

## Contribution à l'étude structurale de la wüstite solide de haute température

JEAN-RAYMOND GAVARRI,\* CLAUDE CAREL,†  
ET DOMINIQUE WEIGEL\*

\* *Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Institut de Recherches Physiques, Laboratoire de Chimie Physique du Solide, E.R.A. au C.N.R.S. n° 456, 92290 Châtenay-Malabry, France*; and † *Laboratoire de Christallochimie, anciennement Chimie Générale A, U.E.R. "Structure et Propriétés de la Matière," 35042 Rennes Cedex, France*

Received June 9, 1978; in revised form September 11, 1978

La structure de la wüstite  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  est étudiée par diffraction de neutrons sur un échantillon polycristallin dans les conditions d'équilibre à haute température. Le facteur d'atténuation  $B$  est exprimé par la somme de deux composantes  $B_{\text{Th}}$  et  $B_{\text{St}}$  fonctions linéaires d'une seule variable, respectivement la température et le paramètre  $z$ . Il est établi une classification des amas ( $m/n$ ) formés de  $m$  lacunes en sites octaédriques et de  $n$  ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en sites interstitiels. Seize valeurs du rapport  $\rho = (z + t)/t = m/n$  du taux de lacunes au taux d'ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  interstitiels ont été déterminées expérimentalement. Une valeur remarquablement constante inférieure à 3 est observée. Ce résultat caractéristique de l'ordre à courte distance ne peut être interprété par la présence d'amas (4/1) isolés ou d'amas appartenant aux deux filiations définies par  $\rho = (1 + 3n)/n$ . Procédant du même mode de formation, les amas (16/6) ou (40/14) pourraient convenir. Parmi les multiples amas obtenus à partir d'amas (4/1) liés par deux lacunes, les amas (8/3) ou (9/4) seraient les plus probables. Une analyse des bosses de diffusion exclut l'existence de grands domaines ayant la structure spinelle inverse. La distinction structurale entre les 3 variétés  $W_1$ ,  $W_2$  et  $W_3$  ne semble pas relever d'un changement de nature des amas.

The structure of wüstite  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  is studied by neutron diffraction on one polycrystalline sample under equilibrium conditions at high temperature. The mean isotrope temperature factor  $B$  is expressed as a sum of two parts,  $B_{\text{Th}}$  and  $B_{\text{St}}$ , which vary linearly with a single parameter, respectively temperature and  $z$ . A classification is established for clusters ( $m/n$ ) settled from  $m$  vacancies in octahedral sites and  $n$   $\text{Fe}^{\text{III}}$  ions in interstitial sites. Sixteen values have been experimentally determined for the vacancies to interstitials ratio  $\rho = (z + t)/t = m/n$ . A constant value of  $\rho$ , which is lower than 3, is observed. This result characterizes the short-range order. It eliminates several possibilities of clusters like those obeying the relation  $\rho = (1 + 3n)/n$ . Other clusters, namely (16/6) or (40/14), might agree. The (8/3) and (9/4) clusters obtained from (4/1) clusters joined by an edge would be the more likely. An analysis of diffuse scattering eliminates the hypothesis of large domains with inverse spinel structure. The structural differences between the three varieties  $W_1$ ,  $W_2$  and  $W_3$  would not be found in a structural change of clusters.

### 1. Introduction générale

#### 1.1. Rappels

La wüstite n'est pas stoechiométrique par défaut de fer, ce qui conduit à lui attribuer la formule chimique  $\text{Fe}_{1-z}\text{O}$  où  $z$  est compris sensiblement entre 0,05 et 0,18. Lors de la

description structurale, cette écriture rend mieux compte de l'origine de la non-stoechiométrie que ne la fait la formule  $\text{FeO}_x$  des descriptions thermodynamiques antérieures (1). Dans l'un et l'autre cas, il est obtenu une meilleure optimisation des représentations mathématiques des

grandeurs soit structurales soit thermodynamiques selon des fonctions linéaires soit de  $z$  soit de  $x$  respectivement.

La wüstite est caractérisée par un empilement essentiellement ionique de type NaCl avec coexistence de lacunes de fer et de sites tétraédriques occupés très probablement par des ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . La formule développée écrite précédemment [formule (1) de (2)] en rend compte selon



où  $t$  désigne le taux d'ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en site tétraédrique et où le symbole  $\square$  représente une lacune du réseau du fer. Le rapport

$$\rho = (z+t)/t = m/n \quad (1)$$

du taux de lacunes en sites octaédriques au taux d'ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en sites tétraédriques est relié à l'ordre à courte distance défini par des amas qui sont notés  $(m/n)$  de  $m$  lacunes et de  $n$  sites tétraédriques occupés. Ces amas sont supposés être d'une seule espèce dans tout le cristal. L'amas (4/1), qui est le plus simple, est constitué d'un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}$  entouré tétraédriquement par 4 lacunes (cf. Fig. 1 de (2)).

Des études thermodynamiques effectuées indépendamment ont amené Vallet *et al.* (1, 3, 4) d'une part, Fender *et al.* (5) d'autre part à conclure de manière analogue à l'existence de trois sous-domaines correspondant à 3 variétés  $W_1$ ,  $W_2$  et  $W_3$  dans le diagramme de phases. Une analyse plus poussée (3, 4) propose la séparation du domaine d'existence stable par l'isotherme à 911°C. Au-dessus de cette température, en regard du fer  $\gamma$  existerait l'espèce  $W$ , au-dessous de cette température, en regard du fer  $\alpha$  existerait l'espèce  $W'$ .

Ce point de vue a fait l'objet de diverses tentatives d'interprétation structurale dont (6, 7), la plus récente étant celle de Anderson *et al.* (8). De manière générale, la description structurale de la wüstite se présente sous des aspects variés, souvent

contradictoires que nous avons passés en revue récemment (2).

### 1.2. Ordre à courte distance et surstructures

La Fig. 1 représente les divers types d'associations possibles ou filiations obtenues à partir d'amas élémentaires (4/1). Trois types essentiels peuvent être distingués. Les types 1 et 2 ont été présentés antérieurement [Fig. 2 de (2)]. Le type 3 peut se subdiviser en 3 familles notées 3a, 3b et 3c suivant que l'on accole des amas (4/1) selon une, deux ou trois directions de l'espace.

Plusieurs études par effet Mössbauer déjà analysées (2) envisagent l'existence d'amas  $(m/n)$  non précisés dans une matrice FeO stoechiométrique. Koch *et al.* (9) interprètent leurs mesures diffractométriques au moyen de l'amas (13/4) de type 2. Cheetham *et al.* (6) ont relié la dimension des amas au rapport  $\rho$  qu'ils ont déterminé par diffraction de neutrons sur échantillons polycristallins maintenus en ampoule scellée à haute température. A partir de 4 valeurs de  $\rho$  obtenues dans le domaine d'existence thermodynamique de  $W$ , ils supposent que des amas (4/1) existent pour le désordre thermique le plus grand et pour les valeurs les plus faibles de  $z$ , c'est-à-dire dans le sous-domaine de  $W_1$ . Les amas les plus gros de type (13/4) existeraient dans le sous-domaine de  $W_3$  où les défauts sont en concentration la plus forte et où la température est la plus faible. Catlow *et al.* (10) ont repris le problème sous l'angle théorique. Ils ont étudié la stabilité relative des amas les plus simples en les classant par ordre des énergies de liaison. Leurs calculs les amènent à conclure que les amas (6/2) et (8/3) de type 3 sont plus stables donc plus probables que d'autres amas de type 1. L'amas (13/4) de type 2 serait également probable à non-stoechiométrie plus élevée. Des amas (16/5) préfigurant la structure spinelle inverse de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et susceptibles de donner des germes de celle-ci seraient exclus.

