

Preparation and Study of $Zn_xFe_{0.85-x}O$ ($0.085 \leq x \leq 0.170$)

J. M. CLAUDE, M. ZANNE, C. GLEITZER, AND J. AUBRY

Laboratoire de Chimie Minerale A, Universite de Nancy I, 54037 Nancy Cedex, France

Received July 8, 1977; in revised form November 11, 1977

In the course of a study of the $ZnO-Fe_{0.89}O-Fe_3O_4$ system at $900^\circ C$, evidence has been obtained for a new phase which can be formulated $Zn_xFe_{0.85-x}O$ ($0.085 \leq x \leq 0.170$). The cell is cubic with a parameter $a = 12.836 \text{ \AA}$; the space group determined through electron microdiffraction and X-ray diffraction is $Pn3$ or $Pn3m$. This phase is antiferromagnetic with T_N varying between 52 and $85^\circ C$; it is an n -type semiconductor.

Au cours de l'étude du système $ZnO-Fe_{0.89}O-Fe_3O_4$ à $900^\circ C$, une nouvelle phase pouvant se formuler $Zn_xFe_{0.85-x}O$ ($0.085 \leq x \leq 0.170$) a été mise en évidence. La maille est cubique avec un paramètre de 12.836 \AA ; le groupe spatial déterminé par microdiffraction électronique et diffraction des rayons X est $Pn3$ ou $Pn3m$. Cette phase est antiferromagnétique avec un point de Néel qui varie entre 52 et $85^\circ C$; c'est un semi-conducteur de type n .

I. Introduction

Dans le cadre d'une étude sur la répartition du zinc et du plomb dans les poussières secondaires de haut-fourneau (1), il s'est avéré nécessaire de disposer de données fondamentales sur le système $Fe-Zn-O$ à $900^\circ C$.

Or après le travail ancien de Jenckel (2), seul Cathelain donne une première représentation de ce diagramme de phases avec cependant peu de détails (3).

Un premier point a donc consisté à déterminer la miscibilité réciproque des oxydes ZnO et $Fe_{1-x}O$ et les propriétés des solutions solides obtenues. Ces résultats sont en cours de publication (4).

Le présent mémoire relate la mise en évidence et l'étude d'une phase de composition variable située à l'intérieur du domaine $ZnO-Fe_{1-x}O-Fe_3O_4$.

II. Préparation

Les produits sont préparés par réaction à l'état solide entre l'oxyde de zinc R.P.,

l'hématite R.P. et le fer métal obtenu par réduction d'hématite à $500^\circ C$ sous hydrogène. Le mélange de réactifs, après broyage, est placé dans un tube d'argent lui même enfermé dans une ampoule de silice scellée sous un vide de 10^{-5} Torr à l'ambiante; l'ensemble est placé à $900^\circ C$ dans un four vertical pendant 24 heures puis trempé par chute libre de l'ampoule dans un bain d'eau à 10% de chlorure de sodium.

III. Analyse chimique et formulation

Les formules des différents composés sont obtenues à partir de l'analyse chimique en affectant le coefficient 1 à l'oxygène. Le zinc et le fer sont dosés après dissolution dans l'acide chlorhydrique 12 N; pour le zinc la méthode utilisée est l'absorption atomique en milieu HCl 5%; le fer est dosé par le bichromate de potassium en présence de diphenylamine S.

Le caractère monophasé des produits obtenus est garanti non seulement par l'absence de phases voisines dans les diagrammes de

TABLEAU I

N°	x	$Zn_xFe_{0.850-x}O$	Fe^{2+}/Fe^{3+}	$Zn_xFe_{0.545-x}^{II}Fe_{0.305}^{III}O$
1	0.085	$Zn_{0.085}Fe_{0.765}O$	1.52	$Zn_{0.085}Fe_{0.460}^{II}Fe_{0.305}^{III}O$
2	0.110	$Zn_{0.110}Fe_{0.740}O$	1.43	$Zn_{0.110}Fe_{0.435}^{II}Fe_{0.305}^{III}O$
3	0.140	$Zn_{0.138}Fe_{0.715}O$	1.27	$Zn_{0.138}Fe_{0.400}^{II}Fe_{0.315}^{III}O$
4	0.170	$Zn_{0.170}Fe_{0.680}O$	1.25	$Zn_{0.170}Fe_{0.380}^{II}Fe_{0.300}^{III}O$

diffraction des rayons X, mais aussi par la variation d'une grandeur non additive comme le point de Néel (cf. Sect. IV.2).

