

Synthèse et Propriétés Magnétiques de Solutions Solides entre l'Oxyde de Chrome CrO₂ et l'Oxyhydroxyde de Cobalt CoOOH

M. PERNET ET J. C. JOUBERT*

Laboratoire de Rayons X—C.N.R.S. B.P. 166 Centre de Tri, 38042, Grenoble-Cedex, France

Received December 17, 1974

Des solutions solides $(1-x)\text{CrO}_2$, $x\text{CoOOH}$ ont été préparées par traitement hydrothermal sous très haute pression (80 kb) à partir de mélanges de CrO_3 et CoCrO_4 . Des phases homogènes, ferromagnétiques, ont été obtenues pour $0 \leq x \leq 0.5$. Leurs diagrammes de rayons X sur poudre suggèrent une isotypie avec l'oxyhydroxyde d'indium InOOH , de structure type rutile déformé. Les résultats des études cristallographiques et magnétiques sont présentés.

Solid solutions of general formula $(1-x)\text{CrO}_2$, $x\text{CoOOH}$ have been prepared by hydrothermal synthesis under very high pressure conditions (80 kb). Cr^{6+}O_3 and $\text{CoCr}^{6+}\text{O}_4$ were used as starting materials. Homogeneous ferromagnetic phases were obtained when $0 \leq x \leq 0.5$. X ray powder patterns clearly demonstrate the isotype with InOOH , an orthorhombic distorted rutile type structure. The results of the magnetic measures performed on samples with different compositions indicate that part of the Cr^{4+} cation have been reduced to Cr^{3+} and that the general formula of the solid solutions should be written $\text{Cr}_{1-(x+y)}^{4+}\text{Cr}_y^{3+}\text{Co}_x^{2+}\text{O}_2\text{H}_{x+y}$.

Introduction

L'intérêt technologique de CrO_2 a suscité plusieurs études concernant l'influence, sur ses propriétés magnétiques, de l'introduction d'ions étrangers dans la structure (1-3). L'existence d'un composé intermédiaire entre CrO_2 et CoOOH de formule CrCoO_3OH , et obtenu par traitement hydrothermal sous très haute pression de CoCrO_4 , a été signalée par Chenavas et al. (4). Ce résultat nous a suggéré la possibilité d'existence d'une solution solide de composition variable $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2\text{H}_x$ que nous avons réussi à mettre en évidence et à caractériser au point de vue cristallographique et magnétique.

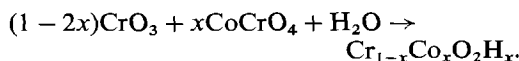
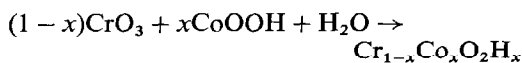
Préparation des Echantillons

La technique utilisée est celle de la synthèse hydrothermale sous très haute pression, dans une

* Aussi au Laboratoire de Génie Physique, I.N.P.G., B.P.15 Centre de Tri, 38040, Grenoble-Cedex, France.

enceinte de type "belt" (5). Les constituants de départ sont soit CrO_3 et CoOOH forme basse pression (6), soit CrO_3 et CoCrO_4 . Dans les deux cas la décomposition hydrothermale de CrO_3 conduit à la formation de CrO_2 .

La phase $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2\text{H}_x$ s'obtient selon les deux processus réactionnels:



Cette phase dérive de CrO_2 par la substitution simultanée d'un ion Co^{3+} à un ion Cr^{4+} et d'un ion OH^- à un ion O^{2-} . La neutralité électrique est ainsi conservée. Pour une valeur déterminée de x , les résultats obtenus à 80 kb et 1000°C sont identiques pour les deux processus. On peut cependant noter une meilleure cristallisation des échantillons préparés à partir de CoCrO_4 .

