

Elaboration et caractérisation de chromites de fer(III) à structure spinelle lacunaire

F. CHASSAGNEUX

Laboratoire de Chimie Minérale, Université Claude Bernard, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

A. ROUSSET

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques, Université Paul Sabatier, 118 Route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex, France

ET J. P. REDOULES

Laboratoire de Physique des Solides, associé au CNRS (L.A. 74) I.N.S.A. Département de Physique, 156 Avenue de Rangueil, 31077 Toulouse Cedex, France

Received June 8, 1984

Les composés de structure spinelle déficitaire $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, $0,5 < x < 0,75$ ont été obtenus par oxydation à l'air, à basse température, de ferrichromites de fer(II) finement divisés. Les études cristallographiques mettent en évidence un ordre des lacunes sur les sites tétraédriques de la structure spinelle. Le taux de lacunes tétraédriques croît avec la teneur en chrome pour atteindre sa valeur extrême dans le composé $\text{Fe}_2^{3+}\square[\text{Cr}_6^{3+}]\text{O}_{12}^{2-}$. Dans ces phases ferrimagnétiques la configuration des moments magnétiques des ions des sites octaédriques n'est pas colinéaire et les interactions $\text{Fe}^{3+}(\text{A})-\text{Cr}^{3+}(\text{B})$ apparaissent plus fortes que celles déjà connues $\text{Fe}^{2+}(\text{A})-\text{Cr}^{3+}(\text{B})$. Enfin la stabilité thermique de ces phases est nettement plus importante que celle observée sur des spinelles lacunaires riches en fer. © 1985 Academic Press, Inc.

Defect spinel compounds $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, $0.5 < x < 0.75$ were obtained by oxidation, in air, at low temperature from finely crystallized chromium-substituted magnetites. Crystallographic studies show a vacancy ordering on tetrahedral sites. The tetrahedral vacancy extent increases with the chromium content up to the limit compound $\text{Fe}_2^{3+}\square[\text{Cr}_6^{3+}]\text{O}_{12}^{2-}$. In these ferrimagnetic spinels, octahedral magnetic moments are not colinear and $\text{Fe}^{3+}(\text{A})-\text{Cr}^{3+}(\text{B})$ interactions are stronger than $\text{Fe}^{2+}(\text{A})-\text{Cr}^{3+}(\text{B})$ already known interactions. Thermal stability of these compounds is largely most important than this of defect iron-rich spinels. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

En réalisant à basse température l'oxydation de ferrichromites de fer(II) finement cristallisés, Rousset et coll. (1) sont parvenus à préparer des solutions solides de

structure spinelle déficitaire et de formule générale $\gamma-(\text{Fe}_{1-x}^{3+}\text{Cr}_x^{3+})_2\text{O}_3^{2-}$. Ces auteurs ont montré que l'introduction de chrome dans le sesquioxyde cubique de fer provoque une diminution régulière du paramètre cristallin et du moment magnétique à satu-

ration. Cette évolution est en accord avec la substitution dans $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ des ions Fe^{3+} des sites octaédriques par les ions Cr^{3+} , la totalité des sites tétraédriques étant occupée par les ions Fe^{3+} . Cependant ce modèle cesse d'être valable pour les oxydes fortement substitués. Par ailleurs, la stabilité thermique de ces phases métastables s'élevé avec l'augmentation de la teneur en chrome.

L'existence dans la structure spinelle de lacunes tétraédriques (2), voire même d'ions Cr^{3+} tétraédriques (3) nous a conduit à entreprendre la préparation de chromites de fer(III) à structure spinelle déficitaire. Nous avons pu alors procéder à une première détermination des caractéristiques structurales et magnétiques ainsi qu'à l'étude de la stabilité thermique de ces oxydes.

Techniques expérimentales et analytiques

Les techniques expérimentales et analytiques ont été décrites pour la plupart dans des publications antérieures (4, 5, 6).