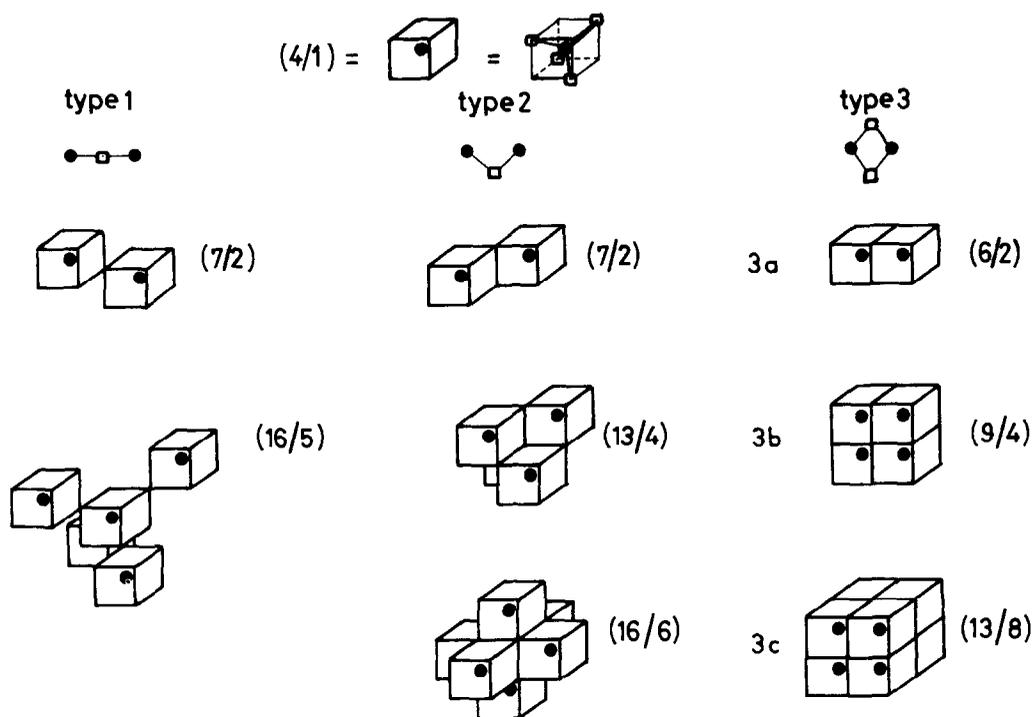


FIG. 1. Types d'associations d'amas tétraédriques (4/1). Pour les types 1 et 2, la liaison des tétraèdres est obtenue par mise en commun d'un sommet. Pour les types 3a, 3b et 3c, les tétraèdres sont liés par une arête.

Ces amas ( $m/n$ ) sont répartis de manière plus ou moins ordonnée sur une grande distance dans le réseau de la wüstite. L'étude de cette répartition a fait l'objet de recherches cristallographiques essentiellement après trempe. Nous les avons déjà passées en revue (2). Les auteurs (9) ont trouvé une surstructure 3X qui serait donc caractérisée par une maille de paramètre triple de celui de la maille NaCl. Andersson *et al.* (8) ont décrit à l'aide de la microscopie électronique une surstructure 5X de symétrie orthorhombique rappelant l'une des deux solutions proposées en alternative pour l'ordre des spins lors d'une étude *in situ* du paramagnétisme de la wüstite (11). A partir d'échantillons trempés à 1000°C, puis légèrement recuits, ils observent notamment trois états d'ordre suivant la composition  $z$  et suggérant une relation possible avec les trois variétés  $W_1$ ,  $W_2$ , et  $W_3$ . Ils interprètent leur surstructure 5X à

l'aide d'amas (10/3) de type 1 eux-mêmes ordonnés et qui constituent des germes de la structure spinelle de la magnétite. Les auteurs (12) en revanche observent, également par diffraction électronique, une surstructure 8X qu'ils associent à des amas (16/6) de type 2.

### 1.3. But de cette étude

Nous nous sommes proposé l'étude systématique de l'ordre à courte distance par l'intermédiaire du paramètre  $\rho$  [relation (1)] à travers tout le domaine de stabilité de  $W$ , c'est-à-dire au-dessus de 911°C dans les conditions de l'équilibre thermodynamique. Outre la haute température  $\Theta$  comprise entre 911 et 1400°C, une pression d'oxygène d'équilibre  $P_{O_2}$  comprise entre  $10^{-16}$  et  $10^{-6}$  atmosphère doit être entretenue.

Le rapport  $\rho$ , qui est caractéristique du contenu moyen de la maille cristalline, est

obtenu à partir des intensités des pics de Bragg. De sa mesure, nous sommes proposé d'extraire des informations sur la nature des amas ( $m/n$ ), c'est-à-dire sur leur dimension ou leur configuration probable, déjà envisagée partiellement (2).

## 2. Conditions expérimentales

### 2.1. Processus physicochimiques

Pour déterminer le rapport  $\rho$  et son évolution éventuelle dans tout le domaine d'existence de  $W$ , il convient de faire le plus grand nombre possible de mesures, compte-tenu des deux paramètres variables  $\theta$  et  $P_{O_2}$ . Cette contrainte appliquée à la diffraction des neutrons amène à rechercher un processus expérimental rapide, d'où l'appel qui a été fait au flux élevé de neutrons thermiques disponible à l'Institut Max von Laue-Paul Langevin de Grenoble (13). Afin de satisfaire aux exigences physicochimiques spécifiques du problème à étudier, un diffractofour (14) a été conçu et réalisé spécialement.

Un seul échantillon polycristallin de wüstite a été préparé directement dans la chambre de diffraction par réduction chimique d'un cylindre de poudre comprimée d'oxyde ferrique  $Fe_2O_3$ .<sup>1</sup> Il a ensuite été maintenu sans interruption dans les conditions de l'équilibre thermodynamique.

Afin d'éviter la diffraction parasite par les parois d'un creuset, le cylindre comprimé de  $Fe_2O_3$  est placé sur un plateau en alumine. Il y est maintenu par collage à l'aide d'une très petite quantité de ciment alumineux déposé sur un ergot central. Le plateau est emboîté sur un barreau cylindrique en alumine dont l'axe coïncide avec l'axe vertical de la chambre. Le réglage vertical de l'échantillon par rapport au faisceau de neutrons est

<sup>1</sup> Oxyde ferrique Johnson Matthey: un cylindre de 21 mm de haut et de 12,5 mm de diamètre de 7 g de poudre de  $Fe_2O_3$  est obtenu par compression sous  $1 t/cm^2$ . Le cylindre de wüstite polycristalline a pour dimensions en fin d'expérience: 16,5 mm de haut et 10 mm de diamètre.

effectué, en l'absence de ce dernier, par visée téléométrique [cf. (14, Sect. G)].

Le maintien ininterrompu de l'échantillon à haute température pendant près de 300 heures induit inévitablement le grossissement du grain et éventuellement un effet de texture. Afin d'obvier à ces effets parasites, l'échantillon est maintenu en rotation sur lui-même (100 tours/min) à l'aide d'un dispositif adéquat entraînant le porte-échantillon autour de l'axe vertical du goniomètre. Nous avons cependant observé une diminution globale des intensités diffractées de 10% environ entre les premiers et les derniers enregistrements. Cette diminution n'a pas d'influence sur les résultats, comme cela apparaît dans la suite.

Lors de la réduction chimique initiale d'une durée de 20 heures sous courant gazeux constitué d'un mélange d'oxyde de carbone et de gaz carbonique ( $CO-CO_2$ ) de pression totale unitaire et de composition donnée par  $P_{CO}/P_{CO_2} = 61,4/38,6$ , un échantillon compact polycristallin de wüstite est obtenu avec la composition  $z = 0,0655$  à  $1075^\circ C$ . Cette composition  $z$  de l'échantillon est déterminée par le calcul à partir des résultats antérieurs à l'équilibre (3). Pour passer à une autre composition, le four est vidé quelques instants à l'aide d'une pompe à palettes et rempli aussitôt par un nouveau mélange gazeux. Lorsque la pression est d'une atmosphère, le courant gazeux de  $250 cm^3/min$  est établi et maintenu constant. L'appareillage qui délivre de tels mélanges gazeux pour lesquels la valeur du rapport  $P_{CO}/P_{CO_2}$  peut varier de 4 à 0,1 a déjà été décrit (1, 15). Le temps de mise à l'équilibre sous de nouvelles conditions ( $z, \theta$ ) est pris égal à 4 heures.

