  ne dépendent ni de la nature du cation monovalent ni de la composition. Par contre celles des interactions quadrupolaires  $\Delta$  semblent pouvoir être liées à la taille du cation monovalent, sauf dans le cas de l'ammonium. L'augmentation de  $\Delta$  pour  $\text{Fe}^{3+}$  et sa diminution pour  $\text{Fe}^{2+}$  quand on passe de  $K_{0.25}\text{FeF}_3$  à  $Cs_{0.25}\text{FeF}_3$  sont vraisemblablement dues à une distorsion accrue des octaèdres ( $\text{FeF}_6$ ) provenant de l'encombrement plus important du cation alcalin. La largeur des raies à mi-hauteur, de l'ordre de 0.40–0.50 mm/sec est sensiblement le double de celle observée pour le fer élémentaire (0.23 mm/sec) pour une même concentration en fer/cm<sup>2</sup> dans l'échantillon absorbant. Cet élargissement provient de la superposition de doublets quadrupolaires due à des environnements locaux du fer légèrement différents, il implique un certain désordre dans le réseau, qui résulte de la distribution statistique des cations monovalents et des lacunes dans un même type de sites cristallographiques et plus vraisemblablement encore de la distribution statistique des ions ferreux et ferriques dans un autre type de sites.

TABLEAU I

PARAMÈTRES MÖSSBAUER DES PHASES  $\alpha$  À 295 K

	$\text{Fe}^{3+}$		$\text{Fe}^{2+}$	
	$\delta^a$ (mm/sec)	$\Delta^b$ (mm/sec)	$\delta^a$ (mm/sec)	$\Delta^b$ (mm/sec)
	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 0.03$	$\pm 0.07$
$K_{0.25}\text{FeF}_3$	0.49	0.46	1.28	2.32
$Rb_{0.25}\text{FeF}_3$	0.48	0.51	1.29	2.16
$Cs_{0.25}\text{FeF}_3$	0.48	0.56	1.30	2.12
$(\text{NH}_4)_{0.25}\text{FeF}_3$	0.47	0.45	1.30	2.29
$Rb_{0.18}\text{FeF}_3$	0.48	0.52	1.28	2.18

<sup>a</sup>  $\delta$  = déplacement isomère rapporté au milieu du spectre du fer élémentaire à 295 K.

<sup>b</sup>  $\Delta$  = interaction quadrupolaire.

L'éclatement d'un spectre Mössbauer à deux raies en un spectre à six raies par abaissement de température traduit la superposition d'interactions magnétiques aux interactions quadrupolaires au niveau du noyau du fer et indique le passage de l'état paramagnétique à un état magnétiquement ordonné. Cette modification des spectres Mössbauer s'effectuant dans un domaine de température très étroit (de l'ordre du degré), il est possible de déterminer les températures de transition magnétique avec une excellente précision. Les mesures de susceptibilité magnétique (12) ont fourni la nature de l'ordre de basse température qui est antiferromagnétique; les températures de Néel figurent au Tableau II.

Les spectres Mössbauer de  $K_{0.25}FeF_3$ ,  $Rb_{0.25}FeF_3$ , et  $Rb_{0.18}FeF_3$  à 4.2 K sont donnés à la Fig. 3. Les six raies relativement étroites du fer trivalent contrastent avec le spectre très élargi du fer divalent, dans lequel il est difficile de préciser les positions exactes des raies. Cependant, en tenant compte de la valeur du déplacement isomère du spectre de  $Fe^{2+}$  qui doit être de l'ordre de 1.4 à 1.5 mm/sec, à en juger par sa valeur à l'état paramagnétique, nous avons pu en donner un schéma approximatif qui est représenté avec des hachures à la Fig. 3. Le schéma adopté conduit à un champ magnétique hyperfin moyen au niveau du noyau ferreux de  $240 \pm 20$  kOe pour  $K_{0.25}FeF_3$  et  $Rb_{0.25}FeF_3$  et de  $290 \pm 20$  kOe pour  $Rb_{0.18}FeF_3$ . Cet accroissement de champ hyperfin pour  $Rb_{0.18}FeF_3$  se retrouve dans le cas de  $K_{0.18}FeF_3$  et semble donc lié à la composition. L'élargissement des raies du spectre des ions ferreux pour ces phases est dû à une superposition de spectres, chaque spectre reflétant un environnement local particulier des ions  $Fe^{2+}$ . Les raies du spectre des ions ferriques sont