Nous préciserons cependant que les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées dans le laboratoire de diffraction neutronique du Centre d'Etude Nucléaire de Grenoble, le faisceau de neutrons issu du réacteur Siloé avait pour longueur d'onde soit 1,150 Å soit 1,016 Å. Pour les mesures à l'hélium liquide (4,2 K) et à l'ambiante (300 K) l'enceinte en vanadium renfermant l'échantillon était placée dans un cryostat. Celui-ci était remplacé par un four pour les expériences faites entre l'ambiante et 700 K. Les diagrammes obtenus permettent de déterminer les intensités magnétiques des raies de diffraction par la différence entre les intensités observées à 4,2 K et celles observées au-dessus du point d'ordre.

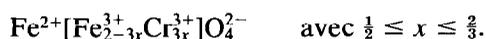
Les mesures magnétiques ont été faites au Laboratoire de Physique des Solides de l'Université de Toulouse III. Les moments

magnétiques étaient obtenus par extraction axiale à l'aide d'un dispositif (7) permettant de travailler à 1 K dans des champs magnétiques allant jusqu'à 50 KOe. La précision sur les mesures des moments est meilleure que 0,5%.

Les examens de diffraction électronique ont été réalisés soit au Laboratoire de Physique des Solides de Toulouse (L.A. 74) soit, pour ceux effectués à basse température (100 K), au Laboratoire d'Optique Electronique du CNRS de Toulouse.

Préparation

Le traitement en atmosphère oxydo-réductrice à l'aide d'un mélange d'hydrogène et de vapeur d'eau d'hydroxydes coprécipités de fer et de chrome fournit les ferrichromites de fer(II) de formule suivante



Les conditions de traitement sont rassemblées dans le Tableau I. A ce stade l'analyse radiocristallographique nous permet de nous assurer de la pureté de la phase spinelle. En outre, les observations réalisées par microscopie électronique montrent que ces poudres sont constituées de grains de dimension comprise entre 500 Å pour les échantillons préparés à 700°C et quelques milliers d'Ångstroms pour les échantillons préparés à 980°C.

Les phases ont été oxydées en présence d'air à des températures comprises entre 400 et 500°C (Tableau I), selon leur teneur en chrome, avec un programme de montée linéaire de 150°C/hr. L'oxydation a été poursuivie à la température finale pendant 30 min. Les analyses thermogravimétriques effectuées dans les mêmes conditions en particulier de montée en température au cours de l'oxydation des ferrichromites de fer(II) (Fig. 1), nous montrent que les échantillons s'oxydent à température d'autant plus élevée qu'ils contiennent plus de chrome, comme le confirment par ailleurs

TABLEAU I

Composition des coprécipités d'hydroxyde	Température (°C) du traitement en atmosphère H ₂ -H ₂ O	% H ₂ O	Formule des ferrichromites de fer(II) obtenus	Température (°C) d'oxydation	Formule des spinelles déficitaires résultant de l'oxydation
1 Fe 1 Cr	700	47	Fe[Fe _{0,5} Cr _{1,5}]O ₄	400	FeCrO ₃
3 Fe 5 Cr	840	84	Fe[Fe _{0,125} Cr _{1,875}]O ₄	450	Fe ₂ Cr ₅ O ₁₂
1 Fe 2 Cr	980	3	Fe[Cr ₂]O ₄	500	FeCr ₃ O ₆ + phase corindon riche en Fe ₂ O ₃

les études cinétiques (8). Sur tous les échantillons aucune prise de masse n'est observée au-delà de 450°C.

Caracterisation

Les phases préparées selon les conditions indiquées dans le Tableau I, présentent à l'analyse radiocristallographique, pour les compositions $x = 0,5$ et $x = 0,625$, un seul système de raies de diffraction attribuable à une phase de structure spinelle. Nous constatons une diminution sensible du paramètre cristallin lorsque nous le comparons à celui de la phase initiale correspondante (de l'ordre de 0,10 Å).