La formulation est donnée dans le Tableau I en ramenant la composition à un atome d'oxygène. Les compositions 1 et 4 correspondent aux limites extrêmes du domaine monophasé (Fig. 2).

IV. Etude cristallographique

Elle est menée par microdiffraction électronique et diffraction des rayons X sur l'échantillon pulvérulent.

IV.1. Etude par microdiffraction électronique

L'étude par microdiffraction électronique indiquant la présence simultanée d'un axe d'ordre 3 et d'un axe d'ordre 4 (Fig. 1), ce

composé doit avoir une structure cubique. La distance interréticulaire la plus grande que l'on peut mettre en évidence est de 13.0 Å. Les clichés obtenus par rotation autour de différentes directions du réseau réciproque n'indiquant pas d'extinctions systématiques dues à un mode de réseau, la solution la plus simple est d'attribuer les indices 100 à la tache correspondant à $d = 13.0$ Å. Cette phase serait donc cubique de mode de réseau P avec un paramètre $a = 13.0$ Å.

Sur les plans $hk0$ les taches pour lesquelles $h + k$ est impair sont éteintes; à ce moment les taches $h00$ correspondant à $d = 13.0$ Å disparaissent. Cette extinction n'est pas due au mode de réseau; elle n'est compatible qu'avec deux groupes centrosymétriques qui sont $Pn3$ et $Pn3m$.

Les clichés de microdiffraction s'indexent

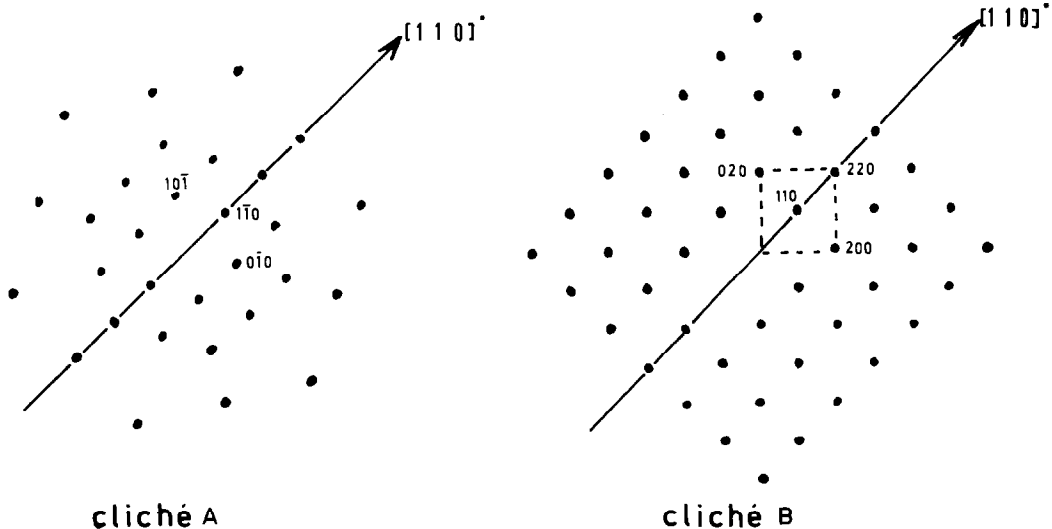


FIG. 1. Mise en évidence des axes d'ordre 3 (cliché A) et d'ordre 4 (cliché B) par microdiffraction électronique.

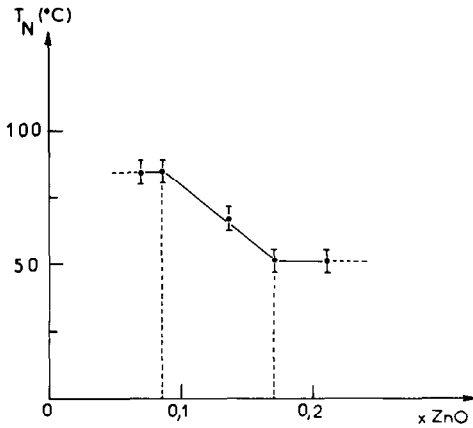


FIG. 2. Variation de la température de Néel en fonction de x dans Zn_xFe_{0.85-x}O.

bien dans l'hypothèse d'une maille cubique; les angles mesurés entre les différents diagrammes de diffraction sont en bon accord avec les valeurs calculées comme l'indique le Tableau II.

