

Preparation et étude d'un oxyphosphate de fer à valence mixte $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_8\text{O}_8$

G. VENTURINI, A. COURTOIS,* J. STEINMETZ, R. GERARDIN,
ET C. GLEITZER

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS No. 158,
Service de Chimie Minérale et *Laboratoire de Minéralogie et
Cristallographie; Equipe de Recherche Associée au CNRS No. 162, B.P.
239, 54506, Vandoeuvre les Nancy Cedex, France*

Received April 18, 1983; in revised form September 21, 1983

Ce composé est préparé par synthèse en tube scellé à 900°C à partir de divers constituants du système Fe-P-O, ou par réduction ménagée de mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FePO}_4$, et cristallisé par recuit en présence d'une trace de FeCl_2 . La structure cristalline est décrite dans une maille orthorhombique de paramètres $a = 5,949(1)$; $b = 3,0648(6)$; $c = 25,694(2)$ Å; groupe spatial *Bmmm* avec $Z = 2$. Elle a été déterminée par l'emploi conjugué des méthodes directes et des synthèses de Fourier et affinée jusqu'à $R = 0,033$. Elle peut être décrite comme un empilement le long de l'axe *c* de blocs de composition FeO alternant avec des blocs Fe_3PO_6 . Les blocs FeO ont, en première approximation, un arrangement du type NaCl; dans les blocs Fe_3PO_6 , des tétraèdres FeO_4 et PO_4 s'agencent en files parallèles à l'axe *b*. L'examen des distances Fe-O montre que ce fer tétraédrique est divalent. Une étude par microdiffraction électronique montre l'existence d'une surstructure (maille $a' = 2a$, $b' = 2b$, $c' = c$) qu'il est impossible de préciser par diffraction des rayons X. En effet, les réflexions de surstructure sont trop faibles pour être mesurées sur le diffractomètre automatique. Ce composé est antiferromagnétique avec $T_N = 217$ K, ce qui résulte de l'influence prépondérante des blocs FeO, avec, à basse température, l'indice d'un comportement plus complexe. Au-dessus de la température ambiante il ne se dismute pas, contrairement à la wüstite. La spectroscopie Mössbauer montre qu'une délocalisation électronique s'instaure au dessus de 100°C, confirmant ainsi que les trous électroniques sont localisés dans les blocs FeO.

This compound is prepared in sealed tubes at 900°C, from different components of the Fe-P-O system, or through careful reduction of $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FePO}_4$ mixtures, and crystallized by annealing with a trace of FeCl_2 . The crystal structure is orthorhombic; $a = 5.949(1)$, $b = 3.0648(6)$, $c = 25.694(2)$ Å, space group *Bmmm*, $Z = 2$. The structure was determined through the combined use of direct methods and Fourier synthesis and refined to $R = 0.036$. It contains a stacking along the *c* axis, of blocks with the FeO composition alternating with Fe_3PO_6 blocks. The FeO blocks present, as a first approximation, a NaCl-type arrangement; in the Fe_3PO_6 blocks, FeO_4 and PO_4 tetrahedra form rows parallel to the *b* axis. The Fe-O distances show that this tetrahedral iron is divalent. An electron diffraction investigation indicates a supercell ($a' = 2a$, $b' = 2b$, $c' = c$) which was impossible to work out from X-ray diffraction, because the superstructure reflexions are too weak for measurement with the automatic diffractometer. This compound is antiferromagnetic with $T_N = 217$ K, a behavior coming from the preponderant influence of the FeO blocks, whereas, at low temperature there is some indication of a more complex pattern. Above room temperature, there is no disproportionation, a difference with wüstite. Mössbauer spectroscopy shows that an electron delocalization occurs above 100°C; this is a confirmation that the electron holes are localized in the FeO blocks.

I. Introduction

Les solutions solides dérivées de la wüstite Fe_{1-x}O ont été largement étudiées, pour des raisons à la fois scientifiques et techniques. Elles concernent en effet un état transitoire important dans la réduction des oxydes et minerais de fer, ce qui a stimulé un grand nombre de travaux sidérurgiques à coloration essentiellement thermodynamique. Mais d'un point de vue fondamental on sait que la wüstite se distingue par sa large non-stoechiométrie, qui entraîne une très grande complexité dans l'arrangement des défauts ponctuels. Les modalités de la substitution du fer par un autre élément, et les propriétés qui en découlent, présentent donc une grande variété qui a été analysée récemment par Gleitzer (1).

Le phosphore est a priori un mauvais candidat pour entrer dans le réseau de la wüstite, d'abord parce que sa taille est peu adaptée pour une substitution aléatoire, ensuite parce que son électronégativité tend plutôt à assurer la formation de phosphates de fer.

Effectivement l'étude de Hoffmann a montré que moins de 0,5% du fer est substituable par du phosphore à 1000°C, le problème expérimental devenant alors celui de la détection du phosphore dans le réseau de la wüstite (2). Cependant Trömel et Schwerdtfeger ont signalé, au cours de l'étude de scories de déphosphoration de la fonte, l'existence d'une phase voisine de la wüstite, sans donner sa composition exacte (le rapport Fe/P serait voisin de 9), ni son diagramme de diffraction des rayons X (3).

Dans le cadre d'une détermination du diagramme de phases du système Fe-P-O, nous avons donc cherché à isoler et à caractériser cette phase, après avoir récemment mis en évidence et étudié un certain nombre de nouveaux oxyphosphates de fer, notamment $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$. Ce dernier était alors le composé phosphaté le plus voisin de la wüstite bien que sa structure ne puisse pas

être considérée comme en dérivant, la plus grande partie des ions oxygène étant liée au phosphore (12).

Le deuxième objectif de ce travail est la caractérisation et l'étude de composés à valence mixte. De ce point de vue les oxyphosphates présentent l'intérêt d'une forte concentration des éléments de transition, situation favorable au transfert de charge et aux interactions magnétiques.