Seul, le diagramme de diffraction corre-

spondant au produit d'oxydation de la composition $x = 0,667$ fait apparaître deux phases. L'une de ces phases possède la structure spinelle avec un paramètre plus petit que le composé de départ, comme nous l'avons déjà observé sur les deux compositions précédentes. L'autre phase possède la structure corindon. Bien que les raies de diffraction attribuable à cette dernière soient particulièrement larges, il est possible de déduire de la position des raies de diffraction une composition plus riche en fer que la phase correspondant à α -(Fe_{0,33}Cr_{0,66})₂O₃. Ce solide biphasé est alors traité par une solution concentrée d'acide chlorhydrique de manière à effectuer une solubilisation sélective et totale de la phase rhomboédrique qui du fait de sa composition et de sa mauvaise organisation cristalline est facilement soluble (4). La composition de la phase spinelle restante peut alors se déduire du dosage de la solution ou être déterminée directement à partir du solide. Les deux méthodes conduisent à des résultats identiques Fe_{0,258}Cr_{0,742} dans le premier cas, Fe_{0,262}Cr_{0,738} dans le second.¹ Ce spinelle a donc une formule très proche de FeCr₃O₆ soit $x = 0,75$. Les nombreux essais effectués pour mettre au point la méthode de préparation ont montré que cette com-

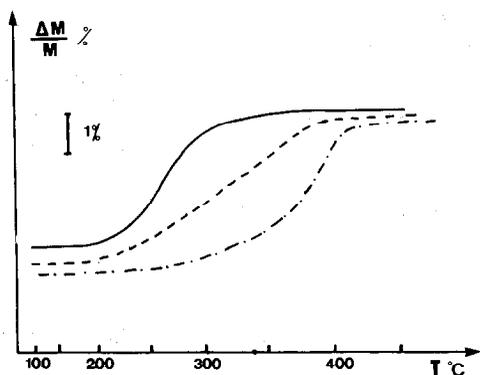


FIG. 1. Courbes d'analyse thermogravimétrique enregistrées lors de l'oxydation des composés: Fe_{1,5}Cr_{1,5}O₄ (—); Fe_{1,125}Cr_{1,875}O₄ (---); FeCr₂O₄ (-·-·-).

¹ Dosage effectué par le Service Central de Microanalyse du CNRS.

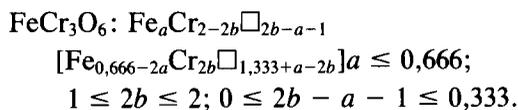
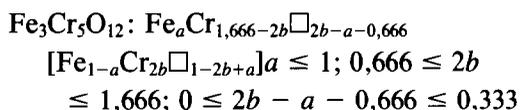
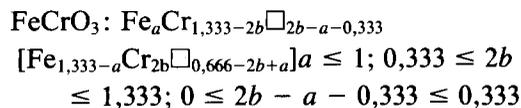
position restait constante et qu'il s'agissait vraisemblablement d'un terme limite.

Structure cristallographique

Nous avons déterminé la distribution des ions métalliques et des lacunes en exploitant les mesures d'intensité des raies de diffraction X et des raies nucléaires de diffraction neutronique enregistrées au-dessus du point d'ordre magnétique. En règle générale, l'étude des intensités des raies de diffraction des diagrammes de poudre ne permet pas à elle seule, de résoudre avec précision le problème de la distribution des cations dans les spinelles, lorsque, comme dans notre cas, plus de deux ions métalliques sont à considérer (9). Pour les composés étudiés dans ce travail, il s'agit des ions Fe^{3+} , Cr^{3+} et des lacunes. Cependant l'étude de ces solutions solides, par diffraction avec d'une part les rayons X et d'autre part les neutrons, les facteurs de diffusion atomique et les longueurs de Fermi de chaque espèce étant indépendants, permet de déterminer la distribution.

Nous utilisons d'abord la méthode de Bertaut (9, 10) qui consiste à comparer les rapports des intensités expérimentales et des intensités calculées de certaines raies de diffraction choisies en fonction de leur grande sensibilité à la distribution des espèces sur les sites cationiques et de leur faible sensibilité (2ème ordre) au paramètre de position de l'oxygène u .

Nous écrivons ci-dessous la formule structurale de ces oxydes en fonction de, a , taux d'occupation des sites A par les ions Fe^{3+} et de b , taux d'occupation des sites B par les ions Cr^{3+} . Les limites du domaine de variation de a , b , et du taux de lacune sont également indiquées.