TABLEAU I
INDEXATION DES DIAGRAMMES DE POUDRE DES PHASES Cr_{1-x}Co_xO₂H_x;
COMPARAISON AVEC CEUX DE CrO₂ ET InOOH

Rutile CrO ₂		Déformation orthorhombiq. du rutile	Solutions Cr _{1-x} Co _x O ₂ H _x	InOOH
<i>h k l</i>	Intensités	<i>h k l</i>	Intensités	Intensités ^a
1 1 0	<i>FF</i>	1 1 0	<i>FF</i>	<i>FF</i>
1 0 1	<i>F</i>	1 0 1	<i>F</i>	<i>F</i>
		0 1 1	<i>F</i>	<i>F</i>
2 0 0	<i>f</i>	2 0 0	<i>f</i>	<i>F</i>
		0 2 0	—	<i>M</i>
1 1 1	<i>M</i>	1 1 1	<i>M</i>	<i>f</i>
2 1 0	<i>f</i>	2 1 0	<i>f</i>	—
		1 2 0	—	—
2 1 1	<i>F</i>	2 1 1	<i>F</i>	<i>F</i>
		1 2 1	<i>F</i>	<i>F</i>
2 2 0	<i>M</i>	2 2 0	<i>M</i>	<i>M</i>
0 0 2	<i>M</i>	0 0 2	<i>F</i>	<i>F</i>

^a *FF* = très forte; *F* = forte; *M* = moyenne; *f* = faible.

Etude Cristallographique

L'étude aux rayons X confirme la formation d'une phase Cr_{1-x}Co_xO₂H_x et en fixe la limite supérieure d'existence à $x = 0.5$, valeur qui correspond à la formule CrCoO₃OH. Les essais de préparation d'échantillons plus riches en cobalt se sont traduits par la pré-

TABLEAU II

PARAMÈTRES ET VOLUME DE LA MAILLE DES PHASES
Cr_{1-x}Co_xO₂H_x

<i>x</i>	<i>a</i> _(Å)	<i>b</i> _(Å)	<i>c</i> _(Å)	<i>V</i> _(Å³)
0	4.419	4.419	2.915	56.923 ^a
0.1	4.423	4.415	2.908	56.786
0.15	4.442	4.390	2.902	56.590
0.2	4.470	4.350	2.894	56.272
0.3	4.529	4.306	2.891	56.380
0.4	4.565	4.268	2.887	56.249
0.5	4.575	4.217	2.865	55.274

^a Les valeurs concernant CrO₂ ($x = 0$) résultent des mesures de Porta et al. (8).

sence d'impuretés sous forme d'oxydes Co₂O₃ ou Co₃O₄. Tous les clichés obtenus à l'aide d'une chambre à focalisation s'indexent dans une maille orthorhombique résultant de la déformation de la maille quadratique de CrO₂ (Tableau I). Nous avons suivi l'évolution des paramètres et du volume de cette maille en fonction de la composition (Tableau II, Fig. 1). La distorsion augmente avec le pourcentage d'ion Co³⁺ et donc avec l'introduction d'ions hydrogène. Nous avons voulu vérifier la présence de liaisons hydrogène par absorption infrarouge, mais les spectres n'ont pas permis d'obtenir des résultats concluants. À côté d'une bande d'absorption située vers 600 cm⁻¹ et correspondant aux liaisons Cr-O ou Co-O, une bande diffuse centrée vers 1100 cm⁻¹, et observée surtout pour les solutions solides où $x = 0.5$ et 0.4, pourrait être l'indice d'une vibration de déformation du groupe OH (7).

Toutes les solutions solides sont caractérisées par des diagrammes de rayons X sur poudre qui s'indexent d'une manière analogue à celui de l'oxyhydroxyde d'Indium InOOH. Ceci suggère une isotypie probable avec ce

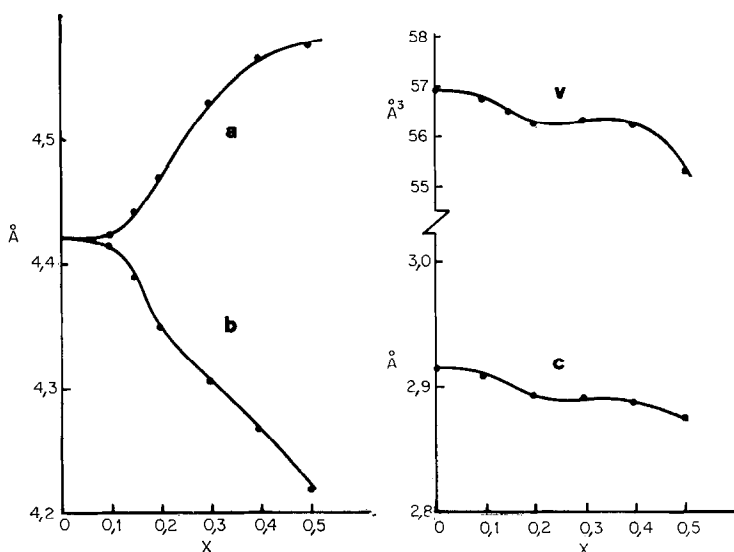


FIG. 1. Variation des paramètres et du volume de la maille des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2\text{H}_x$ en fonction de la composition.