II. Préparation et Cristallisation

$\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_8\text{O}_8$ peut être préparé par deux voies différentes:

—Soit par réaction en tube scellé sous vide entre divers constituants du système Fe-P-O, par exemple $\text{FePO}_4 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ dans les proportions convenables à 900°C.

—Soit par réduction ménagée, par un mélange oxydo-réducteur $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ d'un mélange $\text{FePO}_4 + 4\text{Fe}_2\text{O}_3$. Dans ces conditions une température de 900°C est nécessaire, probablement pour des raisons cinétiques; mais pour éviter à cette température des pertes de phosphore il faut limiter le temps de réaction. Le domaine de stabilité de $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_8\text{O}_8$ dans la gamme des pressions d'oxygène est en cours d'étude (4).

La poudre obtenue est noire, non hydrolysable à l'air, soluble aisément dans l'acide chlorhydrique concentré, ce qui a permis de vérifier le degré d'oxydation du fer par analyse chimique. La poudre est dissoute dans l'acide chlorhydrique à l'abri de l'air, le dosage volumétrique selon la méthode classique au bichromate conduit aux résultats suivants:

pourcentage massique de fer:

69,5 (calculé: 69,27)

rapport molaire $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$:

7,95 (calculé: 8,0).

La préparation d'un monocristal a été conduite par recuit prolongé dans un tube de silice, sous vide, à 900°C en présence d'un trace de chlorure ferreux.

III. Structure Cristalline

Le monocristal étudié se présente sous la forme d'un petit parallélépipède ($2 \times 2 \times 5.10^{-2}$ mm).

1. Groupe Spatial et Paramètres Cristallins

La détermination du groupe spatial a été réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg (radiation $K\alpha$ du cobalt) sur un monocristal avec l'axe de rotation parallèle à l'allongement. Les groupes spatiaux à retenir sont de symétrie orthorhombique: $Bmmm$ (No. 65) et groupes non centrosymétriques correspondants avec: $a = 5,949(1) \text{ \AA}$; $b = 3,0648(6) \text{ \AA}$; $c = 25,694(2) \text{ \AA}$, et $Z = 2$. Les paramètres ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir de 25 réflexions mesurées en θ , $-\theta$ au début de l'enregistrement du réseau réciproque sur diffractomètre Nonius CAD 4F. $\rho_{\text{mes}} = 5,12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\rho_{\text{calc}} = 5,14 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

2. Détermination de la Structure Cristalline

394 réflexions indépendantes ont été mesurées sur le diffractomètre automatique avec les conditions suivantes: rayonnement $K\alpha$ du molybdène isolé par un monochromateur de graphite; balayage θ - θ ; angle de take-off $2,3^\circ$; domaine de Bragg $\theta = 1$ à 40° . Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de polarisation. L'absorption a été négligée ($\mu R < 0,33$).

La structure cristalline a été résolue à partir des 262 réflexions satisfaisant au critère statistique $I < 3\sigma(I)$ par l'emploi conjugué des méthodes directes (5) et de synthèses de Fourier. L'affinement par moindres carrés (6) des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et anisotropes conduit au facteur résiduel $R = 0,036$ (Tableau I). Mais, à ce stade, la structure présente les anomalies suivantes:

TABLEAU I
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS
D'AGITATION THERMIQUE EQUIVALENTS ($R = 0,036$)

Atome	Site	x	y	z	Beq (\AA^2)
FE(1)	2b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.58(9)
FE(2)	2a	0	0	0	0.50(8)
FE(3)	4i	0	0	0.3223(1)	0.47(6)
FE(4)	8q	0.2538(3)	$\frac{1}{2}$	0.4127(1)	0.49(4)
FEP	4j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.2987(2)	0.72(7)
O(1)	4h	0.2512(22)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.7 (3)
O(2)	4i	0	0	0.0783(6)	1.0 (3)
O(3)	4i	$\frac{1}{2}$	0	0.0830(6)	0.8 (3)
O(4)	8q	0.2412(32)	$\frac{1}{2}$	0.3315(5)	3.4 (4)
O(6)	4i	0	0	0.2379(6)	3.0 (5)

—le site FEP est occupé par un mélange équiatomique Fe-P et les atomes d'oxygène O(4) et O(6), voisins de ce site, présentent des agitations thermiques élevées (Tableau I) et très anisotropes (Tableau II).

—les atomes O(4) et O(6) disposés tétraédriquement autour de FEP en sont distants de 1,76 et 1,80 \AA , valeurs intermédiaires entre des distances Fe-O et Fe-P habituelles.

Pour résoudre ces ambiguïtés nous avons dédoublé suivant **a** le site O(4) en deux sites O(4) et O(5) et déplacé l'atome O(6) hors du miroir perpendiculaire à **b**. Les nouveaux sites O(4), O(5), et O(6) sont alors statistiquement occupés à moitié. L'affinement par moindres carrés des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique individuels et anisotropes, avec pondération $W = 1/\sigma^2(F_0)$, conduit au facteur résiduel $R = 0,033$ (Tableau III). Les ato-

TABLEAU II
DÉPLACEMENTS MOYENS DES ATOMES AUTOUR DE
LEUR POSITION D'ÉQUILIBRE

Atome	$\langle u \rangle // \mathbf{a}$ (\AA)	$\langle u \rangle // \mathbf{b}$ (\AA)	$\langle u \rangle // \mathbf{c}$ (\AA)
O(4)	0,33(2)	0,10(3)	0,10(3)
O(6)	0,11(3)	0,32(3)	0,06(5)

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS
D'AGITATION THERMIQUE ÉQUIVALENTS ($R = 0,033$)