### 2.2. Processus de diffraction

Quatre compteurs-détecteurs de neutrons décalés de 6 degrés défilent selon le mode  $2\theta$  et enregistrent simultanément les neutrons diffractés. Pour une durée de comptage fixée, la précision statistique s'en trouve améliorée. La sommation des résultats des 4 comptages

est effectuée grâce à un programme de calcul automatique. Un cristal de cuivre sélectionne les neutrons de longueur d'onde  $\lambda = 1,0 \pm 0,005$  Å, ce qui réalise un compromis satisfaisant entre l'obtention d'un flux suffisamment intense et la présence très réduite de l'harmonique de longueur d'onde  $\lambda/2$  dans le faisceau incident. La collimation du faisceau est assurée par les fentes antidivergentes les plus fines disponibles sur le canal utilisé (13). Les dimensions transversales de ce faisceau sont limitées par celles de la fenêtre d'entrée du four qui reste fixe pendant l'enregistrement (14). Afin d'éviter les fluctuations dans le temps du flux de neutrons issu du réacteur, un compteur auxiliaire, dit compteur-moniteur, est placé sur le parcours du faisceau incident: le nombre de neutrons diffractés correspond ainsi à un nombre déterminé de neutrons incidents. Une bonne définition du profil de diffraction a été obtenue avec un pas angulaire de 0,2 degré ( $2\theta$ ). Le domaine angulaire effectif après sommation des données s'étend de 8 à 80 degrés ( $2\theta$ ): la durée d'enregistrement est d'environ 4 heures. Les diagrammes de diffraction sont obtenus graphiquement sur papier gradué, par le truchement de l'ordinateur.

A la fin de la série de mesures, l'échantillon a été refroidi et enlevé du four. Quatre diagrammes ont pu alors être enregistrés dans des conditions de température et d'atmosphère gazeuse correspondant à 4 points extrêmes ( $z, \theta$ ) du domaine d'expérience. Ces dernières mesures caractérisant la diffraction propre de l'appareillage ont été prises en compte lors de l'évaluation du fond continu des diagrammes de diffraction de la wüstite.

### 3. Résultats

#### 3.1. Principe du calcul de $\rho$

Le rapport des intensités  $I(hkl)$  et  $I(h'k'l')$  de deux raies correspondant à la diffraction de  $m(hkl)$  et  $m(h'k'l')$  plans d'indices de

Miller  $h, k, l$  et  $k', l'$  a pour expression:

$$\frac{I(hkl)}{I(h'k'l')} = \frac{\sin \theta' \cdot \sin 2\theta'}{\sin \theta \cdot \sin 2\theta} \cdot \frac{m(hkl)}{m(h'k'l')} \cdot \left| \frac{F(hkl)}{F(h'k'l')} \right|^2 \cdot \exp\left(-2B \cdot \left(\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 - \left(\frac{\sin \theta'}{\lambda}\right)^2\right)\right). \quad (2)$$

Dans cette expression  $\theta$  et  $\theta'$  désignent les positions respective des pics de Bragg ( $hkl$ ) et ( $h'k'l'$ ).

Le facteur de structure a pour expression pour des indices  $h, k$  et  $l$  de même parité:

$$F(hkl) = 4b_{\text{Fe}} \cdot t \cdot \exp\left(2\pi i \cdot \frac{h+k+l}{4}\right) + 4b_{\text{Fe}} \cdot (1-z-t) + 4b_0 \cdot \exp\left(2\pi i \cdot \frac{h+k+l}{2}\right). \quad (3)$$

$B$  désigne le facteur d'agitation thermique isotrope moyen ou facteur d'atténuation thermique,  $z$  la composition chimique et  $t$  le taux d'ions interstitiels  $\text{Fe}^{\text{III}}$  occupant des sites tétraédriques. Les valeurs pour le fer et l'oxygène des longueurs de diffusion atomique sont respectivement:  $b_{\text{Fe}} = 0,951 \times 10^{-12}$  cm et  $b_0 = 0,580 \times 10^{-12}$  cm (16).

Nous avons limité l'exploitation graphique des diagrammes aux seules raies (111), (200), (220), (311), (222), les raies obtenues aux plus grands angles étant difficilement utilisables en raison principalement du chevauchement des diverses ondulations du fond continu (cf. infra). D'après (3), les facteurs de structures  $F(222)$  et  $F(200)$  étant égaux, la détermination de  $B$  a été effectuée à partir du rapport des intensités  $I(222)$  et  $I(200)$ . La détermination du paramètre  $t$  cherché et donc du rapport  $\rho = (z+t)/t$  a été faite à partir du rapport  $I(200)/I(220)$  qui

est une fonction de  $t$  et où  $z$  et  $B$  ont des valeurs connues.

### 3.2. Diagrammes de diffraction

Il a été produit *in situ* 16 diagrammes de diffraction (Tableau I) repérables par 16 points de coordonnées  $(z, \theta)$  dans le diagramme thermodynamique d'équilibre (4). Sur l'isotherme à  $\theta = 1075^\circ\text{C}$  qui traverse les sous-domaines de  $W_1$  et de  $W_2$ , 8 points sont caractérisés par 8 valeurs de  $z$  échelonnées entre 0,05 et 0,12. Les 8 diagrammes correspondants sont numérotés par ordre chronologique d'obtention de 1 à 8. Sur l'isotherme à  $\theta = 985^\circ\text{C}$  qui traverse les 3 sous-domaines de  $W_1$ , de  $W_2$  et de  $W_3$ , 8 autres points sont définis par 8 valeurs de  $z$  échelonnées entre 0,12 et 0,06. Les 8 diagrammes correspondants sont numérotés par ordre chronologique de 9 à 16.

Une autre expérience de diffraction a été réalisée à l'aide d'un échantillon trempé à partir de  $\theta = 1060^\circ\text{C}$  et de composition

chimique initiale  $z = 0,091$ . Le diagramme obtenu est noté 0.

Les enregistrements à blanc ont permis de tenir compte de certaines raies de l'alumine présentes sur les diagrammes. Elles sont dues à la présence de fenêtres et probablement au support de l'échantillon malgré le centrage optique réalisé au début de l'expérience. La distance des fenêtres au centre du goniomètre est insuffisante pour que toutes les raies de diffraction de l'alumine puissent être éliminées par les fentes de Soller verticales des compteurs détecteurs, d'où la présence systématique dans le domaine utile du diagramme de diffraction d'une raie située aux faibles angles, repérée sur la Fig. 2.

### 3.3. Mesures d'intensités

Une analyse planimétrique systématique des diagrammes (Fig. 2) a permis d'évaluer avec une précision relative significative les ondulations du fond continu observables

TABLEAU I  
PARAMÈTRES PHYSICOCHIMIQUES ET RÉSULTATS DIFFRACTOMÉTRIQUES

N°	$\theta(^\circ\text{C})$	$P_{\text{CO}}/P_{\text{CO}_2}$	$z$ d'après (3)	$I(111)$	$I(A)$	$I_{(1)}(200)^a$	$I_{(2)}(200)^a$	$I(220)^b$	$I(222)^b$
3	1075	67,5/32,5	0,0580	195	310	2270	2270	1915	560
4		64,0/36,0	0,0624	185	310	2230	2216	1875	540
1		61,4/38,6	0,0655	175	320	2170	2150	1825	520
2		56,2/43,8	0,0714	170	355	2180	2120	1840	530
5		43,3/56,7	0,0867	144	480	2045	1960	1712	480
6		33,7/66,3	0,0988	130	546	2002	1900	1693	450
7		27,6/72,4	0,1071	112	616	2000	1870	1678	440
8		22,5/77,5	0,1149	115	635	1967	1810	1656	420
16	985	63,5/36,5	0,0622	176	356	2210	2200	1898	570
15		49,0/51,0	0,0786	151	464	2099	2030	1800	510
14		43,0/57,0	0,0861	155	510	2095	2020	1812	509
13		39,3/60,7	0,0907	133	545	2079	1980	1797	491
12		28,6/71,4	0,1056	115	630	2046	1913	1760	465
11		25,7/74,3	0,1102	115	680	1984	1854	1728	454
10		23,0/77,0	0,1148	110	690	1990	1830	1720	453
9		20,3/79,7	0,1197	112	718	1995	1820	1724	444
0	1060	60,3/39,7	0,0909	68	280	1127	1067	1221	420

<sup>a</sup> (1) Hypothèse – limite 1; (2) hypothèse – limite 2.