composé qui peut être lui-même considéré comme résultat d'une déformation de la structure rutile (Fig. 2). En effet, les deux structures sont constituées d'un empilement d'atomes d'oxygène du type hexagonal compact, les cations occupant des sites octaédriques. Les octaédres d'oxygène mettent en commun deux arêtes opposées, formant des chaînes dirigées selon l'axe c , et liées entre elles par des sommets. La déformation orthorhombique est due principalement à la présence de liaisons hydrogène entre ces

chaînes. Nous avons observé un certain élargissement des raies de diffraction qui sont les plus sensibles à la déformation orthorhombique (raies 011, 121). Cet élargissement peut s'expliquer par une légère fluctuation de la composition des cristallites au sein de l'échantillon polycristallin.

Etude Magnétique

Des mesures d'aimantation à température et champ variables ont été effectuées en utilisant la méthode d'extraction axiale de P. Weiss. Elles montrent le comportement ferromagnétique des solutions. Pour les fortes concentrations en chrome, et pour une valeur donnée du paramètre x , nous avons remarqué que les résultats obtenus pouvaient présenter des variations. Ces variations sont probablement dues à la présence d'une faible proportion d'ions Cr^{3+} résultant de la réduction de Cr^{4+} . Des courbes s'aimantation ont été tracées à basse température (4.2°K) pour des champs compris entre 0 et 20 kOe (Fig. 3). La Fig. 4 permet de comparer l'évolution de l'aimantation à saturation à celle qui résulterait soit de la dilution des ions Cr^{4+} par des ions Co^{3+} dans l'état de spin faible, soit du couplage antiferromagnétique

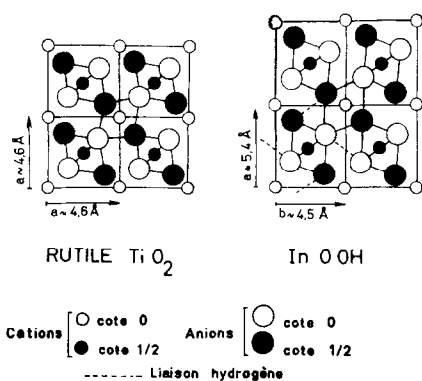


FIG. 2. Projections idéalisées des structures rutile et InOOH.

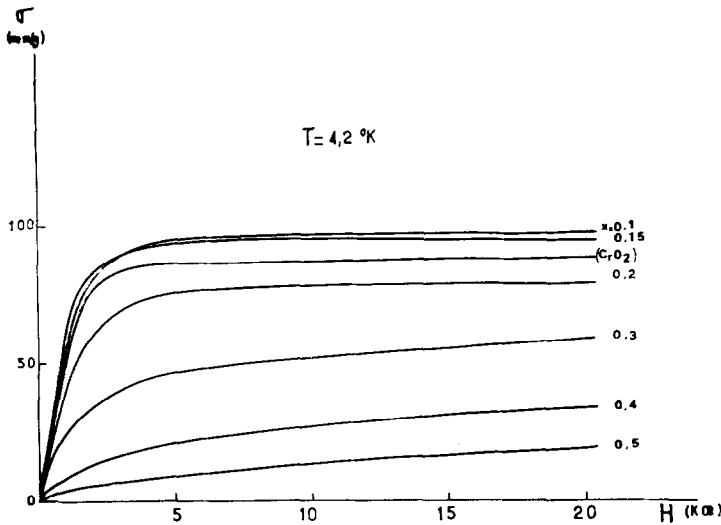


FIG. 3. Courbes d'aimantation à 4.2°K des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2\text{H}_x$.