Atome	Site	x	y	z	B_{eq} (Å^2)
FE(1)	2b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.63(5)
FE(2)	2a	0	0	0	0.57(5)
FE(3)	4i	0	0	0.3223(1)	0.56(4)
FE(4)	8q	0.2538(2)	$\frac{1}{2}$	0.4126(1)	0.56(3)
FEP	4j	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.2987(1)	0.79(5)
O(1)	4h	0.2525(11)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.7 (1)
O(2)	4i	0	0	0.0786(4)	1.2 (2)
O(3)	4i	$\frac{1}{2}$	0	0.0832(4)	0.9 (1)
O(4)	8q	0.1956(23)	$\frac{1}{2}$	0.3295(6)	1.1 (2)
O(5)	8q	0.2844(21)	$\frac{1}{2}$	0.3326(6)	1.0 (2)
O(6)	8n	0	0.0936(28)	0.2383(4)	0.6 (2)

mes d'oxygène O(4), O(5), et O(6) présentent maintenant des agitations thermiques analogues à celles des autres oxygènes et les distances FEP–oxygène se partagent en deux familles, l'une correspondant à des distances habituelles P–O, l'autre à des distances Fe(5)–O (Tableau IV).

L'occupation statistique des sites FEP, O(4), O(5), et O(6) n'est pas satisfaisante. Un cliché de cristal tournant posé pendant 24 hr laisse apparaître quelques réflexions faibles constituant des strates intermédiaires avec un paramètre $b' = 2b$. Nous avons réalisé un cliché de Weissenberg de la strate $k' = 1$ avec pose de 15 jours qui conduit à envisager une maille monoclinique avec $a' = 2a$, $b' = 2b$, $c' = c$, $\beta' = 90^\circ$, et $Z = 8$, le mode de réseau paraissant C. Une étude complémentaire par microdiffraction électronique confirme cette maille (Fig. 1a) et l'existence de la surstructure mais la présence de quelques réflexions supplémentaires (Fig. 1b) interdit le mode de réseau C.

Les réflexions de surstructure, extrêmement faibles par diffraction des rayons X, n'ont pas pu être mesurées sur le diffractomètre automatique et il nous a donc été impossible d'affiner la structure cristalline dans cette maille. On peut toutefois donner les explications suivantes concernant le doublement des paramètres a et b :

—Doublement du paramètre b par mise en ordre dans la direction [010] de Fe et P dans le site FEP: Fe et P sont situés dans le miroir conservé (m) mais le miroir intermédiaire n'existe plus (---) ce qui permet en outre de supprimer les images des "oxygènes statistiques" O(6) (Fig. 2a).

—Doublement du paramètre a imposé par l'alternance Fe–P suivant la direction [100] et là encore il y a suppression des images des "oxygènes statistiques" O(4) et O(5) (Fig. 2b).

Cette interprétation permet d'obtenir deux entourages différents pour Fe d'une part et P d'autre part.

L'étude dans la maille orthorhombique donne un effet de moyenne de la structure réelle. Toutefois la description orthorhombique constitue une excellente approximation car l'écart à la structure réelle ne porte que sur une très faible fraction du pouvoir diffusant.

Le Tableau V donne les valeurs des distances réticulaires et intensités observées sur un cliché réalisé sur chambre de Guinier

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES AUTOUR DES ATOMES
DE FER ET DE PHOSPHORE

Atomes	(Å)	Nombre de liaisons	$\langle d \rangle$ (Å)
Fe(1)–O(3)	2.138(9)	$\times 2$	2.14
O(1)	2.146(5)	$\times 4$	
Fe(2)–O(2)	2.020(9)	$\times 2$	2.09
O(1)	2.125(4)	$\times 4$	
Fe(3)–O(4)	1.931(1)	$\times 2$	2.18
O(6)	2.178(2)	$\times 1$	
O(5)	2.297(1)	$\times 2$	2.15 ou 2.16
O(3)	2.428(10)	$\times 1$	
Fe(4)–O(4)	2.064(1) } ou O(5) 2.171(1) }	$\times 1$	
O(2)	2.132(1)	$\times 2$	
O(3)	2.154(1)	$\times 2$	2.01
O(1)	2.245(1)	$\times 1$	
Fe(5)–O(4)	1.975(1)	$\times 2$	2.01
O(6)	2.052(1)	$\times 2$	
P –O(5)	1.551(1)	$\times 2$	1.56
O(6)	1.566(2)	$\times 2$	

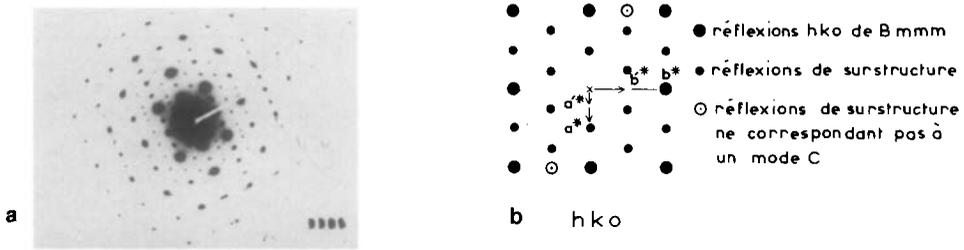


FIG. 1. (a,b) Strate $hk0$ par microdiffraction électronique.

($CuK\alpha$, monochromateur de quartz) et valeurs calculées (7) correspondantes.

IV. Description de la Structure

Dans cette structure, le sous-réseau des atomes d'oxygène est, en première approximation, de type cubique à faces centrées comme dans la wüstite $Fe_{1-x}O$, les atomes de fer et de phosphore étant répartis dans les interstices octaédriques et tétraédriques.