<sup>b</sup> L'évaluation du fond continu pour ces deux raies fait l'objet d'hypothèses en liaison avec l'hypothèse – limite 2.

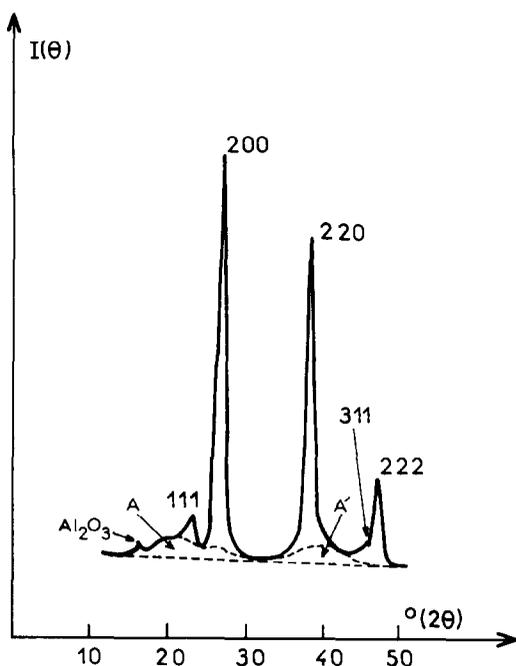


FIG. 2. Aspect général de la partie utile des diagrammes de diffraction enregistrés *in situ*. Les ondulations A et A' et le fond continu sont en tirets. Il n'a pas été tenu compte du diagramme à blanc.

sous les pics de Bragg (Tableau I) utilisés dans le calcul de  $B$  et de  $\rho$ . La raie (111) de faible intensité est affectée, de manière d'autant plus importante que  $z$  est plus grand, par la bosse notée A d'intensité  $I_A$  observable sur tous les diagrammes. La raie (111) ne sera donc pas introduite dans les calculs étant donné la faible précision relative de sa détermination.

L'intensité de la raie (200) a fait l'objet de deux estimations. La première (hypothèse 1) suppose un fond continu plat sous ce pic et conduit à majorer l'intensité du pic (200) par une valeur notée  $I_{(1)}(200)$ . La seconde (hypothèse 2) tient compte d'une ondulation faible d'estimation délicate, mais détectable sous ce pic. Elle serait due à une surstructure en relation avec les ondulations observées sur chaque diagramme et plus particulièrement avec la bosse A. Si l'hypothèse 2 fournit donc une mesure  $I_{(2)}(200)$  plus proche de la

réalité, l'hypothèse 1 donne une indication de l'incertitude maximale que l'on peut attendre sur le paramètre  $\rho$ .

La raie (220) a fait l'objet d'une estimation probablement moins précise. En effet, une bosse de surstructure A' d'intensité  $I_{A'}$  est détectable au pied de cette raie, mais son profil a dû faire l'objet d'une hypothèse établie en corrélation avec le profil observé de la bosse A, en tenant compte de la fonction d'élargissement angulaire propre à l'appareillage D2 utilisé (13). Si la variation relative de cette bosse peut être déterminée avec précision, la valeur de  $I_{A'}$  par contre est affectée d'une incertitude absolue importante.

La mesure de l'intensité de la raie (222) nécessite également une attention particulière. En effet, les raies (222) et (311) se chevauchent partiellement et sont légèrement perturbées par un bruit de fond variable en fonction de  $z$ . Par une analyse graphique du profil effectif des raies de diffraction et en utilisant les valeurs des largeurs à mi-hauteur prévues d'après la fonction de l'élargissement angulaire qui est connue, nous avons pu obtenir une valeur de l'intensité de la raie (222) seule.

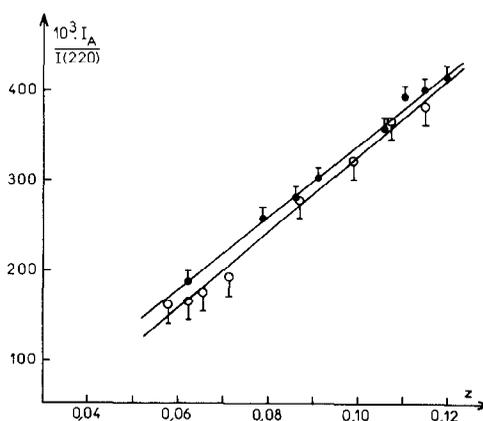


FIG. 3. Variation du rapport  $I_A/I(220)$  aux deux températures d'expérience 985 et 1075°C. Le segment vertical attaché à chaque point figure la moitié de l'intervalle de confiance statistique avec lequel la droite de corrélation permet la détermination de l'ordonnée de ce point.

Le Tableau I rassemble les mesures relatives aux diagrammes 1 à 16 ainsi qu'au diagramme 0. La Fig. 3 montre l'évolution linéaire du rapport  $I_A/I(220)$  pour chaque isotherme en fonction de  $z$ .

### 3.4. Facteur d'atténuation $B(z, \Theta)$

A partir de chacune des deux estimations  $I_{(1)}(200)$  et  $I_{(2)}(200)$  et de la valeur estimée de  $I(222)$ , les facteurs correspondants  $B_{(1)}^{\text{obs}}$  et  $B_{(2)}^{\text{obs}}$  ont été calculés. Ils sont donnés dans le Tableau II.

En première approximation des corrélations linéaires ont été calculées par la méthode des moindres carrés pour chaque estimation et pour les deux températures d'expérience. Pour l'estimation 1, il vient:<sup>2</sup>

$$B_{(1)}(1075, z) = 10,51z + 2,332 \quad \text{avec} \\ r = 0,9831 \text{ et } \pm \Delta B = 0,113 \text{ \AA}^2, \quad (4)$$

$$B_{(1)}(985, z) = 10,99z + 2,086 \quad \text{avec} \\ r = 0,9798 \text{ et } \pm \Delta B = 0,118 \text{ \AA}^2. \quad (5)$$

Pour l'estimation 2 (cf. Fig. 4), il vient:

$$B_{(2)}(1075, z) = 4,279z + 2,680 \quad \text{avec} \\ r = 0,8960 \text{ et } \pm \Delta B = 0,123 \text{ \AA}^2, \quad (6)$$

$$B_{(2)}(985, z) = 4,091z + 2,505 \quad \text{avec} \\ r = 0,8613 \text{ et } \pm \Delta B = 0,127 \text{ \AA}^2. \quad (7)$$

Nous n'avons considéré qu'une loi de variation moyenne, ce qui n'exclut pas des variations secondaires en relation avec les variétés  $W_1$ ,  $W_2$  et  $W_3$ , mais leur justification statistique et physique apparaît sujette à caution.

Nous avons admis que les valeurs expérimentales  $B_{(2)}^{\text{obs}}$  sont connues avec une incertitude absolue de  $\pm 0,15 \text{ \AA}^2$ . L'aligne-

<sup>2</sup> Les équations (4) à (7) ont déjà été données (17) avec des coefficients numériques un peu différents, les évaluations des intensités et de la longueur d'onde  $\lambda$  ayant été reprises et améliorées. Nous désignons par  $r$  le coefficient de corrélation linéaire et par  $\pm \Delta B$  l'intervalle de confiance statistique défini à l'aide de la variable de Student-Fisher, au seuil de probabilité usuel de 0,05.

