

## Sur Quelques Nouveaux Oxyfluorures de Structure Rutile

ROLF-HELMUT ODENTHAL,\* JEAN GRANNEC, JEAN-MICHEL DANCE,  
JOSIK PORTIER ET PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au  
C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33405-Talence, France*

Received April 16, 1973

Transition metal oxyfluorides with rutile structure have been obtained by various synthesis methods:  $NiM'^{3+}TiO_3F_3$ ,  $CoM'^{3+}TiO_3F_3$  ( $M'^{3+} = V^{3+}, Fe^{3+}$ );  $NiVTiO_4F_2$ ,  $CoVTiO_4F_2$  and  $NiCoTiO_2F_4$ . Electric and magnetic measurements indicate a semiconducting and antiferromagnetic behavior.

Peu d'oxyfluorures d'éléments de transition 3d de type rutile étaient connus jusqu'ici. Le premier d'entre eux—FeOF—avait été préparé en 1965 par Hagenmuller et al. (1) par action de  $Fe_2O_3$   $\alpha$  sur  $FeF_3$ . Plus récemment Chamberland et Sleight (2, 3) isolaient TiOF et VOF en utilisant une réaction analogue, mais sous haute pression. Un peu plus tard ces mêmes auteurs synthétisaient quelques phases oxyfluorées,  $FeVO_3F$ ,  $VTiO_3F$  et  $FeTiO_3F$ , et en étudiaient quelques propriétés physiques (4).

Nous avons étendu ces travaux à l'action d'oxydes de type ilménite  $MTiO_3$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) sur des fluorures  $M'F_3$  ( $M' = V, Cr, Fe, Ga$ ). Cette étude a été poursuivie par l'action d'oxydes de type rutile ( $TiO_2, VO_2$ ) sur des fluorures de même structure ( $CoF_2, NiF_2$ ).

### I. Préparation

Les composés de départ  $NiTiO_3$  et  $CoTiO_3$  ont été préparés à partir de mélanges équimolaires des oxydes correspondants en tubes de vycor scellés sous vide, à 900°C pendant deux jours. En raison de la non-stoechiométrie de la wustite,  $FeTiO_3$  était obtenu en tube de vycor à 850°C selon la réaction:



$VO_2$  résultait de l'interaction à 600°C pendant 24 h de quantités stoechiométriques de  $V_2O_3$  et

\* Permanent address: R. H. Odenthal, Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Justus Liebig-Universität 63-Giessen, Südanlage 6, Bundesdeutschland.

TABLEAU I

MM'O <sub>3</sub>	M'F <sub>3</sub>			
	VF <sub>3</sub>	CrF <sub>3</sub>	FeF <sub>3</sub>	GaF <sub>3</sub>
FeTiO <sub>3</sub>	+ <sup>a</sup>	+	+	+
CoTiO <sub>3</sub>	(+) <sup>b</sup>	+	(+)	+
NiTiO <sub>3</sub>	(+)	+	(+)	+

<sup>a</sup> + réaction, pas de phase  $MM'M'O_3F_3$ .

<sup>b</sup> (+) Réaction complète, obtention d'une phase  $MM'M'O_3F_3$  pure.

de  $V_2O_5$  suivie de trempe. Les difluorures et trifluorures ont été obtenus par action du gaz fluorhydrique sur les chlorures anhydres correspondants (5).

Les réactions de préparation des phases oxyfluorées ont été effectuées en tubes d'or ou de platine scellés sous argon sec, à des températures comprises entre 600 et 800°C. Dans tous les cas des recuits de 24 h ont été réalisés pour obtenir une bonne cristallisation.

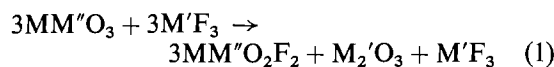
a. L'action des trifluorures sur les ilménites conduit aux résultats donnés au Tableau I.

Dans certains cas des phases  $MM'M'O_3F_3$  n'ont donc pu être obtenues, même dans des conditions expérimentales très diverses (températures atteignant 950°C et pression de 60

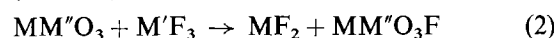
TABLEAU II

Composés	Paramètres ( $\pm 0.003 \text{ \AA}$ )	$c/a$	$d_{\text{exp}}$ ( $\pm 0.05$ )	$d_{\text{calc}}$	Couleur
CoVTiO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	$a = 4.635$ $c = 3.039$	0.656	4.43	4.45	Noire
CoFeTiO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	$a = 4.658$ $c = 3.051$	0.655	4.40	4.48	Marron foncé
NiVTiO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	$a = 4.629$ $c = 3.023$	0.653	4.43	4.48	Noire
NiFeTiO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	$a = 4.632$ $c = 3.025$	0.653	4.48	4.56	Marron foncé
NiCoTiO <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	$a = 4.656$ $c = 3.078$	0.661	4.51	4.54	Rouge
CoVTiO <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	$a = 4.619$ $c = 3.012$	0.652	4.47	4.47	Noire
NiVTiO <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	$a = 4.618$ $c = 2.986$	0.647	4.49	4.51	Noire