L'arrangement observé peut être décrit

comme un empilement de blocs le long de la direction c : des blocs de composition FeO , constitués de trois couches planes d'atomes ($Fe + O$), alternent avec des blocs de composition Fe_3PO_6 . Ces derniers blocs sont formés de couches relativement planes de composition FeO_2 et de couches $FePO_2$ où les atomes Fe et P sont en position tétraédrique donc hors des couches des atomes d'oxygène (Fig. 3). Dans les blocs FeO , le

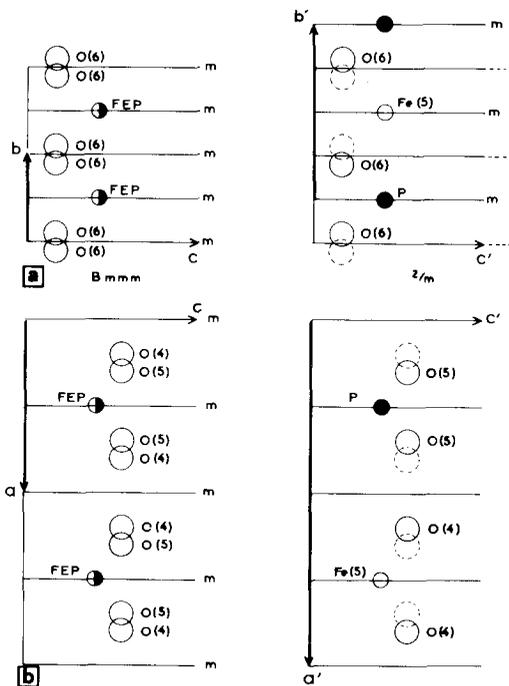


FIG. 2. Passage de la maille $Bmmm$ à la maille $2/m$.

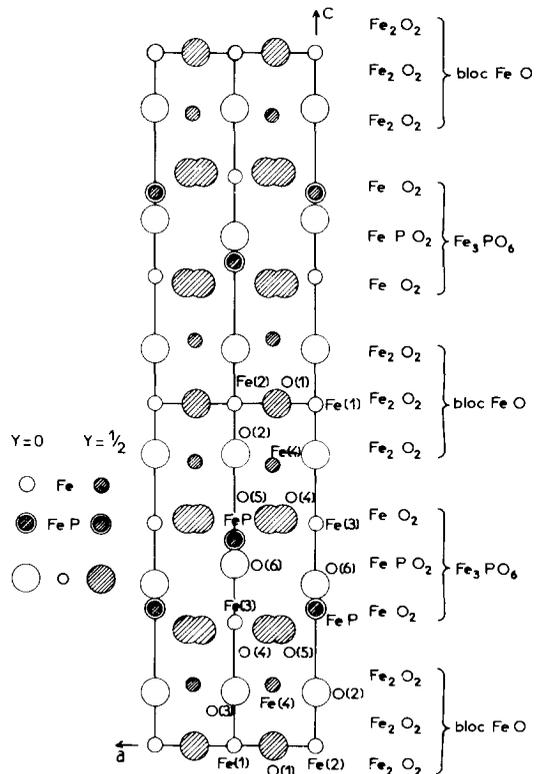


FIG. 3. Projection de la structure sur le plan (010).

TABLEAU V
DISTANCES RÉTICULAIRES ET INTENSITÉS DU
DIAGRAMME DE POUDDRE DE $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2\text{O}_8$

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}^a	I_{calc}
0	0	2	12,90	12,847	F	623
0	0	4	—	6,423	—	2
1	0	1	—	5,796	—	11
1	0	3	—	4,886	—	48
0	0	6	—	4,282	—	4
1	0	5	—	3,889	—	2
0	0	8	3,21	3,212	f	115
1	0	7	3,12	3,124	f	107
0	1	0	3,06	3,065	ff	42
0	1	2	—	2,981	—	4
2	0	0	2,97	2,974	ff	44
2	0	2	2,90	2,897	f	148
0	1	4	2,76	2,766	Mf	249
1	1	1	—	2,709	—	83
2	0	4	2,696	2,699	M	409
1	1	3	2,598	2,596	M	371
1	0	9	—	2,574	—	123
0	0	10	2,568	2,569	M	451
0	1	6	2,492	2,492	M	304
2	0	6	2,440	2,443	M	426
1	1	5	2,405	2,407	M	234
0	1	8	2,214	2,217	Mf	77
1	1	7	—	2,187	—	24
2	0	8	—	2,182	—	0
1	0	11	—	2,174	—	50
0	0	12	2,136	2,141	M	441
2	1	0	2,131	2,134	FF	1000
2	1	2	2,105	2,105	M	344
2	1	4	—	2,025	—	30
3	0	1	—	1,977	—	3
1	1	9	—	1,971	—	21
0	1	10	—	1,969	—	36
2	0	10	—	1,944	—	6
3	0	3	—	1,932	—	2
2	1	6	—	1,910	—	4
1	0	13	—	1,875	—	0
3	0	5	—	1,850	—	2
0	0	14	—	1,835	—	8
2	1	8	—	1,778	—	0
1	1	11	1,771	1,773	f	88
0	1	12	—	1,755	—	2
3	0	7	—	1,745	—	11
2	0	12	—	1,739	—	18
3	1	1	—	1,661	—	11
1	0	15	—	1,646	—	24
2	1	10	—	1,642	—	137
3	1	3	—	1,634	—	94
3	0	9	—	1,628	—	21

TABLEAU V—Continued

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	I_{obs}^a	I_{calc}
0	0	16	—	1,606	—	0
1	1	13	—	1,600	—	39
3	1	5	—	1,583	—	82
0	1	14	—	1,574	—	2
2	0	14	—	1,562	—	0
0	2	0	1,530	1,532	M	257
0	2	2	—	1,521	—	9
3	1	7	—	1,516	—	4
3	0	11	—	1,510	—	16
2	1	12	—	1,512	F	793
0	2	4	—	1,490	—	0
4	0	0	1,486	1,487	Mf	219

^a FF, très forte; F, forte; M, moyenne; Mf, moyennement forte; f, faible; ff, très faible.

fer est en coordinence octaédrique plus ou moins déformée (Tableau IV) tandis que dans les blocs Fe_3PO_6 , un atome de fer sur trois occupe, avec le phosphore, des sites tétraédriques formant des files parallèles à la direction **b**. Dans ces chaînes, les tétraèdres partagent des sommets selon une disposition originale non mentionnée dans la revue bibliographique de Liebau (8): dans tous les arrangements cités les centres des tétraèdres alternent par rapport à la direction de la chaîne, contrairement à ce qu'on observe ici.