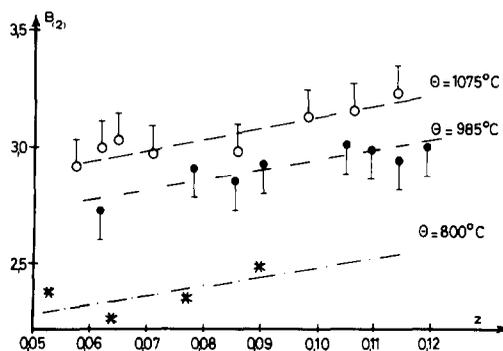


FIG. 4. Variation du facteur  $B$  avec  $z$  aux deux températures d'expérience (hypothèse 2) et à  $800^\circ\text{C}$  d'après (6). Le segment vertical attaché à chaque point à la même signification que sur la Fig. 3.

ment des points particulièrement pour  $B_{(2)}^{\text{obs}}(z)$  est médiocre comme en témoigne une valeur de  $r$  inférieure à 0,9. L'accroissement de la dispersion lorsqu'on passe de  $B_{(1)}(z)$  à  $B_{(2)}(z)$  est dû à l'imprécision inévitable dans l'estimation des ondulations du fond continu. On remarque enfin que les valeurs de  $B_{(1)}^{\text{obs}}$ —qui n'ont pas de signification précise—majorent les valeurs de  $B_{(2)}^{\text{obs}}$  et ceci d'autant plus que  $z$  est plus grand.

### 3.5. Valeurs du rapport $\rho$

Les valeurs  $\rho_{(1)}$  et  $\rho_{(2)}$  issues des deux estimations précédentes sont rassemblées dans le Tableau II. Les valeurs  $\rho_{(1)}$  n'ont pas non plus de signification physique. Elles permettent néanmoins de donner un ordre de grandeur de la limite supérieure que peut prendre le rapport  $\rho$ , compte-tenu de l'incertitude due au tracé du fond continu. Ainsi, pour les grandes valeurs de  $z$ ,  $\rho_{(1)}$  est inférieur à 3. Pour les petites valeurs de  $z$ ,  $\rho_{(1)}$  et  $\rho_{(2)}$  sont voisins.

Nous avons calculé les valeurs moyennes suivantes: pour l'isotherme à  $\Theta = 1075^\circ\text{C}$ ,  $\bar{\rho}_{(2)} = 2,40$  et pour l'isotherme à  $\Theta = 985^\circ\text{C}$ ,  $\bar{\rho}_{(2)} = 2,39$  avec des intervalles de confiance statistiques  $\pm \Delta \bar{\rho}_{(2)}$  respectivement égaux à 0,06 et 0,03. Globalement, nous considérons

TABLEAU II  
VALEURS DE  $B$  ET DE  $\rho$  SUIVANT LES DEUX HYPOTHÈSES - LIMITES 1 ET 2 DE TRACÉ DU FOND CONTINU

N°	$\theta$ (°C)		$B_{(1)}^{obs\ a}$	$\rho_{(1)}^a$	$B_{(2)}^{obs\ b}$	$\rho_{(2)}^b$
	$z$	A l'équilibre				
3	0,0580	1075	2,928	2,33	2,908	2,30
4	0,0624		3,014	2,36	2,984	2,33
1	0,0655		3,062	2,38	3,019	2,39
2	0,0714		3,083	2,44	2,955	2,36
5	0,0867		3,157	2,77	2,962	2,53
6	0,0988		3,355	2,66	3,115	2,44
7	0,1071		3,453	2,78	3,145	2,49
8	0,1149		3,590	2,74	3,200	2,38
16	0,0622	985	2,725	2,48	2,704	2,45
15	0,0786		2,998	2,52	2,890	2,41
14	0,0861		2,998	2,58	2,831	2,41
13	0,0907		3,128	2,54	2,905	2,34
12	0,1056		3,304	2,66	2,996	2,41
11	0,1102		3,273	2,66	2,962	2,35
10	0,1148		3,297	2,79	2,913	2,39
9	0,1197		3,400	2,76	2,979	2,37
0	0,0909	Température Avant de trempe trempe	1,10	2,35	0,84	2,18
		1060°C				

<sup>a</sup> Valeurs fictives.

<sup>b</sup> La valeur observée et non la valeur lissée de  $B_{(i)}$  ( $i = 1$  ou  $2$ ) en  $\text{Å}^2$  a été retenue pour la détermination de la valeur  $\rho_{(i)}$  correspondante.

par la suite une valeur moyenne  $\bar{\rho}_{(2)} = 2,4$ . Les incertitudes expérimentales et d'exploitation des diagrammes sont diverses. L'origine de l'échelle des angles et la valeur de la longueur d'onde, donc de la position angulaire des pics de Bragg, comptent parmi les sources d'erreur systématique. A cette catégorie appartiennent aussi les hypothèses faites lors de l'évaluation du fond continu. Il intervient aussi des incertitudes qui sont sources d'erreurs aléatoires, notamment sur la statistique de comptage et sur la détermination des intensités par planimétrie. Si l'on cumule ces incertitudes, on est amené à associer à chaque valeur  $\rho_{(2)}$  une incertitude absolue maximale  $\pm \Delta\rho_{(2)} \approx 0,4$ , ce qui amène à borner l'intervalle d'incertitude sur  $\rho_{(2)}$  de

telle sorte que:

$$2,0 < \rho_{(2)} < 2,8. \quad (8)$$

La limite supérieure ainsi déduite est en accord avec la plus grande valeur  $\rho_{(1)} = 2,79$  que nous savons être erronée par excès. En outre, la valeur  $\rho_{(2)} = 2,18$  issue des mesures portant sur l'échantillon trempé 0 est aussi en accord avec les résultats *in situ*.

Ce résultat est à rapprocher d'une première indication obtenue à l'issue d'une série de 18 mesures exploratoires effectuées dans des conditions analogues (13) et couvrant un domaine de température allant de 950 à 1250°C pour une composition  $z$  variant de 0,08 à 0,12. Deux échantillons ont été successivement utilisés pour produire deux

séries de diagrammes. Des raies parasites de l'alumine sont présentes sur les diagrammes avec une intensité constante dans chacune des deux séries, mais différente d'une série à l'autre. L'exploitation de ces mesures a fourni une valeur moyenne non corrigée, de faible dispersion, pour les deux séries de valeurs de  $\rho$  correspondantes en fonction du taux évalué d'intensité parasite. L'extrapolation pour un taux nul conduit à une valeur de  $\rho$  voisine de 2.

#### 4. Discussion

##### 4.1. Discussion du facteur d'atténuation $B(\Theta, z)$

La présence de défauts structuraux dans le réseau de type NaCl de la wüstite induit des déplacements statiques affectant les atomes plus proches voisins de ces défauts. Si leur répartition était rigoureusement périodique, on observerait des raies de surstructure. Dans le cas présent où l'ordre à longue distance des défauts n'est que très partiellement réalisé, on observe des bosses du fond continu traduisant à la fois l'ordre à courte et à longue distance. Il est logique de considérer que les déplacements statiques sont aléatoires sur une grande distance et donc que leur effet du point de vue de la diffraction des neutrons est comparable en première approximation à celui de l'agitation thermique. Dès lors, la superposition des déplacements d'origine thermique (indice Th) et d'origine statique (indice St) peut s'exprimer sous la forme approximative de la somme de deux fonctions d'une seule variable selon

$$B(\Theta, z) = B_{\text{Th}}(\Theta) + B_{\text{St}}(z) \quad (9)$$

(cf. Annexe 1). Nous supposons par cette écriture l'absence de corrélation entre déplacements statiques et vibrations. En outre, la définition de ces deux composantes de  $B(\Theta, z)$  suppose que tous les ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{O}^{\text{II}}$  ont des facteurs  $B_{\text{Th}}$  égaux, ce qui est sensiblement vérifié selon (6) au

moins dans le domaine de température exploré.