TABLEAU II

TEMPÉRATURES DE NÉEL  $T_N$  DES PHASES  $\alpha$  ET VALEURS DU CHAMP MAGNÉTIQUE HYPERFIN  $H$  AU NIVEAU DE L'ION  $Fe^{3+}$  À 77 ET 4.2 K

	$T_N$ (K) $\pm 1$	$H$ (kOe) $\pm 5$	
		77 K	4.2 K
$K_{0.25}FeF_3$	135	507	580
$Rb_{0.25}FeF_3$	116	505	573
$Cs_{0.25}FeF_3$	120	510	583
$(NH_4)_{0.25}FeF_3$	125	519	580
$Rb_{0.18}FeF_3$	121	520	579

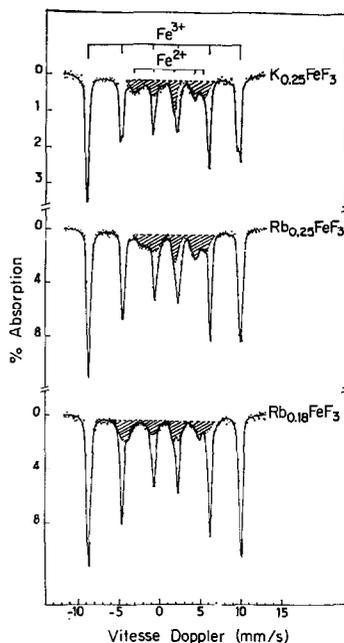
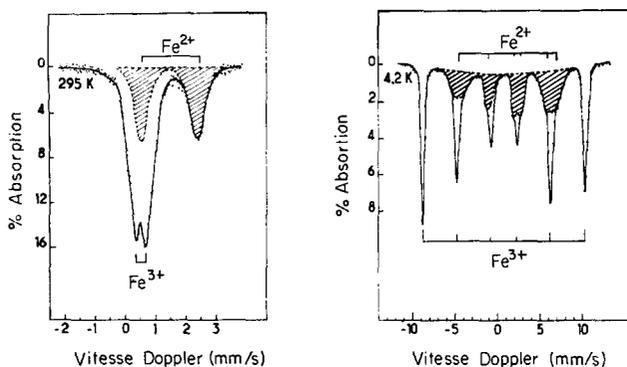


FIG. 3. Spectres de  $K_{0.25}FeF_3$ ,  $Rb_{0.25}FeF_3$  et  $Rb_{0.18}FeF_3$  à 4.2 K.

beaucoup plus étroites et les valeurs du champ magnétique hyperfin à 77 K et à 4.2 K sont données au Tableau II. Ces valeurs diffèrent peu d'un composé à l'autre et sont caractéristiques de composés ioniques dans lesquels le fer trivalent se trouve dans un entourage octaédrique. Le spectre des ions ferriques, dont les raies sont relativement étroites (les raies extérieures les plus fines ont une largeur à mi-hauteur de 0.40 mm/sec), n'en présente pas moins une certaine asymétrie. En effet, si on numérote les raies de 1 à 6 en allant des vitesses négatives vers les vitesses positives, les raies 1 et 6 diffèrent en intensité et en largeur. Il en est de même des raies 2 et 5. L'asymétrie du spectre des ions  $Fe^{3+}$  résulte là encore d'une superposition de champs hyperfins consécutive au désordre de la structure. Il est intéressant de noter l'insensibilité relative du spectre des ions ferriques à l'environnement, comparée à la très grande sensibilité de celui des ions ferreux. Cette sensibilité du spectre ferreux, caractérisée par un élargissement considérable des raies, a été observée dans d'autres composés désordonnés (8). La différence de comportement des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$  provient vraisemblablement du caractère anisotrope de l'ion  $Fe^{2+}$ . Il est probable que l'environnement influe de façon prépondérante sur le terme orbital  $H_L$  du champ effectif.  $H_L$  est défini par la relation

FIG. 4. Spectres de  $\text{K}_{0,40}\text{FeF}_3$  à 295 et 4.2 K.