A priori il semblait naturel de supposer que les sites tétraédriques soient occupés par du phosphore et du fer trivalent, compte tenu de la composition chimique et des préférences usuelles des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} pour les coordinences VI et IV, respectivement. Cependant l'examen des distances tend à prouver que le site tétraédrique est occupé par du fer divalent, tandis que d'une manière complémentaire le site $\text{Fe}(2)$ semble compatible avec du fer trivalent.

V. Propriétés Magnétiques

1. Mesures

La Fig. 4 donne la courbe thermomagnétique enregistrée de 100 à 800 K,

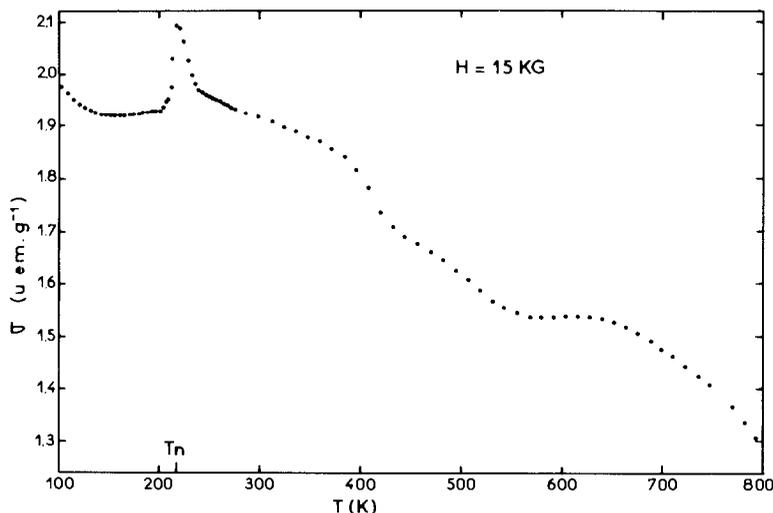


FIG. 4. Variation de l'aimantation en fonction de la température sous un champ appliqué de 15 kG.

sous un champ appliqué de 15 kG.

Elle montre un point de Néel à 217 K avec cependant quelques complications: un épaulement vers 210 K, un maximum très aplati entre 200 et 150 K, et, à partir de 150 K vers les températures décroissantes, une nouvelle augmentation de l'aimantation. Ce dernier indice suggère l'existence d'une nouvelle transformation magnétique dans le domaine 0–100 K qui reste à étudier.

Malgré cela, à 100 K comme à 295 K la variation de l'aimantation est bien linéaire avec le champ appliqué ce qui indique un comportement respectivement antiferromagnétique et paramagnétique de ce matériau.

Au dessus de la température ambiante, et jusque $T = 800$ K la susceptibilité ne décroît pas d'une façon monotone, comme le montre la Fig. 4. De plus, ce comportement n'est pas réversible au refroidissement. Ceci est confirmé par le fait qu'après ce traitement l'aimantation s'avère n'être plus une fonction linéaire du champ: à la température ambiante une aimantation à saturation de l'ordre de $0,4 \text{ uem} \cdot \text{g}^{-1}$ est enregistrée.

2. Interprétation

Il est clair que le comportement est globalement celui d'un antiferromagnétique avec un point de Néel de 217 K. Vraisemblablement cette mise en ordre des moments magnétiques concerne les blocs de composition FeO . On sait que dans la wüstite Fe_{1-x}O , l'ordre antiferromagnétique, caractérisé par un alignement des moments parallèlement à la direction [111], s'établit à une température qui varie peu avec x et qui se situe vers 192 K (9). C'est donc le même ordre de grandeur, le surcroît de stabilité de l'ordre magnétique dans $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_8\text{O}_8$ pouvant être attribué en partie à la diminution des distances $\text{Fe}(1)\text{-O}$, donc au terme b_σ^{ca} qui, dans l'expression de T_N proposée par Goodenough (10):

$T_N \sim b_6^2/U$ (où U est l'énergie de transfert d'un électron vers une orbitale occupée) représente l'énergie de transfert relative aux orbitales liantes σ de symétrie e_g . Une 2ème contribution à la valeur de T_N vient du nombre d'interactions qui est légèrement inférieur dans la wüstite compte tenu des lacunes cationiques.

Le point intéressant est celui de savoir comment s'orientent les moments portés par le fer tétraédrique. Dans la wüstite, Battle et Cheetham ont montré qu'ils ne s'alignent pas selon [111] mais restent dans le plan (111), et découplent du réseau magnétique un certain nombre d'ions Fe^{2+} (11). Dans $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$, la situation de ces ions est géométriquement la même, en première approximation, mais il s'agit cette fois d'ions Fe^{2+} pour lesquels la direction des moments est déterminée par les interactions dues au couplage spin-orbite, ce qui n'est évidemment pas le cas pour Fe^{3+} . La comparaison avec la wüstite sur ce point est donc impossible. D'autre part si le couplage était analogue à celui que l'on connaît bien dans les spinelles entre sites octa et tétraédriques il en résulterait un ferromagnétisme que l'on n'observe pas. La direction des moments portés par ces ions tétraédriques est donc probablement la même que celle des blocs FeO .