Les équations (6), (7) et (9) permettent d'écrire:

$$B_{\text{St}}(z) = p \cdot z \quad (10)$$

où la valeur moyenne de  $p$  est voisine de 4,2. De telles variations sensiblement linéaires du facteur d'atténuation  $B$  ont déjà été constatées par divers auteurs (6, 18, 19) pour la wüstite et par les auteurs (20) pour le monoxyde de vanadium non-stoechiométrique. Nous avons évalué récemment [cf. Tableau de (17)] les valeurs de  $B_{\text{Th}}$  et du coefficient  $p$  que l'on peut en déduire en vue de les comparer aux nôtres. Pour l'isotherme à  $\Theta = 800^\circ\text{C}^3$  selon (6) (cf. Fig. 4), nous calculons les valeurs  $B_{\text{Th}} = 2,14$  et  $p = 3,2$ . Si l'on considère donc les valeurs  $B(800,0) = 2,14$ ,  $B(985,0) = 2,51$  et  $B(1075,0) = 2,68$  obtenues par extrapolation pour  $z = 0$ , on constate une excellente corrélation linéaire donnée sur la Fig. 5. Il est alors possible de calculer une loi approchée de variation linéaire du facteur  $B_{\text{Th}}(\Theta)$ :

$$B_{\text{Th}}(\Theta) = B(\Theta, 0) = 1,981 \times 10^{-3} \Theta + 0,552 \quad (11)$$

avec  $r = 0,9998$  et  $\pm \Delta B_{\text{Th}} = 0,031 \text{ \AA}^2$ .

L'équation (11) est essentiellement significative dans un domaine de température où les effets de vibrations thermiques des ions  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{O}^{\text{II}}$  peuvent être confondus. Nous pouvons toutefois obtenir, par extrapolation de cette équation, un ordre de grandeur significatif de la contribution thermique à  $25^\circ\text{C}$  soit  $B_{\text{Th}}(25) = 0,60 \text{ \AA}^2$ . Or le diagramme 0 enregistré à  $25^\circ\text{C}$  à partir d'un échantillon trempé conduit d'après le tableau II à la valeur globale  $B_{(2)}^{\text{obs}} = 0,84 \text{ \AA}^2$ . Pour la composition avant trempe  $z = 0,091$ ,

<sup>3</sup> Ces résultats expérimentaux *in situ* appartiennent au domaine de  $W'$ . La cohérence observable sur la Fig. 6 entre des valeurs extrapolées et caractéristiques d'une wüstite stoechiométrique fictive, semblerait indiquer que l'origine  $\alpha$  ou  $\gamma$  du fer donnant une telle wüstite n'intervient pas.

la contribution statique calculée d'après la loi (10) vaut environ  $0,38 \text{ \AA}^2$  à  $25^\circ\text{C}$ . La différence  $0,84 - 0,38 = 0,46 \text{ \AA}^2$  permet d'évaluer ce qui résulte seulement des vibrations thermiques pour cet échantillon à  $25^\circ\text{C}$ . Etant donné l'incertitude absolue estimée de  $\pm 0,15 \text{ \AA}^2$  sur la valeur globale observée de  $B$  et les approximations qui sous-tendent l'équation (11), on constate un accord médiocre mais acceptable entre la valeur prévue  $B_{\text{Th}}(25) = 0,60 \text{ \AA}^2$  d'après (11) et la valeur  $B_{\text{Th}} = 0,46 \pm 0,15 \text{ \AA}^2$  déduite de la valeur  $B_{(2)}^{\text{obs}}$  pour l'échantillon 0 et de la loi (10) dont la pente  $p = 4,2$  a été déterminée par les expériences *in situ*. Remarquons enfin que les valeurs de  $B_{\text{Th}}(25)$  déjà calculées (17) d'après les résultats (18) et (19) sont respectivement égales à  $0,60$  et  $0,36 \text{ \AA}^2$ , ce qui encadre nos précédentes valeurs de  $0,60$  et  $0,46 \text{ \AA}^2$ .

Ceci souligne l'importance relative de la contribution statique  $B_{\text{St}}(z)$ . A  $25^\circ\text{C}$ , les déplacements atomiques moyens que l'on peut déterminer à partir de  $B_{\text{St}}(z)$  et de  $B_{\text{Th}}(\theta)$  ont pour valeurs quadratiques moyennes (cf. Annexe 1)  $\Delta X_{\text{St}} \sim 0,12 \text{ \AA}$  et  $\Delta X_{\text{Th}} \sim 0,14 \text{ \AA}$  respectivement. A haute température, le terme  $\Delta X_{\text{Th}}$  devient prépondérant, mais la contribution statique reste relativement importante, d'où l'intérêt de la séparation du facteur  $B^{\text{obs}}$  en deux contributions indépendantes en première approximation. L'évaluation de  $B_{\text{St}}$  offre une mesure de l'effet de déformation du réseau de la wüstite par les amas ( $m/n$ ) qui sont répartis de manière non strictement périodique.

L'augmentation de leur taux dans une matrice FeO idéale est observable par la variation linéaire de  $B_{\text{St}}(z)$  (cf. l'annexe 1 qui précise cette variation) et par la variation linéaire des bosses d'intensités  $I_A$  et  $I_{A'}$  qui incluent à la fois l'ordre local des lacunes et des ions interstitiels et la déformation élastique induite par la présence de ces groupements ( $m/n$ ). En outre la cohérence de nos résultats semble exclure l'influence sur eux

du grossissement du grain par suite du séjour prolongé de l'échantillon à haute température.

#### 4.2. Ordre à courte distance

La Fig. 6 rassemble nos valeurs dans l'hypothèse 2 et celles qui sont issues de divers travaux antérieurs (6, 9, 10, 18, 19).

La valeur  $\rho = (z+t)/t = 2,4 \pm 0,4$  dans le domaine de  $W$  est en accord avec les résultats trouvés antérieurement (18), puis (19). Par contre, elle est en désaccord avec les résultats expérimentaux des auteurs (6) qui suggèrent une évolution du rapport  $\rho$  de 3 à 4 à température croissante et à composition  $z$  décroissante.

Nos résultats excluent les amas de type 1 et 2 (Fig. 1), obtenus à partir d'amas (4/1) partageant une lacune et tels que  $\rho = (1+3n)/n$  (17), i.e., tels que  $3 < \rho \leq 3,5$ . C'est le cas des amas (10/3) selon (8) et (13/4) selon (9). En revanche, d'autres amas procédant du même mode de formation que celui des types 1 et 2 sont compatibles avec notre valeur de  $\rho$ . Il en est ainsi de l'amas (16/6) selon (12) ou de l'amas (40/14) correspondant à une maille  $2X$  (Fig. 7).

Les amas (6/2) et (8/3) de type 3 appartenant à la première famille 3a (Fig. 1) ont été cités par les auteurs (10) comme particulièrement probables. Cette famille est telle que  $\rho = (2+2n)/n$  (17), i.e., telle que  $2 < \rho \leq 3$ . Nos résultats seraient conformes à

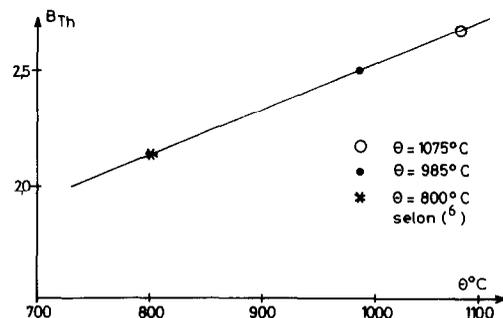


FIG. 5. Variation linéaire de  $B(\theta, 0) = B_{\text{Th}}(\theta)$  pour la wüstite stoechiométrique, d'après nos résultats auxquels sont adjoints les résultats (6).