$H_L = -2\beta\langle r^{-3} \rangle \langle L \rangle$  dans laquelle  $\beta$  est le magnéton de Bohr,  $\langle r^{-3} \rangle$  et  $\langle L \rangle$  étant les valeurs propres des coordonnées spatiales et du moment angulaire des électrons  $3d$  (13). Or l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est dans un état électronique  $^6S$ ,  $\langle L \rangle$  et  $H_L$  sont donc nuls. On conçoit par conséquent que le champ magnétique effectif au niveau de l'ion ferrique soit assez peu sensible à l'environnement.

L'existence de résonances distinctes pour les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , aussi bien dans l'état paramagnétique que dans l'état antiferromagnétique, établit l'absence de sauts d'électrons entre ces deux ions à une fréquence comparable ou supérieure à l'inverse de la période du niveau excité de  $^{57}\text{Fe}$ , soit 10 MHz. Ce résultat est en accord avec le caractère isolant des composés étudiés. Cette individualité des résonances des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , observée également pour  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  (8), se retrouve dans les phases  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\delta'$ .

### La Phase Quadratique $\beta$

Très récemment, Buchanan et al. (14) étudiaient par effet Mössbauer la phase  $\text{K}_{0,50}\text{FeF}_3$ . Nos résultats expérimentaux sont en accord avec ceux proposés par ces auteurs. La Fig. 4 représente les spectres Mössbauer de  $\text{K}_{0,40}\text{FeF}_3$  à 295 et à 4.2 K. Les paramètres correspondants, ainsi que ceux obtenus à 77 K, figurent au Tableau III. Les spectres relatifs aux compositions plus riches en ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont analogues à ceux de la Fig. 4, mais le spectre ferreux de l'état antiferromagnétique est plus difficile à localiser avec précision, bien que son importance relative par rapport au spectre ferrique soit plus grande. Les valeurs du Tableau III sont caractéristiques de composés ioniques ferreux et ferriques. La valeur assez faible de l'interaction quadrupolaire au niveau de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  à 295 K indique que les états électroniques excités de l'ion ferreux sont occupés de façon appréciable à cette température.

TABLEAU III

PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE  $\text{K}_{0,40}\text{FeF}_3$  à 295, 77 ET 4.2 K

T (K)	$\text{Fe}^{3+}$			$\text{Fe}^{2+}$		
	$\delta^a$ (mm/sec)	$\Delta^b$ (mm/sec)	$H^c$ (kOe)	$\delta^a$ (mm/sec)	$\Delta^b$ (mm/sec)	$H^c$ (kOe)
295	$\pm 0.01$	$\pm 0.02$	$\pm 5$	$\pm 0.05$	$\pm 0.10$	$\pm 15$
77	0.51	0.39	528	1.40	1.84	
4.2			593			335

<sup>a</sup>  $\delta$  = déplacement isomère rapporté au milieu du spectre du fer élémentaire à 295 K.

<sup>b</sup>  $\Delta$  = interaction quadrupolaire.

<sup>c</sup>  $H$  = champ magnétique hyperfin.