Enfin le méplat observé vers 180 K peut correspondre à la présence d'une trace de wüstite non combinée, ce que confirme l'étude thermomagnétique d'un échantillon de composition $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8 + \text{Fe}_{0,95}\text{O}$ où le même signal apparaît nettement accentué. Pour les mêmes raisons, la partie de la courbe $\chi = f(T)$ enregistrée au dessus de l'ambiante est sérieusement perturbée à partir du moment où la petite quantité de wüstite libre se dismute en fer et magnétite, ce qui entraîne l'apparition d'un moment permanent comme on l'observe. Sa valeur numérique suffit à montrer qu'il s'agit d'une trace de wüstite libre et non d'une modification de l'oxyphosphate. Celui-ci est stable dans le domaine de température considéré comme le montrent aussi des expériences de recuit en tube scellé. Cette pollution rend impossible la mesure du moment paramagnétique du fer dans le domaine désordonné.

Quant à l'épaulement du pic relatif à T_N , il reste à expliquer.

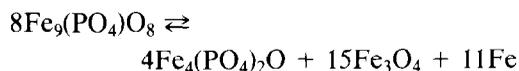
VI. Stabilité Thermique

Comme l'étude structurale l'a montré, et comme le laissait prévoir aussi la formulation chimique, il y a une certaine parenté entre $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$ et la wüstite Fe_{1-x}O . On peut donc se demander jusqu'où va l'analogie ou mieux la filiation entre ces deux phases, et comment elle se répercute sur les propriétés.

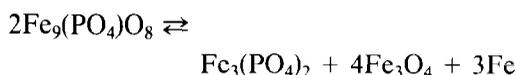
L'étude thermomagnétique a montré, en particulier, qu'aux températures comprises entre l'ambiante et 500°C , $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$ ne subit pas, contrairement à la wüstite, la dismutation. Ceci a été confirmé par une série de recuits en tubes scellés sous vide aux températures inférieures à 600°C . Or, on sait que, en dessous de 570°C , la wüstite se dismute en fer et magnétite selon:



et on aurait pu s'attendre, avec $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$, à l'une ou l'autre des réactions:



ou



la première faisant apparaître $\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$, un oxyphosphate de fer divalent que nous avons mis en évidence récemment (12) et qui est dans le diagramme de phases Fe-P-O le composé phosphaté a priori attendu dans une telle décomposition. Toutefois sa stabilité étant relativement faible, comparée à celle de $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ il faut aussi envisager la deuxième possibilité.

La non existence de ces réactions de dismutation montre que, par rapport à la wüstite, $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)\text{O}_8$ présente un surcroît de stabilité que l'on peut estimer à partir des données thermodynamiques relatives à Fe_3O_4 et $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$. En effet, puisque la variation d'enthalpie libre de la réaction est

positive ou nulle on peut écrire pour $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_8\text{O}_8$:

$$\begin{aligned} 2\Delta G_{f298}^0 &< \Delta G_{f298}^0[\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2] \\ &+ 4\Delta G_{f298}^0[\text{Fe}_3\text{O}_4] + 3\Delta G_{f298}^0[\text{Fe}] \\ &< -593,6 - (4 \times 242,4) - (3 \times 1,9) \\ &= -1569,0 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

en prenant pour $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ et Fe_3O_4 les données fournies par les Réfs. (13, 4), respectivement.

Une étude en cours, sur la réduction ménagée de $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_8\text{O}_8$ doit permettre de mieux préciser la pression d'oxygène de ce composé, et par suite ses grandeurs thermodynamiques. On peut également, entre temps, évaluer l'enthalpie minimum de formation à partir des éléments en négligeant, en première approximation, l'enthalpie supplémentaire de formation à partir des oxydes binaires. Un tel calcul se justifie ici à condition d'utiliser l'équation



car la structure comprend des blocs de composition FeO entre lesquels s'insèrent des domaines renfermant tout le phosphore et tout le fer tétraédrique, sous forme de files de tétraèdres FeO_4 et PO_4 partageant des sommets comme dans FePO_4 (le fer étant ici cependant divalent).

$$\begin{aligned} \text{Donc } \Delta H_{f\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_8\text{O}_8}^0 &< \Delta H_{f\text{FePO}_4}^0 + 8 \Delta H_{f\text{FeO}}^0 \\ &= -310 - 520 = -830 \text{ Kcal} \cdot \text{mole}^{-1} \end{aligned}$$

les valeurs numériques pour FePO_4 et FeO étant prises dans la Réf. (14). On vérifie bien que $\Delta H_f^0 < \Delta G_f^0$ puisque l'équation de formation à partir des éléments correspond à la consommation d'oxygène gazeux.

VII. Spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe

1. Appareillage

Les mesures sont effectuées avec des analyseurs 512 canaux travaillant en synchronisme avec des transducteurs à accélé-

ration constante. Les spectres correspondant aux deux pentes du signal de vitesse symétrique sont relevés sur 1024 canaux puis additionnés automatiquement. La source de ^{57}Co diffusé dans du Pd de 25 mCi d'activité, est maintenue à température ambiante. Les échantillons, contenant au plus 10 mg de fer naturel $\cdot \text{cm}^{-2}$ sont maintenus entre deux feuilles d'aluminium et portés à des températures inférieures ou supérieures à la température ambiante à l'aide d'un cryostat à azote liquide ou d'un four mis sous atmosphère d'azote gazeux desséché.

L'échelle des vitesses est étalonnée par un absorbeur de fer naturel à température ambiante.

2. Résultats et Interprétation

Six spectres ont été enregistrés dans l'état paramagnétique entre 247 et 571 K (Fig. 5). Aux températures supérieures, 628 K notamment, le produit se dégrade. Nous pensons que cette transformation doit être un début d'oxydation car on peut estimer à 10^{-4} – 10^{-3} Torr la pression partielle d'oxygène à l'intérieur de notre four.