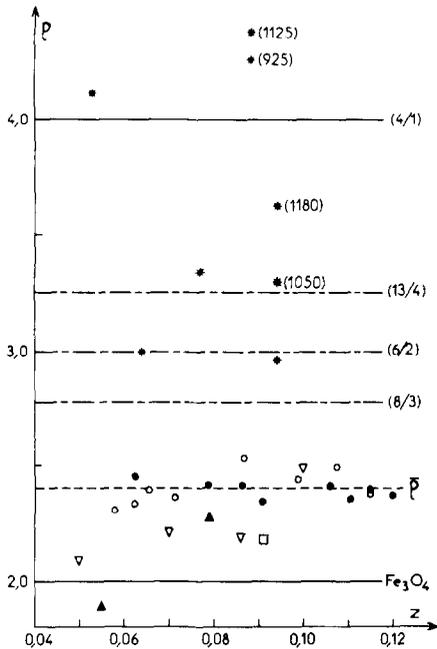


FIG. 6. Valeurs expérimentales de  $\rho$  à l'équilibre à 985°C (●) et à 1075°C (○). La valeur moyenne  $\bar{\rho} = 2,40$  est indiquée en trait pointillé. Le symbole \* est relatif aux valeurs à l'équilibre selon (6) à  $\theta$  ou à 800°C selon qu'il est suivi ou non de l'indication ( $\theta$ ). Le symbole □ est relatif à l'échantillon 0. Les symboles ▲ et ▼ sont relatifs aux résultats après trempe selon (18, 19) respectivement. Quelques valeurs remarquables selon (9, 10) sont indiquées par un trait horizontal.

cette configuration. D'autres configurations appartenant aux deux autres familles 3b et 3c définies sur la Fig. 1 doivent être envisagées, en particulier l'amas (9/4) tel que  $\rho = 2,25$ . Par contre, les amas tels que (13/8) de type 3c ne peuvent être retenus.

Des amas de type 1 développés à l'infini conduiraient à la structure périodique dans laquelle le rapport  $\rho$  est égal à 2. En effet, dans le réseau spinelle inverse infini de la magnétite, un site tétraédrique occupé par un ion  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est associé en moyenne à deux lacunes. La taille moyenne de domaines de magnétite expliquerait l'élargissement des raies de surstructure A et A' observées.

Quoi qu'il en soit, une interprétation de l'existence de 3 variétés de wüstite  $W_1$ ,  $W_2$  et  $W_3$  en terme d'ordre à courte distance

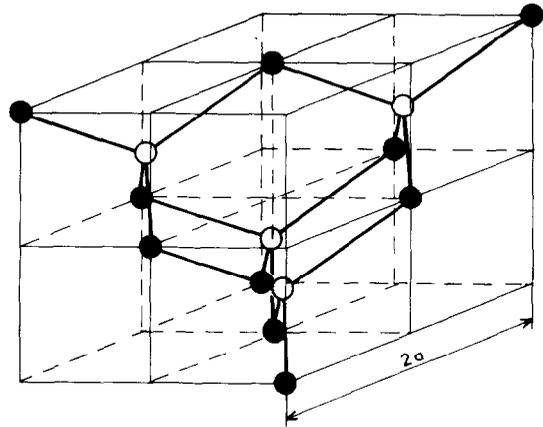


FIG. 7. Amas (40/14) de type 1 tel que  $\rho = 2,86$ . La représentation dans la maille  $2 \times$  correspondante a été simplifiée. Seules les positions des ions interstitiels sont données. Les jonctions en trait gras indiquent la mise en commun d'une lacune entre deux ions. Les symboles ● et ○ représentent respectivement des ions de cote 0,  $\frac{1}{2}$  ou 1 et des ions de cote  $\frac{1}{4}$  ou  $\frac{3}{4}$ .

semble devoir être écartée, surtout si l'on considère la petitesse de l'intervalle de confiance sur la moyenne arithmétique des valeurs de  $\rho_{(2)}$  à 985 et à 1075°C (cf. 3.5).

#### 4.3. Ordre à longue distance

Il est montré dans l'annexe 2 que l'ordre à longue distance dans la wüstite est distinct de la structure spinelle inverse de la magnétite, ce qui ne fait que confirmer certaines des observations antérieures (8, 9, 12, 21-24). L'existence de petits îlots préfigurant la magnétite n'en est pas pour autant exclue. Ainsi, sur la Fig. 7, est représenté l'amas (40/14) de type 1, tel que  $\rho = 2,86$ . Cette valeur n'est pas trop éloignée de la limite supérieure du domaine de valeurs probables de  $\rho$  (cf. 3.5). La taille d'un tel îlot est celle d'une maille  $2X$ . La distance de répétition minimale, c'est-à-dire ne donnant pas la structure spinelle inverse, vaut  $2,5a$ , ce qui est compatible avec les valeurs annoncées antérieurement, en particulier avec la valeur de 2,6 à 2,7 selon (8). Cet amas reste cependant peu vraisemblable si l'on se réfère aux considérations théoriques des auteurs (10).

Si l'on suppose les amas ( $m/n$ ) régulièrement répartis dans le cristal, l'ordre à longue distance des amas est relié à l'ordre à courte distance, c'est-à-dire à la nature de ces amas. En effet, pour une composition donnée par  $z$ , le nombre d'amas par unité de volume vaut

$$4z/(m-n)a^3,$$

une maille de volume  $a^3$  contenant 4 unités formulaires FeO. Si la distance de répétition moyenne entre deux amas vaut  $ka$ , il vient l'équation

$$\frac{1}{(ka)^3} = \frac{4z}{(m-n)a^3}$$

d'où

$$k^3 = \frac{m-n}{4z}. \quad (12)$$

La relation (12) traduit le fait que  $k$  et  $(m-n)$  ne peuvent être simultanément constants lorsque  $z$  varie. Or nos résultats, ainsi que d'autres plus anciens (8, 9), suggèrent pour  $k$  une valeur sensiblement constante, dans l'hypothèse où les bosses  $A$  et  $A'$  résultent uniquement de l'ordre à longue distance partiellement établi. Les auteurs (21) concluent d'ailleurs à une évolution de la taille des amas en fonction de  $z$ .

Les auteurs (8) en revanche proposent une autre interprétation qui découle de leurs observations expérimentales. Les amas ( $m/n$ ) seraient distribués en zones avec un ordre local entre amas à haute température. S'il en est ainsi, la relation (12) n'est plus valable. En supposant l'existence de zones de tailles identiques, le nombre d'amas par unité de volume dépend de l'extension et du nombre de ces zones:  $k$  peut alors rester constant lorsque  $z$  varie sans que soit modifiée la nature des amas. La variation linéaire des intensités des bosses  $A$  et  $A'$ , dont le profil reste sensiblement constant, traduirait alors la variation du nombre de zones dans le cristal et peut-être, dans une certaine mesure, la variation du nombre d'amas par zone.

## Annexe 1

Soit  $F$  le facteur de structure moyen. Son expression générale est:

$$F = \sum_m \bar{b}_m \cdot \exp(i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m) \cdot \exp(-W_m^{\text{Th}}) \cdot \exp(-W_m^{\text{St}}),$$

$$|\Delta \mathbf{k}| = |\mathbf{k}_0 - \mathbf{k}| = (4\pi \cdot \sin \theta) / \lambda.$$

$\mathbf{k}$  est le vecteur d'onde;  $\bar{b}_m$  est la longueur de diffusion moyenne au point  $m$  repéré par le vecteur  $\mathbf{x}_m$  de la maille moyenne;  $W_m$  désigne, suivant son indice supérieur Th ou St, respectivement le terme décrivant l'influence de l'agitation thermique et celui qui décrit l'influence des déplacements d'origine "statique", pour l'atome  $m$  soit:

$$W_m = (8\pi^2) / 3 \cdot \langle \Delta R^2 \rangle_m \cdot (\sin \theta / \lambda)^2.$$

$\langle \Delta R_{\text{St}}^2 \rangle_m$  dépend de la nature de l'amas et de l'extension des déformations induites.