Le rapport des facteurs de structure (F) de deux raies de diffraction correspondant au plan d'indice hkl et $h'k'l'$ s'écrit pour une valeur de u déterminée

$$\frac{F_{hkl}(a, b)}{F_{h'k'l'}(a, b)} = A \sim \sqrt{\frac{I_{hkl} \text{ mesurée}}{I_{h'k'l'} \text{ mesurée}}}. \quad (1)$$

A représente le rapport des facteurs de structure déterminé à partir des intensités mesurées (I mesurée) de deux raies de diffraction voisine. Dans ces conditions le facteur de Debye-Waller peut être négligé. La relation (1) peut être mise sous la forme d'une expression linéaire $b = \alpha a + \beta$. Les résultats des mesures de diffraction X et neutronique nous fournissent les équations indépendantes de deux droites qui sont représentées sur la Fig. 2 pour l'ensemble des solutions solides étudiées et pour les rapports F_{220}/F_{400} et F_{400}/F_{422} ; les coordonnées de l'intersection de ces deux droites donnent les valeurs de a et de b . Les valeurs ainsi obtenues, rassemblées dans le Tableau II montrent que dans tous les cas, la totalité des ions Cr^{3+} se trouve sur les sites octaédriques et que la proportion de lacunes en sites tétraédriques augmente lorsque la teneur en chrome augmente. Nous avons repris cette étude, en admettant que tous les ions Cr^{3+} se trouvent sur les sites octaédriques et en utilisant un programme de calcul qui faisant varier simultanément le taux d'occupation des sites tétraédriques par les lacunes et le paramètre de position des oxygènes u permet de comparer pour chacun des plans hkl les facteurs de structure calculés F_{cal} et observés F_{obs} (6). Ce programme offre également la

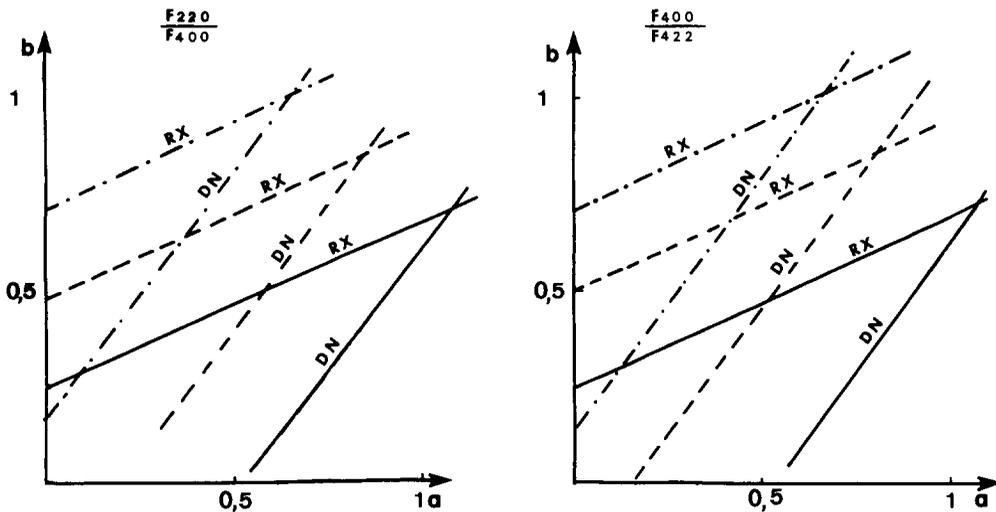


FIG. 2. Représentation de b , en fonction de a , pour les rapports expérimentaux F_{220}/F_{400} et F_{400}/F_{422} obtenus par diffraction des rayons X et des neutrons; $u = 0,375$; FeCrO_3 (—); $\text{Fe}_3\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ (---); FeCr_3O_6 (-·-·-).

possibilité de déterminer la valeur du taux d'occupation des sites tétraédriques par les lacunes et celle de u qui font passer le facteur de confiance $R = \frac{\sum |F_{\text{cal}}| - |F_{\text{obs}}|}{\sum |F_{\text{obs}}|}$ par la valeur minimum. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau III.