La température de Néel, de 134 K pour  $K_{0.50}FeF_3$ , est vraisemblablement un peu plus élevée dans le cas de  $K_{0.40}FeF_3$ , étant donné la concentration plus grande en ions ferriques. La largeur des raies du spectre paramagnétique est de l'ordre de 0.50 mm/sec. Cet élargissement des raies par rapport à la "largeur naturelle expérimentale" (0.23 mm/sec) est comparable à celui observé dans les spectres paramagnétiques des phases  $\alpha$  et reflète le caractère désordonné de la structure. Le désordre au sein du réseau est confirmé par l'élargissement important du spectre ferreux dans l'état antiferromagnétique. L'étréitesse relative des raies du spectre ferrique de  $K_{0.50}FeF_3$  à 4.2 K a suggéré à divers auteurs (14, 15) que tous les ions  $Fe^{3+}$  occupaient des sites identiques. Cependant, nous avons montré à l'occasion de notre étude des phases  $\alpha$  l'insensibilité relative du spectre magnétique de l'ion ferrique à l'environnement. Les arguments avancés par ces auteurs ne nous semblent donc pas convaincants. Dans le cas de  $K_{0.40}FeF_3$ , une dissymétrie certaine des raies extérieures nous permet d'ailleurs de conclure à la non-équivalence des sites occupés par les ions  $Fe^{3+}$ , tout au moins à courte distance.

### Les Phases $\delta$ et $\delta'$ de Type Pyrochlore

Les phases  $\delta(Rb_{0.50}FeF_3$  et  $Cs_{0.50}FeF_3)$  et  $\delta'((NH_4)_{0.50}FeF_3)$  dérivent toutes deux de la structure pyrochlore et sont de symétrie ortho-

rhombique, mais elles diffèrent par leur groupe d'espace (2). Leurs spectres Mössbauer à 295 et 77 K sont donnés à la Fig. 5. Les raies gauches des doublets ferreux et ferriques à 77 K ne sont pas parfaitement superposées comme à 295 K, nous avons pu ainsi calculer deux positions distinctes pour ces raies. Le doublet quadrupolaire de l'ion  $Fe^{2+}$  est identifié par l'accroissement de son éclatement avec l'abaissement de température, alors que l'éclatement du doublet de l'ion  $Fe^{3+}$  est comparativement indépendant de la température. Le Tableau IV donne les paramètres de ces spectres. La valeur élevée des interactions quadrupolaires au niveau de l'ion  $Fe^{3+}$  indique une distorsion importante des octaèdres de fluor. Ces spectres sont d'autre part caractérisés par l'étréitesse de leurs pics. La largeur des raies à mi-hauteur indiquée au Tableau IV est en effet voisine de la "largeur naturelle expérimentale", elle reflète ainsi des environnements locaux identiques.

En dessous de la température de Néel, ces composés sont caractérisés par le spectre à six raies de l'ion ferrique combiné au spectre de l'ion ferreux plus complexe puisqu'il comporte huit raies (en fait une de ces huit raies est parfois superposée à une raie d'intensité beaucoup plus forte du spectre ferrique et ne peut alors être observée expérimentalement). La Fig. 6 représente les spectres Mössbauer de  $Rb_{0.50}FeF_3$ ,  $Cs_{0.50}FeF_3$  et  $(NH_4)_{0.50}FeF_3$  à 4.2 K, le Tableau V donne leurs paramètres. Pour le composé de

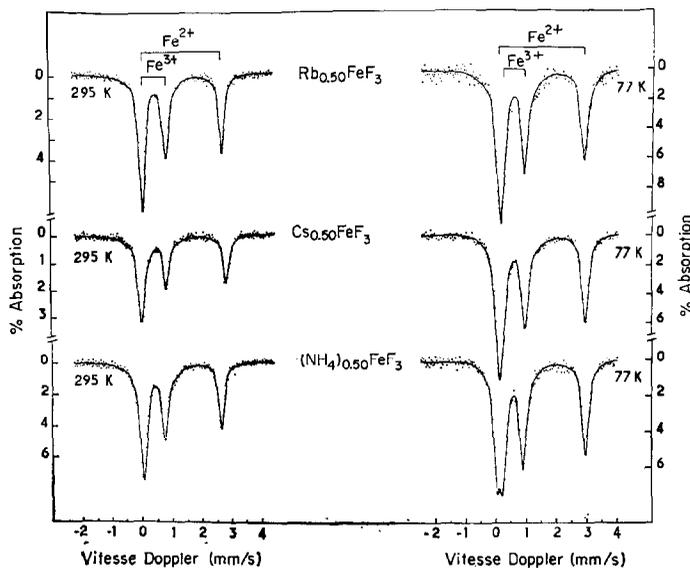


FIG. 5. Spectres de  $Rb_{0.50}FeF_3$ ,  $Cs_{0.50}FeF_3$  et  $(NH_4)_{0.50}FeF_3$  à 295 et 77 K.