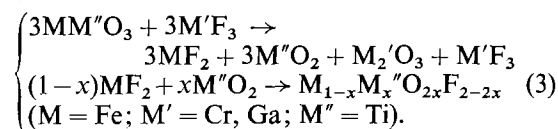
kbar). Trois types de réactions ont alors été observés:



( $M = \text{Co, Ni}$ ;  $M' = \text{Cr, Ga}$ ;  $M'' = \text{Ti}$ )



( $M = \text{Fe}$ ;  $M' = \text{V, Fe}$ ;  $M'' = \text{Ti}$ )



On constate que les phases  $MM''O_3F_3$  ne sont stables que lorsque les rayons des trois cations sont voisins. Mais même lorsque cette condition est respectée on observe parfois des réactions de type (1). Ce résultat semble lié à l'instabilité de certains oxyfluorures  $M'OF$  ( $M' = \text{Cr, Ga}$ ) qui n'ont jamais pu être isolés (6, 7). Lorsque l'un des cations ( $\text{Fe}^{2+}$  par exemple) possède un rayon ionique assez nettement supérieur à celui des deux autres, on observe en revanche des réactions type (2) ou (3).

b. L'action d'oxydes de type rutile ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{VO}_2$ ) sur des fluorures de même structure ( $\text{CoF}_2$ ,  $\text{NiF}_2$ ) a permis de préparer  $\text{NiCoTiO}_2\text{F}_4$ ,  $\text{CoVTiO}_4\text{F}_2$  et  $\text{NiVTiO}_4\text{F}_2$ . Il n'a pas été possible par contre d'isoler de phase  $\text{NiCoVO}_2\text{F}_4$ , l'action de  $\text{VO}_2$  sur  $\text{CoF}_2$  et  $\text{NiF}_2$  conduisant à un

mélange de deux phases oxyfluorées de structure rutile dont nous n'avons pu déterminer les formulations.

## II. Etude Radiocristallographique

Toutes les phases oxyfluorées isolées sont de structure rutile. Le Tableau II rassemble leurs caractères structuraux.

Les rapports  $c/a$  des phases obtenues sont du même ordre de grandeur que ceux observés pour les autres phases oxyfluorées de structure rutile connues [ $\text{TiOF}$ : 0.648 (4);  $\text{VOF}$ : 0.652 (4);  $\text{VTiO}_3\text{F}$ : 0.647 (4);  $\text{FeOF}$ : 0.656 (1)].

Nous n'avons jamais observé de raies de surstructure impliquant une structure trirutile. Cette absence d'ordre distingue les oxyfluorures des fluorures de formule  $\text{ABCF}_6$  ( $\text{A}^+ = \text{Li}^+$ ,  $\text{B}^{2+} =$  ion divalent,  $\text{C}^{3+} =$  ion trivalent ou encore  $\text{A}^+ = \text{B}^+ = \text{Li}^+$ ,  $\text{C}^{4+} =$  cation tétravalent) pour

TABLEAU III

Phases	TiOF	VOF	NiVTiO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	NiVTiO <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
$\Delta E$ (eV)	0.17	0.30	0.45	0.47
$\rho_{293\text{K}}$ ( $\Omega\text{-cm}$ )	4.5	60	$1.3 \times 10^7$	$1.6 \times 10^6$

TABLEAU IV

Phases	NiVTiO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	NiFeTiO <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	NiCoTiO <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	NiVTiO <sub>4</sub> F <sub>2</sub>
$T_N$ (K)	38	35	33	30
$\theta_c$ (K)	-106	-166	-48	-60
$\sigma_0$ (4.2 K)	0.03 $\mu_B$	0.03 $\mu_B$	0.11 $\mu_B$	0.03 $\mu_B$
$C_M$ exp.	2.54	4.07	4.21	1.73

lesquels on observe toujours des structures ordonnées (8).

### III. Propriétés Physiques

La conductivité électrique a été mesurée par la méthode des quatre pointes sur des barreaux frittés, dans le cas de NiVTiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> et NiVTiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>; il nous a semblé en effet que parmi les sept phases préparées, ces deux dernières qui contiennent simultanément du vanadium et du titane étaient susceptibles de posséder les propriétés électriques les plus significatives.