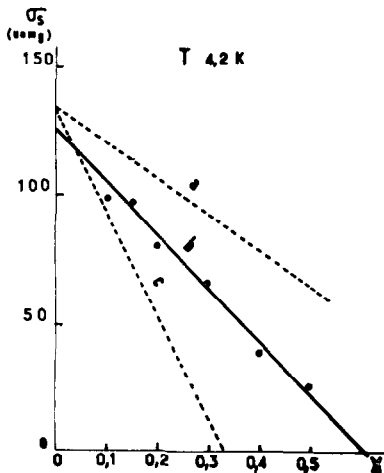


FIG. 4. Variation de l'aimantation à saturation des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2\text{H}_x$ en fonction de la concentration en cobalt: (a) dans l'hypothèse de la dilution d'ions Cr^{4+} par des ions Co^{3+} (spin faible); (b) résultats expérimentaux; (c) dans l'hypothèse du couplage antiferromagnétique d'ions Cr^{4+} et Co^{3+} (spin fort).

avec les ions Cr^{4+} d'ions Co^{III} dans l'état de spin élevé. On peut évaluer à 30% la proportion de cobalt à l'état de spin élevé. La température de Curie déterminée à partir des variations thermiques de l'aimantation (Fig. 6) décroît avec le pourcentage de cobalt (Fig. 5).

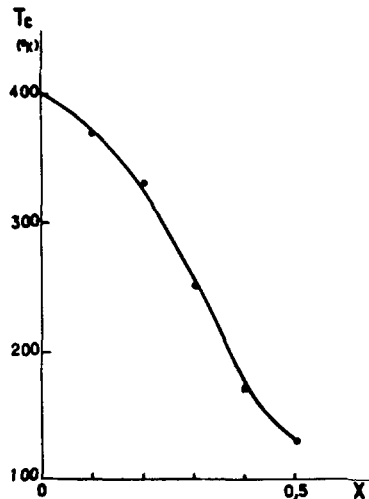


FIG. 5. Variation de la température de Curie des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2\text{H}_x$ en fonction de la composition.

Discussion

Le remplacement dans le réseau de CrO_2 d'une partie des cations Cr^{4+} par des cations Co^{3+} et parallèlement d'une partie d'anions O^{2-} par des anions $(\text{OH})^-$ entraîne une déformation de la structure rutile qui s'accompagne d'une diminution du volume de la maille. Cette diminution conduit à penser que la plus grande partie des ions Co^{3+} se trouvent

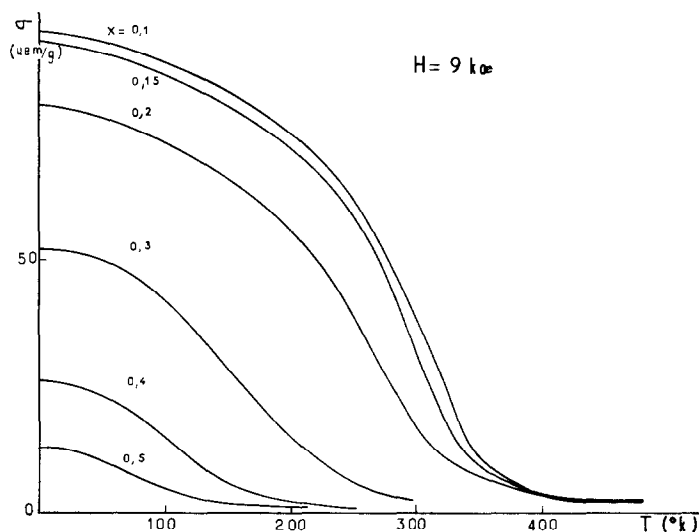


FIG. 6. Variation thermique de l'aimantation des phases $\text{Cr}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2\text{H}_x$ pour un champ de 9 kOe.

dans l'état de spin faible, état habituellement rencontré dans les composés préparés sous très haute pression (9). Les mesures magnétiques ont effectivement montré qu'il existait un mélange entre les deux états: spin faible et spin élevé. Un tel mélange a déjà été observé dans CoOOH forme basse pression et dans des composés à structure pérovskite (10). (La variation, en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité magnétique, d'un échantillon de CoOOH forme basse pression, préparé par synthèse hydrothermale, nous a permis de distinguer deux domaines: l'un au-dessous de 100°K où 18% du cobalt serait à l'état de spin fort. l'autre au dessus de 100°K où 25% du cobalt serait dans ce même état.)