On a vu que la détermination de la structure cristalline dans la symétrie orthorhombique fait apparaître cinq types d'atomes de fer dont un en coordinence tétraédrique. Sachant que ce résultat fait abstraction des taches de surstructure, qui nous indiquent la réalité d'une symétrie plus basse et donc d'un nombre de types d'atomes de fer encore plus grand, il n'est pas possible de calculer un spectre et de l'ajuster au spectre expérimental sans faire appel à des hypothèses non justifiables; aussi, nous nous limiterons à une discussion qualitative de l'évolution de ces spectres avec l'augmentation de la température.

A 247 K on observe un minimum d'absorption vers $0,90 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ qui divise le spectre en deux parties, haute et basse énergie. 47,5% de l'intensité totale absorbée est dans la partie haute qui peut être considérée comme reflétant la moitié de l'ab-

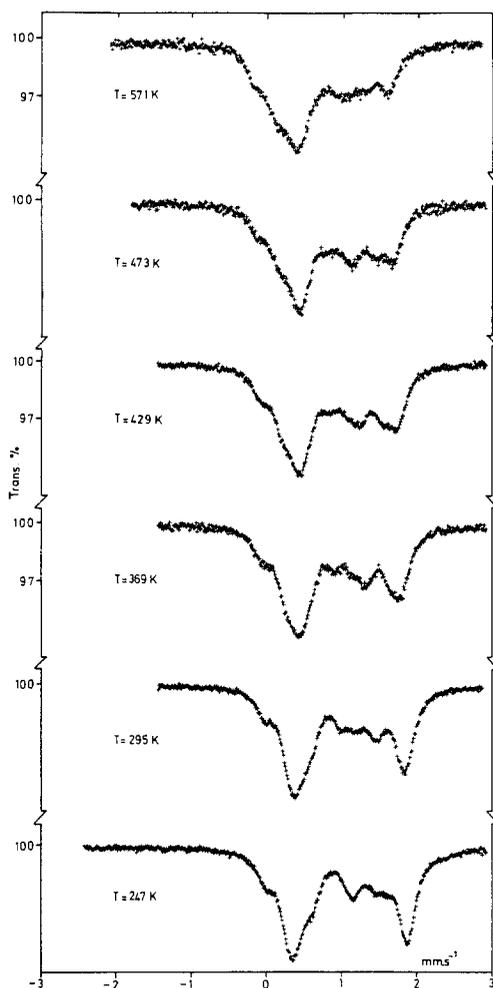


FIG. 5. Spectres Mössbauer de $\text{Fe}_9(\text{PO}_4)_8\text{O}_8$.

sorption relative au fer divalent (les coordinences de tous les ions étant irrégulières on doit s'attendre à des couplages quadrupolaires non nuls pour chacun d'eux) tandis que la partie basse représente alors la totalité du fer trivalent et de l'autre moitié du fer divalent. Cette répartition ne correspond pas du tout à la formule chimique car elle équivaut à $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 19$ au lieu de 8 mais la coupure à $0,90 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ est évidemment assez imprécise.

Dès 369 K le minimum s'estompe et la partie haute énergie est progressivement

remplacée par une bande d'absorption continue. On constate notamment que le pic extrême centré à $1,9 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ à 247 K, dont l'intensité est d'environ 25% de l'intensité totale, se retrouve fondu dans cette bande dès 429 K.

Nous pensons que cette évolution de la forme des spectres ne peut pas s'expliquer uniquement par les variations habituelles avec la température du déplacement isomérique et de l'éclatement quadrupolaire relatives à chaque type d'ion, mais qu'un échange électronique rapide entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} est réalisé dès 400 K à une fréquence de l'ordre de 10^8 Hz , soit l'ordre de grandeur de la fréquence ω_{hf} liée à la durée de vie de l'état nucléaire $I = 3/2$ du noyau de ^{57}Fe .

Cette interprétation est plausible car l'analyse de la structure cristalline montre que les ions Fe^{3+} n'occupent pas le site tétraédrique mais doivent être répartis sur un ou plusieurs sites octaédriques. Il nous semble que la spectroscopie Mössbauer ne puisse pas nous apporter d'informations plus précises quant à cette répartition. Elle n'en montre pas moins l'existence de délocalisation électronique dans les blocs de composition FeO . Ceci n'est pas surprenant puisque la configuration est favorable: des files d'octaèdres partagent des arêtes, comme dans les sites B de la magnétite. Si un tel phénomène n'a pas été démontré dans la wüstite aux mêmes températures, c'est probablement parce que la complexité du spectre Mössbauer à température inférieure à la dismutation, est beaucoup trop grande.

VIII. Localisation Electronique

D'après les éléments structuraux, on pouvait s'attendre à ce que le fer trivalent soit localisé dans les sites tétraédriques, donnant ainsi des blocs de composition FeO ne renfermant que du fer divalent, tandis que, comme c'est le cas dans la wüstite,

TABLEAU VI
 "FORCES DE LIAISONS" CALCULÉES SELON
 L'EXPRESSION DUE À BROWN ET SHANNON (19)

Atome	<i>d</i>	<i>n</i>	Hypothèse Fe ²⁺		Hypothèse Fe ³⁺	
			<i>s</i>	Σ <i>s</i>	<i>s</i>	Σ <i>s</i>
Fe(1)	2,138	2	0,696		0,725	
	2,146	4	1,364	2,060	1,421	2,146
Fe(2)	2,020	2	0,952		0,979	
	2,125	4	1,440	2,392	1,497	2,476
Fe(3)	1,931	2	1,219		1,243	
	2,297	2	0,469		0,495	
	2,178	1	0,314		0,328	
	2,428	1	0,173	2,175	0,185	2,251
Fe(4)	2,132	2	0,707		0,736	
	2,154	2	0,668		0,697	
	2,245	1	0,266		0,280	
	2,064	1	0,423	2,064 ou	0,437	2,047 ou
	2,171		0,320	1,961	0,334	2,150
Fe(5)	1,975	2	1,077		1,103	
	2,052	2	0,873	1,950	0,901	2,004

Fe_{1-x}O, les sites tétraédriques accueilleraient les trous électroniques. Une telle distribution des charges serait à rapprocher de celle observée par Evrard et coll. dans la série CaFe_{2+n}O_{4+n} (15), et de celle de l'orthophosphate FePO₄ qui est isotype du quartz α. On notera cependant que, parmi les amas de défauts ponctuels qui ont été proposés pour la wüstite (16) aucun n'est comparable en détail à l'arrangement obtenu ici où les tétraèdres se raccordent par des sommets.