TABLEAU IV

PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE  $\text{Rb}_{0.50}\text{FeF}_3$ ,  $\text{Cs}_{0.50}\text{FeF}_3$  ET  $(\text{NH}_4)_{0.50}\text{FeF}_3$  À 295 ET 77 K

T (K)	$\text{Fe}^{3+}$			$\text{Fe}^{2+}$			
	$\delta^a$	$\Delta^b$	$\Gamma^c$	$\delta^a$	$\Delta^b$	$\Gamma^c$	
	(mm/sec) $\pm 0.02$						
$\text{Rb}_{0.50}\text{FeF}_3$	295	0.41	0.77	0.26	1.32	2.64	0.23
	77	0.53	0.75	0.29	1.45	2.82	0.27
$\text{Cs}_{0.50}\text{FeF}_3$	295	0.44	0.83	0.24	1.35	2.63	0.24
	77	0.54	0.79	0.29	1.46	2.88	0.26
$(\text{NH}_4)_{0.50}\text{FeF}_3$	295	0.42	0.72	0.27	1.36	2.61	0.23
	77	0.54	0.67	0.28	1.46	2.93	0.27

<sup>a</sup>  $\delta$  = déplacement isomère rapporté au milieu du spectre du fer élémentaire à 295 K.

<sup>b</sup>  $\Delta$  = interaction quadrupolaire.

<sup>c</sup>  $\Gamma$  = largeur des raies à mi-hauteur. Le fer élémentaire pour une même concentration en fer/cm<sup>2</sup>, donne des raies de 0.23 mm/sec de large.

l'ammonium un second spectre relatif à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  apparaît, les quelques raies apparentes sont marquées d'une flèche sur la figure. Ce spectre de faible intensité est vraisemblablement dû à la présence d'une impureté qui pourrait être la phase  $\alpha$ .

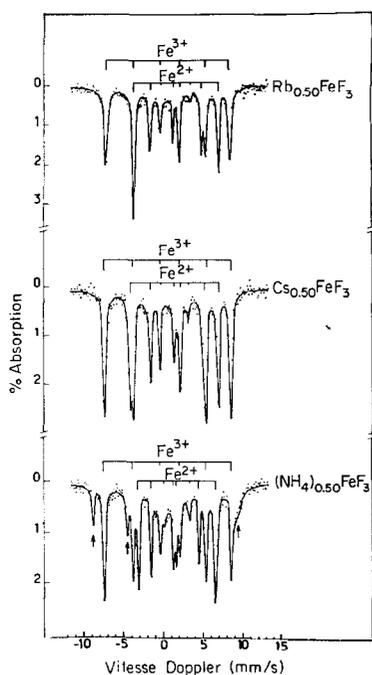


FIG. 6. Spectres de  $\text{Rb}_{0.50}\text{FeF}_3$ ,  $\text{Cs}_{0.50}\text{FeF}_3$  et  $(\text{NH}_4)_{0.50}\text{FeF}_3$  à 4.2 K.

Les raies supplémentaires des spectres ferreux correspondent aux transitions nucléaires  $+\frac{3}{2} \rightarrow -\frac{1}{2}$  et  $-\frac{3}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ . L'existence de ces deux transitions exige d'une part un rapport de l'interaction quadrupolaire à l'interaction magnétique suffisamment élevé, d'autre part la non-colinéarité de l'axe principal du gradient de champ électrique et du champ magnétique (16). Ce dernier résultat a été confirmé par une analyse détaillée du spectre. La possibilité que le champ magnétique et l'axe principal du gradient de champ électrique soient perpendiculaires n'est pas exclue par une telle analyse, mais elle implique une valeur élevée du facteur d'asymétrie  $\eta$ , qui serait de l'ordre de 0.8 à 0.9. La structure de ces phases n'étant pas suffisamment bien connue à l'heure actuelle, nous n'avons pu préciser l'orientation au sein du réseau des dipôles magnétiques, parallèles au champ magnétique hyperfin.