IV.2. Etude par diffraction des rayons X

Le cliché de poudre réalisé en montage Seeman-Bohlin (rayonnement CoK α) s'indexe bien dans l'hypothèse d'une maille cubique simple; l'indexation du cliché, les intensités mesurées par pesée des pics d'un diffractogramme ainsi que les distances interréticulaires mesurées et calculées figurent dans le Tableau III.

La mesure du paramètre cristallin à partir de la poudre avec KCl comme étalon interne conduit à $a = 12.836 \pm 0.002 \text{ \AA}$; ce paramètre ne varie pas de façon sensible avec la teneur en zinc.

V. Propriétés

V.1. Stabilité

Cette phase est métastable; un refroidissement lent (30°C/H) conduit à un mélange de deux phases: spinelle (magnétite substituée par le zinc) et cubique faces centrées (wüstite substituée).

V.2. Antiferromagnétisme

Les produits préparés sont antiferromagnétiques à la température ambiante; la mesure du point de transition antiferro-paramagnétique T_N conduit aux résultats du Tableau IV et à la Fig. 2. Ceci confirme le caractère non stoechiométrique de cette phase et en indique les limites.

L'effet de dilution des ions magnétogènes par le zinc explique la diminution de T_N lorsque la teneur en zinc augmente.

V.3. Conductivité et pouvoir thermo-électrique

Des mesures effectuées sur des barreaux frittés montrent qu'il s'agit de semi-

TABLEAU II

Axes de zone			
Cliché référence	Autres clichés	Angles calculés	Angles mesurés
001	$\bar{1}04$	14°04	14°50
001	$\bar{1}02$	26°57	27°
001	$\bar{2}03$	33°69	33°
001	$\bar{1}01$	45°	44°50
111	334	8°05	9°
111	221	15°80	14°
111	331	22°	19°50
111	441	25°20	23°50
111	335	14°42	15°
111	112	19°47	18°
111	225	25°24	24°50
111	113	29°50	28°

TABLEAU III

N°	hkl	I_{mes}	d_{mes}	d_{calc}
1	110	3	9.05	9.07
2	111	2	7.40	7.41
3	211	1	5.23	5.24
4	321	4	3.438	3.430
5	400	2	3.213	3.208
6	$\left\{ \begin{matrix} 322 \\ 410 \end{matrix} \right.$	32	3.113	3.113
7	$\left\{ \begin{matrix} 330 \\ 411 \end{matrix} \right.$	4	3.024	3.025
8	420	1	2.871	2.870
9	421	20	2.808	2.801
10	332	34	2.737	2.736
11	422	31	2.620	2.620
12	$\left\{ \begin{matrix} 431 \\ 510 \end{matrix} \right.$	61	2.518	2.517
13	$\left\{ \begin{matrix} 333 \\ 511 \end{matrix} \right.$	50	2.470	2.470
14	432	21	2.384	2.383
15	$\left\{ \begin{matrix} 441 \\ 522 \end{matrix} \right.$	2	2.232	2.234
16	$\left\{ \begin{matrix} 433 \\ 530 \end{matrix} \right.$	10	2.201	2.201
17	$\left\{ \begin{matrix} 442 \\ 600 \end{matrix} \right.$	80	2.139	2.139
18	$\left\{ \begin{matrix} 532 \\ 611 \end{matrix} \right.$	23	2.082	2.082
19	$\left\{ \begin{matrix} 443 \\ 621 \end{matrix} \right.$	1	2.004	2.004
20	541	7	1.980	1.980
21	542	3	1.913	1.913
22	$\left\{ \begin{matrix} 543 \\ 550 \\ 710 \end{matrix} \right.$	11	1.815	1.815
23	$\left\{ \begin{matrix} 551 \\ 711 \end{matrix} \right.$	8	1.797	1.797
24	640	ϵ	1.780	1.780
25	641	ϵ	1.762	1.763
26	$\left\{ \begin{matrix} 552 \\ 633 \\ 721 \end{matrix} \right.$	2	1.746	1.746
27	$\left\{ \begin{matrix} 544 \\ 722 \end{matrix} \right.$	5	1.700	1.700
28	$\left\{ \begin{matrix} 651 \\ 732 \end{matrix} \right.$	3	1.629	1.630
29	$\left\{ \begin{matrix} 742 \\ 821 \end{matrix} \right.$	2	1.545	1.545
30	$\left\{ \begin{matrix} 660 \\ 822 \end{matrix} \right.$	100	1.512	1.512
31	$\left\{ \begin{matrix} 743 \\ 750 \\ 831 \end{matrix} \right.$	1	1.492	1.492