Nos résultats, ainsi que ceux obtenus par Chamberland, Sleight and Cloud (4) sur des monocristaux de TiOF et VOF sont rassemblés au Tableau III.

Les deux oxyfluorures présentent comme TiOF et VOF un caractère semi-conducteur. L'énergie d'activation est nettement plus élevée cependant, en raison de la dilution des atomes de vanadium et de titane qui sont probablement responsables des phénomènes de conduction. La résistivité nettement plus grande de NiVTiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> et NiVTiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> est également due à cette dilution.

Il n'est pas possible de mettre en évidence l'influence du fluor sur les propriétés électriques en raison de la difficulté de distinguer les rôles respectifs joués par la dilution cationique et le taux en fluor.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées entre 4.2 et 300 K pour un champ appliqué de 0 à 20 kOe à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner, dans le cas des phases NiVTiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, NiFeTiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, NiCoTiO<sub>2</sub>F<sub>4</sub> et NiVTiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub>. Les résultats expérimentaux sont réunis au Tableau IV.

Toutes ces phases sont antiferromagnétiques. Cette propriété n'est pas surprenante: en effet tous les fluorures et oxyfluorures connus des éléments 3d de type rutile le sont également (4). Elles possèdent en dessous de la température de Néel un faible ferromagnétisme qui est également

caractéristique de nombreux fluorures anti-ferromagnétiques de structure rutile: il est dû à une légère distorsion de la maille quadratique en dessous de  $T_N$  (9). Cette distorsion provient sans doute elle-même du moment orbital, en particulier celui de Co<sup>2+</sup> et de Ni<sup>2+</sup>, qui a tendance comme le moment de spin à s'ordonner sous l'effet du champ cristallin.

Les températures de Néel sont relativement basses, propriété qui est due essentiellement à la dilution des ions paramagnétiques par Ti<sup>4+</sup> diamagnétique, mais aussi à la présence d'ions F<sup>-</sup>, qui entraînent un affaiblissement des interactions magnétiques.

Plus significative est l'évolution des températures de Curie: elles dépendent en première analyse d'une part des interactions d'échange et d'autre part de la constante de Curie. On constate en effet qu'à taux de fluor constant (NiVTiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub> et NiFeTiO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>) c'est le composé qui a la constante de Curie la plus forte qui possède en valeur absolue la température de Curie paramagnétique la plus élevée. Par contre la comparaison de  $\theta_c$  pour NiCoTiO<sub>2</sub>F<sub>4</sub> et NiVTiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> met en évidence le rôle des interactions d'échange qui sont fortement influencées par le taux en fluor: bien que NiVTiO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> possède une constante de Curie nettement plus faible que celle de NiCoTiO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>, sa température de Curie paramagnétique est notablement plus élevée en valeur absolue. En fait dans le premier composé le rapport O/F est égal à 2, alors que dans le second il n'est plus que de 1/2.

### Remerciements

Nous remercions la S.N.P.A. pour l'attribution d'une bourse à l'un d'entre nous (J.M.D.).

Ce travail a également été réalisé grâce à l'aide matérielle du Service d'échange des Chercheurs de la R.F.A. (D.A.A.D.).

### Références

1. P. HAGENMULLER, J. PORTIER, J. CADIOU, ET R. DE PAPE, *C.R. Acad. Sci., Ser. C* **260**, 4768 (1965).

2. B. L. CHAMBERLAND ET A. W. SLEIGHT, *Solid State Commun.* **5**, 765 (1967).
3. B. L. CHAMBERLAND ET A. W. SLEIGHT, E. I. du Pont de Nemours and Co. Central Research Department Contribution n 1353 (1967).
4. B. L. CHAMBERLAND, A. W. SLEIGHT, ET A. W. CLOUD, *J. Solid State Chem.* **2**, 49 (1970).
5. R. BOUGON, J. EHRETSMANN, J. PORTIER, ET A. TRESSAUD, "Preparative Methods in Solid State Chemistry" (P. Hagenmuller, Ed.). Academic Press, New York (1972).
6. VON WARTENBERG, *Z. Anorg. Chem.* **249**, 100 (1942).
7. J. GRANNEC, thèse de Doctorat ès Sciences, Bordeaux, 1970.
8. J. PORTIER, F. MENIL, ET A. TRESSAUD, *Mater. Res. Bull.* **5**, 503 (1970).
9. M. M. SCHIEBER, "Experimental Magnetochemistry," Vol. 8. North-Holland, Amsterdam (1967).