Les valeurs relativement peu élevées du champ magnétique au niveau de l'ion ferrique sont probablement liées à une distorsion importante des octaèdres de fluor, résultat qui confirmerait l'analyse des spectres paramagnétiques.

Une dernière caractéristique très importante de ces spectres est l'étroitesse de leurs raies. La finesse des spectres ferreux contraste avec l'allure très élargie de ceux des phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Ce résultat, déjà obtenu dans l'état paramagnétique ne peut s'expliquer que par un agencement identique des atomes autour de chaque ion ferrique, il exclut par conséquent une distribution désordonnée des

TABLEAU V

TEMPÉRATURES DE NÉEL ET PARAMÈTRES MÖSSBAUER À 4.2 K DE  $\text{Rb}_{0.50}\text{FeF}_3$ ,  $\text{Cs}_{0.50}\text{FeF}_3$  ET  $(\text{NH}_4)_{0.50}\text{FeF}_3$ 

$T_N$ (K)	$\text{Fe}^{3+}$			$\text{Fe}^{2+}$				
	$H^c$ (kOe)	$\delta^a$ (mm/sec)	$\Gamma^d$ (mm/sec)	$H^c$ (kOe)	$\delta^a$ (mm/sec)	$\Delta^b$ (mm/sec)	$\Gamma^d$ (mm/sec)	
$\pm 1$	$\pm 5$	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$	$\pm 5$	$\pm 0.02$	$\pm 0.05$	$\pm 0.02$	
$\text{Rb}_{0.50}\text{FeF}_3$	17	485	0.56	0.38	306	1.48	2.81	0.34
$\text{Cs}_{0.50}\text{FeF}_3$	21	496	0.57	0.38	324	1.50	2.69	0.37
$(\text{NH}_4)_{0.50}\text{FeF}_3$	20	496	0.54	0.39	270	1.48	2.90	0.36

<sup>a</sup>  $\delta$  = déplacement isomère rapporté au milieu du spectre du fer élémentaire à 295 K.

<sup>b</sup>  $\Delta$  = interaction quadrupolaire.

<sup>c</sup>  $H$  = champ magnétique hyperfin.

<sup>d</sup>  $\Gamma$  = largeur à mi-hauteur des raies extérieures des spectres.

ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans le réseau. Cet ordre entre les ions ferreux et ferriques permet d'expliquer la distorsion orthorhombique de ces composés par rapport à la structure cubique pyrochlore. En effet, dans la série de pyrochlores fluorés et oxyfluorés préparés par Babel, Pausewang et Viebahn (11), seuls les composés  $\text{RbFe}_2\text{F}_6$  ( $\text{Rb}_{0.50}\text{FeF}_3$ ) et  $\text{CsFe}_2\text{F}_6$  ( $\text{Cs}_{0.50}\text{FeF}_3$ ) présentent cette distorsion, alors que des composés tels que  $\text{CsMnCrF}_6$  et  $\text{RbNiAlF}_6$ , pour lesquels la différence de taille entre cations divalents et trivalents est pourtant nettement supérieure à celle qui existe entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , sont parfaitement cubiques. L'existence de domaines de non-stoechiométrie pour ces phases  $\delta$  et  $\delta'$  est difficilement compatible avec un ordre entre les ions ferreux et ferriques. On peut toutefois admettre, étant donné l'étroitesse relative de ces domaines (Fig. 1), qu'une certaine variation de la composition ne perturbe qu'assez faiblement l'ordre entre les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

Il est intéressant de noter qu'un ordre du même type a été mis en évidence dans le composé  $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  (8). On peut donc se demander si les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ne manifestent pas une tendance marquée à s'ordonner dans la mesure où la structure et la composition le permettent. Une explication de ce phénomène est que l'établissement d'un ordre entre ces deux ions ne met en jeu qu'une migration d'électrons et non pas une migration d'atomes comme ce serait le cas d'un composé pour lequel les cations diffèrent non seulement par leur degré d'oxydation mais aussi par leur nature.