L'étude magnétique a aussi mis en évidence la difficulté à définir les états chimiques et magnétiques des ions chrome et cobalt. En effet il est probable qu'une très faible partie du chrome existe à l'état trivalent comme cela a été mentionné dans les études antérieures de solutions solides (2, 3). Il est légitime de faire une telle hypothèse, étant donné la facilité de l'interconversion entre CrO_2 et CrOOH forme orthorhombique (structure InOOH). Cette transformation étudiée par plusieurs auteurs (11-13) s'explique facilement par la similitude des structures. En soumettant un mélange de

CrO_2 et CrOOH à une pression de 80 kb et une température de 1000°C , nous avons pu préparer d'ailleurs une solution solide $\text{CrO}_{2-x}\text{H}_x$ de type InOOH dans laquelle au moins 10% du chrome était à l'état trivalent. La courbe de thermogravimétrie de CrOOH publiée par Alario Franco et al. (12) laisse également entrevoir l'existence d'une telle solution entre CrO_2 et CrOOH . D'autre part, l'aimantation à saturation de 89 uem/g, mesurée à 4.20°K , sur un échantillon de CrO_2 obtenu par décomposition hydrothermale sous très haute pression de CrO_3 est beaucoup plus faible que celle de l'oxyde de chrome pur (133 uem/g). Cette diminution ne peut s'expliquer que par la présence d'ions Cr^{3+} . Hestermans (14) signale aussi la formation de chrome trivalent au cours de la décomposition hydrothermale de CrO_3 .

Conclusion

L'étude cristallographique a montré l'existence de solutions solides entre CrO_2 et CoOOH cristallisant avec la structure rutile déformée. L'étude magnétique a mis en évidence la difficulté à définir l'état de valence ou de spin des cations en présence et suggéré qu'il était plus exact de considérer un mélange de trois ions Cr^{4+} , Cr^{3+} , Co^{3+} . On peut alors

attribuer aux phases étudiées la formule suivante: $\text{Cr}_{1-(x+y)}^{4+}\text{Cr}_y^{3+}\text{Co}_x^{3+}\text{O}_2\text{H}_{x+y}$ le paramètre y étant très petit.

Les résultats obtenus sont compatibles avec ceux de Shannon et al. (2), concernant l'introduction d'un faible pourcentage de Co^{3+} dans CrO_2 .

Remerciements

Nous remercions le Professeur Tarte, pour l'étude par spectroscopie infrarouge et le groupe des Terres Rares du C.N.R.S. qui a mis à notre disposition son appareillage de mesures d'aimantation.

Nous remercions également Monsieur Marezio, pour ses observations concernant l'interprétation des diagrammes de rayons X, ainsi que la D.R.M.E. qui a participé au financement de cette recherche.

Références

1. K. SIRATORI ET S. IIDA, *J. Phys. Soc. Japan* **15**, 210 (1960).
2. R. D. SHANNON, B. L. CHAMBERLAND, ET C. G. FREDERICK, *J. Phys. Soc. Japan* **31**, 1650 (1971).
3. B. L. CHAMBERLAND, C. G. FREDERICK, ET J. L. GILLSON, *J. Solid State Chem.* **6**, 561 (1972).
4. J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT, J. J. CAPPONI, ET M. MAREZIO, *J. Solid State Chem.* **6**, 1 (1973).
5. J. J. CAPPONI, Thèse, Grenoble (1973).
6. Y. D. KONDRACHEV ET N. N. FERODOVA, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **94**, 229 (1954).
7. P. TARTE, Communication personnelle.
8. P. PORTA, M. MAREZIO, J. P. REMEIKKA, ET P. D. DERNIER, *Mater. Res. Bull.* **7**, 157 (1972).
9. J. CHENAVAS, J. C. JOUBERT, ET M. MAREZIO, *Solid State Comm.* **9**, 1057 (1971).
10. L. PADEL, P. POIX, J. C. BERNIER, ET A. MICHEL, *Mater. Res. Bull.* **7**, 443 (1972).
11. Y. SHIBASAKI, *Mater. Res. Bull.* **7**, 1125 (1972).
12. Y. SHIBASAKI, F. KANAMARU, ET M. KOIZUMI, *Mater. Res. Bull.* **8**, 559 (1973).
13. M. A. ALARIO FRANCO ET K. S. W. SING, *J. Therm. Anal.* **4**, 47 (1972).
14. P. HESTERMANS, "Communication Int. Conf. on Crystal Growth from Solution under Pressure," Le Creusot (1973).