TABLEAU III—Continued

32	$\left\{ \begin{matrix} 555 \\ 751 \end{matrix} \right.$	2	1.481	1.482
33	$\left\{ \begin{matrix} 654 \\ 832 \end{matrix} \right.$	8	1.463	1.462
34	$\left\{ \begin{matrix} 663 \\ 744 \\ 841 \end{matrix} \right.$	3	1.426	1.426
35	$\left\{ \begin{matrix} 833 \\ 910 \end{matrix} \right.$	5	1.417	1.417

TABLEAU IV

Composition	T_N (°C)
$Zn_{0.085}Fe_{0.765}O$	85
$Zn_{0.136}Fe_{0.708}O$	67
$Zn_{0.170}Fe_{0.680}O$	52

TABLEAU V

Composition	α ($\mu V/^\circ C$)	E (eV)
$Zn_{0.085}Fe_{0.765}O$	-22	0.049
$Zn_{0.170}Fe_{0.680}O$	-28	0.086

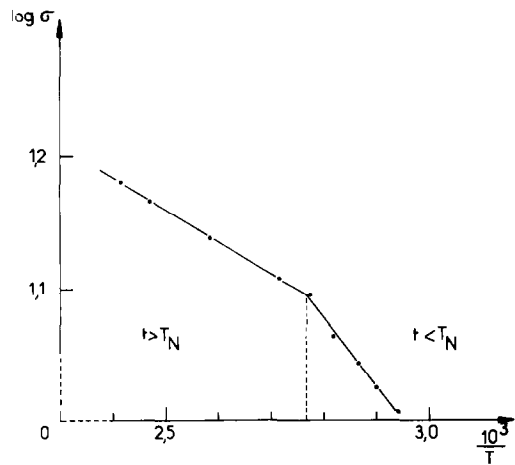
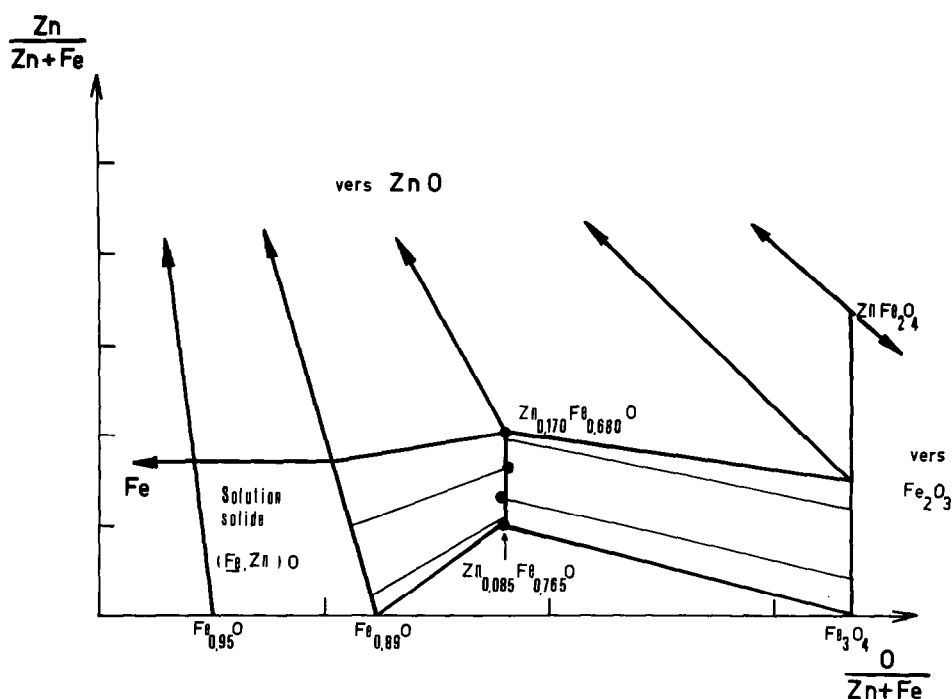