### Méthodes Experimentales

Les spectres Mössbauer ont été obtenus au moyen de divers spectromètres de construction classique, fonctionnant selon le mode multi-échelle. Le spectre du fer élémentaire à 295 K a permis de calibrer l'échelle des vitesses, et les déplacements isomères indiqués dans les tableaux sont rapportés au milieu de ce spectre. Les températures de Néel ont été déterminées à l'aide d'un cryostat à température variable. Tous les composés ont été préparés par réaction en tube scellé de platine à partir de quantités calculées de  $\text{FeF}_3$  et de  $\text{MFeF}_3$  (2). Des diagrammes de diffraction X de ces composés, établis après l'étude par effet Mössbauer, n'indiquent aucune détérioration. Nous avons utilisé une concentration de 16 mg/cm<sup>2</sup> de fer pour tous les échantillons, concentration pour laquelle le fer élémentaire donne une largeur de raie à mi-hauteur de 0.23 mm/sec. Les paramètres Mössbauer ont été déterminés à l'aide d'un affinement sur ordinateur (17).

### Acknowledgments

Nous remercions vivement le Dr. B. W. Dale du "Physico-Chemical Measurement Unit" (Harwell) qui nous a fourni de nombreux résultats expérimentaux, les Dr. T. C. Gibb et G. E. Turner (Leeds) qui nous ont donné leur assistance dans les calculs sur ordinateur, ainsi que le Dr. A. T. Howe (Oxford), le Dr. J. Portier (Bordeaux), le Professeur R. de Pape (Le Mans) et le Professeur P. Hagenmuller (Bordeaux) pour les conseils qu'il nous ont donnés. Ce travail, qui a reçu l'appui du Science

Research Council, a été effectué à l'Université de Newcastle-upon-Tyne. Nous remercions l'O.T.A.N. pour l'attribution d'une bourse à l'un d'entre nous (F.M.).

### References

1. R. DE PAPE, *C.R. Acad. Sci.* **260**, 4527 (1965).
2. A. TRESSAUD, R. DE PAPE, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3411 (1970).
3. P. HAGENMULLER, "Progress in Solid State Chemistry," Vol. 5, Pergamon, Elmsford, New York (1971).
4. G. A. SAWATZKY, J. M. D. COEY, ET A. MORRISH, *J. Appl. Phys.* **40**, 1402 (1969).
5. W. KÜNDIG ET R. S. HARGROVE, *Solid State Commun.* **7**, 223 (1969).
6. D. C. DOBSON, J. W. LINNETT, ET M. RAHMAN, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 2727 (1970).
7. M. ROBBINS, G. K. WERTHEIM, R. C. SHERWOOD, ET D. N. E. BUCHANAN, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 717 (1971).
8. N. N. GREENWOOD, A. T. HOWE, ET F. MENIL, *J. Chem. Soc. A* 2218 (1971).
9. A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* **7**, 315 (1953).
10. A. MAGNELI, *Ark. Kemi* **1**, 213 (1949).
11. D. BABEL, G. PAUSEWANG, ET W. VIEBAHN, *Z. Naturforsch. B* **22**, 1219 (1967).
12. A. TRESSAUD, F. MENIL, J. PORTIER, R. GEORGES, ET P. HAGENMULLER, unpublished data.
13. G. K. WERTHEIM, "Mössbauer Effect: Principles and Applications," Academic Press, New York (1964).
14. D. N. E. BUCHANAN, M. ROBBINS, H. J. GUGGENHEIM, G. K. WERTHEIM, ET V. G. LAMBRECHT, JR., *Solid State Commun.* **9**, 583 (1971).
15. E. BANKS, O. BERKOOZ, ET J. A. DE LUCA, *Mater. Res. Bull.* **6**, 659 (1971).
16. V. I. GOLDANSKII ET R. H. HERBER, "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy," Academic Press, New York (1968).
17. B. J. DUKE ET T. C. GIBB, *J. Chem. Soc. A*, 1478 (1967).