Si l'on s'attendait à trouver le fer trivalent en site tétraédrique, c'est aussi pour des raisons de stabilité basées sur des considérations énergétiques. Dans la file de tétraèdres parallèle à l'axe **b** et dans la maille orthorhombique (qui est une bonne approximation) les atomes Fe et P partagent le même site. Ils sont ainsi soumis au même potentiel de site, et l'alternance P⁵⁺-Fe³⁺ paraît énergétiquement plus favorable que celle de P⁵⁺-Fe²⁺ qui doit, de plus, demander de plus grandes distorsions locales.

En contre partie, le fait de placer le fer trivalent dans les blocs FeO peut apporter une contribution énergétique favorable si l'échange électronique est réalisé sur un ou

plusieurs sites, puisque dans un modèle d'orbitales moléculaires, la délocalisation se traduit par un terme d'énergie de résonance, et le minimum d'énergie est significativement abaissé pour l'état fondamental (17). L'ampleur de ce gain d'énergie est donné, dans ce modèle simple, par l'expression

$$\Delta E_g = \int \Psi_A^{2+} \Psi_B^{3+} H \Psi_A^{3+} \Psi_B^{2+} dt$$

traduisant le recouvrement entre les fonctions d'onde dans les deux configurations possibles.

L'examen des valeurs moyennes des distance Fe-O dans chaque site (Tableau IV) indique bien que les tétraèdres sont occupés par du fer divalent puisque les distances caractéristiques données par Shannon & Prewitt pour la coordinence IV sont de 2,03 et 1,89 Å pour Fe²⁺ et Fe³⁺, respectivement (18). En contre partie, parmi les sites octaédriques, le Fe(2) pourrait être trivalent puisque les distances caractéristiques octaédriques sont 2,17 et 2,045 Å (18). Cependant, les imprécisions consécutives à la complexité de la structure ne permettent pas de se baser sans réserve sur ces distances moyennes pour localiser les ions Fe³⁺ à l'intérieur des blocs FeO.

Nous avons alors fait appel au calcul des "forces de liaisons" selon l'expression $s = s_0 \sum (d_0/d)^N$ due à Brown et Shannon (19), qui a le mérite de tenir compte de la distribution des distances autour de chaque ion, et qui tend alors à localiser une partie du fer trivalent sur le site Fe(2) et Fe(3) à l'exclusion du site Fe(4) (Tableau VII). Mais comme ceci n'est pas confirmé par la spectroscopie Mössbauer il semble donc difficile de conclure sans ambiguïté quant à la répartition du fer trivalent dans les blocs FeO.

Références

1. C. GLEITZER, *Mater. Res. Bull.* **15**, 507; **15**, 955 (1980).
2. A. HOFFMANN, *Arch. Eisenhüttenwes.* **38**, 921 (1967).

3. G. TRÖMEL ET K. SCHWERDTFEGER, *Arch. Eisenhuettenwes.* **34**, 55 (1963).
4. J. C. KAELL, travaux en cours.
5. P. MAIN, MM. WOOLFSON, L. LESSINGER, G. GERMAIN, ET J. P. LECLERCQ, "MULTAN 78—A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data," Universités de York (Angleterre) et Louvain-la-Neuve (Belgique) (1978).
6. G. SHELDRIK, "SHELX, Program for Crystal Structure Determination." Cambridge (1976).
7. K. YVON, W. JEITSCHKO, ET E. PARTHE, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
8. F. LIEBAU, "Structure and Bonding in Crystals," Vol. II, p. 197 (1981).
9. O. EVRARD, *Rev. Chim. Minér.* **8**, 63 (1971); F. KOCH ET M. FINE, *J. Appl. Phys.* **38**, 1470 (1967).
10. J. B. GOODENOUGH, "Les Oxydes des Métaux de Transition," Gauthier-Villars, Paris.
11. P. BATTLE ET A. CHEETHAM, *J. Phys. C.* **12**, 337 (1979).
12. M. BOUCHDOUG, A. COURTOIS, R. GERARDIN, J. STEINMETZ, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **42**, 149 (1982).
13. Recueil de Données Thermodynamiques de l'IRSID, Série B, N° 26 (1955).
14. D. WAGMAN, W. EVANS, V. PARKER, I. MALOW, S. BAILEY, ET R. SCHUMM, Nat. Bull. Stand., Technical Note 270-4 (1969).
15. O. EVRARD, B. MALAMAN, F. JEANNOT, A. COURTOIS, H. ALEBOUYEH, ET R. GERARDIN, *J. Solid State Chem.* **35**, 112 (1980).
16. C. CATLOW ET B. FENDER, *J. Phys. C* **8**, 3267 (1975); J. GAVARRI, D. WEIGEL, ET C. CAREL, *Mater. Res. Bull.* **11**, 917 (1976).
17. B. MAYOH ET P. DAY, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 846 (1974).
18. R. SHANNON ET C. PREWITT, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969).
19. J. BROWN ET R. SHANNON, *Acta Crystallogr. A* **29**, 266 (1973).