FIG. 3. Mesure de conductivité pour la composition $Zn_{0.085}Fe_{0.765}O$. Le graphe de $\log \sigma$ en fonction de $10^3/T$ montre que l'énergie d'activation est différente de part et d'autre de T_N .


 FIG. 4. Partie riche en fer de la région $Fe_{1-x}O-ZnO-Fe_3O_4$ du diagramme Zn-Fe-O.

conducteurs de type n . Le coefficient Seebeck varie peu avec la composition chimique comme le montre le Tableau V. L'énergie d'activation de la conductivité électrique est différente de part et d'autre du point de Néel (Fig. 3) comme par exemple dans le cas de NiO (5). Les valeurs déterminées aux températures élevées sont données dans le Tableau V. Comme dans le même domaine de température, le pouvoir thermoélectrique est constant, c'est la mobilité qui est thermiquement activée.

VI. Discussion

Cette phase, inattendue, se situe dans le

TABLEAU VI

Composition	d_{mes}	d_{calc}	Z
$Zn_{0,085}Fe_{0,765}O$	5.058	5.040	100.4
$Zn_{0,138}Fe_{0,715}O$	5.055	5.058	99.3
$Zn_{0,170}Fe_{0,680}O$	5.038	5.097	99.1

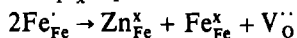
système Fe-Zn-O comme l'indique la Figure 4 sur laquelle sont indiquées en trait fin quelques lignes de conjugaison avec les phases voisines (déterminées par mesure des paramètres cristallins ou des températures de Néel.).

Le détail de sa structure sera déterminé à partir d'un monocristal. Cependant, dès à présent, certains points peuvent être développés.

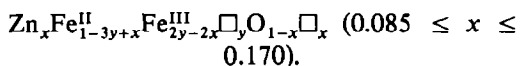
D'une part, on peut remarquer que son paramètre cristallin est exactement triple de celui de la wüstite la plus oxydée $Fe_{0,85}O$ ($4.28 \times 3 = 12.84 \text{ \AA}$). D'autre part, les mesures de densité indiquent 100 motifs par maille (Tableau VI).

Comme une maille triple de la wüstite contiendrait 108 oxygène, il faut donc admettre 8 lacunes. Le composé le moins riche en zinc s'écrirait alors: $Zn_8Fe_{45}^{II}Fe_{32}^{III}O_{100}\square_8$, c'est-à-dire qu'il comporterait à la fois des lacunes anioniques et cationiques (comme par exemple

aussi les monoxydes de titane ou de vanadium) et dériverait de Fe_{1-x}O par le mécanisme:



en utilisant les notations de Kröger F. (6) conduisant à la formulation:



L'étude se poursuit avec un monocristal sur lequel les premiers résultats confirment bien la maille et le groupe d'espace donnés à la Section IV, ainsi que par spectrométrie Mössbauer.

Bibliographie

1. Contrat CECA, Etude de la Valorisation des Boues d'Épuration Secondaire des Gaz de Hauts Fourneaux, n° 6254-22-3-258, en cours d'exécution.
2. E. JENCKEL, *Z. Anorg. Chem.* **220**, 377 (1934).
3. M. CATHELAIN, Thèse de Spécialité, Lille (1969).
4. J. M. CLAUDE, M. ZANNE, C. GLEITZER, ET J. AUBRY, *Mem. Sci. Rev. Met.*, à paraître.
5. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes des métaux de transition," Gauthier-Villars, Paris (1973).
6. F. KRÖGER, "The Chemistry of Imperfect Crystals," North-Holland, Amsterdam (1974).