En fait, il a été établi antérieurement que la wüstite est constituée de zones stoechiométriques non déformées et de zones déformées par la présence des amas. Nous considérons donc que le facteur de structure peut être décrit comme étant la moyenne pondérée entre celui des zones non déformées et celui des zones déformées auxquelles on attribue un taux volumique  $K \cdot z$  où la constante  $K$  est reliée à la fois à la nature des amas ( $m/n$ ) et à l'extension des déformations induites autour de ces amas.

$$\langle F \rangle = (1 - K \cdot z) \sum_m \bar{b}_m \cdot \exp(i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m) \cdot \exp(-W_m^{\text{Th}}) + K \cdot z \cdot \sum_m \bar{b}_m \cdot \exp(i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m) \cdot \exp(-W_m^{\text{Th}} - W_m^{\text{St}}).$$

D'où en utilisant l'approximation classique:  $\exp(-K \cdot z \cdot W_m^{\text{St}}) \approx 1 - K \cdot z \cdot W_m^{\text{St}} \dots$

$$\langle F \rangle = \sum_m \bar{b}_m \exp(i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m) \cdot \exp(-W_m^{\text{Th}}) \cdot \exp(-B_m^{\text{St}} \cdot (\sin \theta / \lambda)^2)$$

avec:  $B_m^{\text{St}} = (8\pi^2) / 3 \cdot \langle \Delta R_{\text{St}}^2 \rangle_m \cdot K \cdot z$ . En première approximation  $B_m^{\text{St}}$  varie linéairement avec  $z$  selon notre hypothèse.

Il est possible de définir un facteur d'atténuation statique global en écrivant:

$$\langle F \rangle = \exp(-B_{Th} \cdot (\sin \theta / \lambda)^2) \exp(-B_{St}(z) \cdot (\sin \theta / \lambda)^2) \cdot \sum_m \bar{b}_m \exp(i\Delta \mathbf{k} \cdot \mathbf{x}_m)$$

avec  $B_{St}(z) = (8\pi^2/3) \cdot \langle \Delta R_{St}^2 \rangle \cdot K \cdot z$ .

La grandeur précédemment utilisée  $\Delta X_{St}$  caractérise en fait la moyenne pondérée sur tout le réseau des déformations définies localement par

$$\langle \Delta R_{St}^2 \rangle \text{ selon } \Delta X_{St} = [K \cdot z \cdot \langle \Delta R_{St}^2 \rangle]^{1/2}.$$

## Annexe 2

<i>hkl</i>	<i>I(hkl)</i> ( <i>B</i> = 0 Å <sup>2</sup> )	<i>S/S'</i>	<i>I<sub>A</sub>/I<sub>A'</sub></i> Echantillon 0	<i>I(hkl)</i> ( <i>B</i> = 3 Å <sup>2</sup> )	<i>S/S'</i>	<i>I<sub>A</sub>/I<sub>A'</sub></i> Echantillons 1 à 16
220	51	0,68	1,7 ± 0,6	43	1,03	1,7 ± 0,4
311	206			163		
222	4			3		
400	134			95		
422	27	0,68	1,7 ± 0,6	16	1,03	1,7 ± 0,4
33-511	89			500		
440	266			135		
531	3			1		

Les intensités  $I(hkl)$  des raies de diffraction de neutrons de la magnétite ont été calculées pour deux valeurs extrêmes 0 et 3 Å<sup>2</sup> de  $B$ . Il en résulte les intensités globales  $S$  et  $S'$  de raies voisines regroupées ( $a\text{Fe}_3\text{O}_4 = 8,40$  Å) qui correspondent par leur position respectivement aux bosses d'intensités  $I_A$  et  $I_{A'}$  (cf. 3.3.). La comparaison des rapports  $S/S' = 0,68$  ou 1,03 pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $I_A/I_{A'} = 1,7$  pour  $W$  exclut une surstructure spinelle inverse dans cette dernière.

## Remerciements

A Madame Carmen Berthet qui a assuré l'encadrement des expériences à l'I.L.L. Sa compétence et son dynamisme ont permis le succès de cette étude. Qu'elle veuille bien trouver ici l'expression de notre reconnaissance et de notre amitié!

La valeur expérimentale du coefficient  $p = 8\pi^2/3 \cdot \langle \Delta R_{St}^2 \rangle$ .  $K$  de l'équation (10) dépend de l'exactitude avec laquelle la séparation des intensités diffractée et diffusée a été réalisée.

On peut enfin montrer par un calcul numérique simple que l'introduction d'un facteur  $B_{Fe}$  grossièrement évalué pour les ions  $\text{Fe}^{III}$  en sites tétraédriques a une influence négligeable sur le facteur global  $B$ , donc sur  $p$ .

A Monsieur le Directeur de l'I.L.L. B. Jacrot qui a mis à notre disposition les moyens matériels qui nous manquaient et qui nous a toujours encouragé dans ce travail.

Aux Administrateurs et aux Techniciens de l'I.L.L. auprès desquels nous avons trouvé constamment les nombreux appuis indispensables au cours de ce travail.

Au Professeur B.E.F. Fender pour les discussions fructueuses que nous avons eues avec lui à Paris et à Oxford.

## Bibliographie

1. P. VALLET ET P. M. RACCAH, *Rev. Mém. Sci. Mét.* **62**, 1 (1965).
2. J. R. GAVARRI, D. WEIGEL, ET C. CAREL, *Mater. Res. Bull.* **11**, 917 (1976).
3. P. VALLET, *C.R. Acad. Sci. Sér. C* **280**, 239 (1975); **281**, 291 (1975).
4. P. VALLET ET C. CAREL, Etude thermodynamique de la wüstite solide (à paraître prochainement).

5. B. E. F. FENDER ET F. D. RILEY, *J. Phys. Chem. Solids* **50**, 793 (1969).
6. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET R. I. TAYLOR, *J. Phys. C* **4**, 2160 (1971).
7. J. B. GOODENOUGH, "Les Oxydes des Métaux de Transition", p. 166, Gauthier-Villars, Paris (1973).
8. B. ANDERSSON ET J. O. SLETNES, *Acta Crystallogr. Sect. A* **33**, 268 (1977).
9. F. KOCH ET J. B. COHEN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 275 (1969).
10. C. R. A. CATLOW ET B. E. F. FENDER, *J. Phys. C* **8**, 3267 (1975); les mêmes et D. G. MUXWORTHY, *Supplément au J. Phys.* **12**, C7-67 (1977).
11. C. CAREL ET J. Y. BOUDONNET, *Mém. Sci. Rev. Mét.* (n° 3), 179 (1973).
12. TCHIONG TKI KONG, A. D. ROMANOV, YA. L. SHAYOVITCH, ET R. A. ZVINTCHUK, *Vestn. Leningr. Univ. Fiz. Khim.* **4**, 144 (1973).
13. Institut Max Von Laue-Paul Langevin, Avenue des Martyrs, 156 X, Centre de Tri, 38042 Grenoble-Cedex, France. Expérience 05-01-015 sur goniomètre D2, campagnes expérimentales de Juin-Juillet 1975 et de Mars-Avril 1976. Neutron Beam Facilities at the H.F.R., book available for users, 19 (1974 et 1975).
14. C. CAREL, L. HUBERT, G. GOBERT, P. TARDIF, ET L. CHANCEL, *Appl. Opt.* **16** (n° 5), 1275 (1977).
15. C. CAREL, Thèse Série B n° 27, n° d'ordre 58, Rennes (1966).
16. B. T. M. WILLIS, "Chemical Applications of Thermal Neutron Scattering," Harwell Series, Oxford Univ. Press, London (1973).
17. J. R. GAVARRI, C. BERTHET, ET D. WEIGEL, *C.R. Acad. Sci. Sér. C* **284**, 335 (1977); les mêmes et C. CAREL, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **285**, 237 (1977).
18. W. L. ROTH, *Acta Crystallogr.* **13**, 140 (1960).
19. J. SMUTS, *J. Iron Steel Inst.* **203** (n° 1), 237 (1966).
20. M. MORINAGA ET J. B. COHEN, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 387 (1976).
21. M. HAYAKAWA, M. MORINAGA, ET J. B. COHEN, "Defects and Transports in Oxides," M. S. Seltzer et R. I. Jaffe), Battelle Institute Materials Science Colloquium (1973), p. 177, Plenum, New York (1974).
22. R. COLLONGUES, Thèse A, n° 2934, n° d'ordre 5805, Paris (1954).
23. J. MANENC, *J. Phys. Radium* **24**, 447 (1963).
24. C. CAREL, D. WEIGEL, ET P. VALLET, *C.R. Acad. Sci.* **258**, 6126 (1964).