Bien que les facteurs de confiance soient assez élevés nous observons un bon accord avec les valeurs déterminées aux rayons X et celles déterminées aux neutrons. Ce résultat constitue une vérification à posteriori de l'hypothèse introduite et déjà justifiée par les premiers calculs: la totalité des ions Cr^{3+} se trouve en site octaédrique.

L'examen de ce tableau fait apparaître une proportion de lacunes en sites tétraédriques d'autant plus importante que la teneur en chrome est plus forte. Pour le composé FeCr_3O_6 , la totalité des lacunes est en sites tétraédriques, comme nous pouvons le prévoir étant donnée l'affinité des ions Cr^{3+} pour les sites octaédriques. Il convient également de remarquer les valeurs élevées du paramètre u de position des oxygènes et du facteur d'agitation thermique B .

L'ordre des lacunes a pu être mis en évidence à l'aide de la diffraction électronique pour le composé FeCr_3O_6 . Malgré les difficultés expérimentales dues à la faible dimension des cristallites, des clichés de microdiffraction ont cependant pu être obtenus pour les plans réciproques du spinelle (001)* et (011)*. Ils font apparaître aussi bien à 100 K qu'à température ambiante, des taches de surstructure correspondant aux indices $hk0$ avec h, k pairs et $h + k \neq 4n$ pour le plan (001)* et aux indices $h00$ avec h pair $\neq 4n$ pour le plan (011)*. De telles taches interdites dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$ ont été observées récemment par Nakatani lors de l'étude du composé

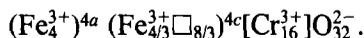
TABLEAU II

Oxyde	FeCrO_3		$\text{Fe}_3\text{Cr}_5\text{O}_{12}$		FeCr_3O_6	
	a	b	a	b	a	b
$\frac{F_{220}}{F_{400}}$	1,06	0,70	0,83	0,85	0,63	1
$\frac{F_{400}}{F_{422}}$	1,08	0,74	0,80	0,86	0,65	1,01
Valeurs correspondant à la totalité des Cr^{3+} en B et la totalité des lacunes en A	0,67	0,67	0,67	0,835	0,67	1

TABLEAU III

Composition	Détermination par R.X.				Détermination par D.N.				Formule structurale
	% Sites A occupés par des lacunes	<i>u</i>	R%	<i>B</i> (Å ²)	% Sites A occupés par les lacunes	<i>u</i>	R%	<i>B</i> Å ²	
FeCrO ₃	6 ± 4	0,385 ± 0,002	6,3	1,7	0 ± 4	0,383 ± 0,001	9	1,7	Fe _{2,82} ³⁺ □ _{0,18} [Cr ₄ ³⁺ Fe _{1,18} ³⁺ □ _{0,82}]O ₁₂ ²⁻
Fe ₃ Cr ₅ O ₁₂	18 ± 4	0,384 ± 0,002	9	1,37	24 ± 4	0,385 ± 0,001	9	1,25	Fe _{2,46} ³⁺ □ _{0,54} [Fe _{0,54} Cr ₅ ³⁺ □ _{0,46}]O ₁₂ ²⁻
FeCr ₃ O ₆	33 ± 4	0,387 ± 0,002	9,5	1,22	33 ± 4	0,381 ± 0,001	4	1,06	Fe ₂ ³⁺ □[Cr ₆ ³⁺]O ₁₂ ²⁻

Ga_{2/3}Cr₂S₄ (11) et ont été attribuées à l'existence d'un ordre des cations et des lacunes sur les sites tétraédriques; selon cet auteur, la position 8a dans le groupe *Fd3m* éclate très probablement en deux positions 4a et 4c dans le nouveau groupe *F43m*. En interprétant de la même manière nos résultats de diffraction électronique, la formule structurale du composé FeCr₃O₆ ordonné doit alors s'écrire



Une telle répartition des ions et des lacunes a également été proposée par Lotgering dans le cas de In Cr_{5/3}S₄ (12).

Evolution des paramètres cristallins

Nous avons représenté sur la Fig. 3, l'évolution du paramètre cristallin, a, des

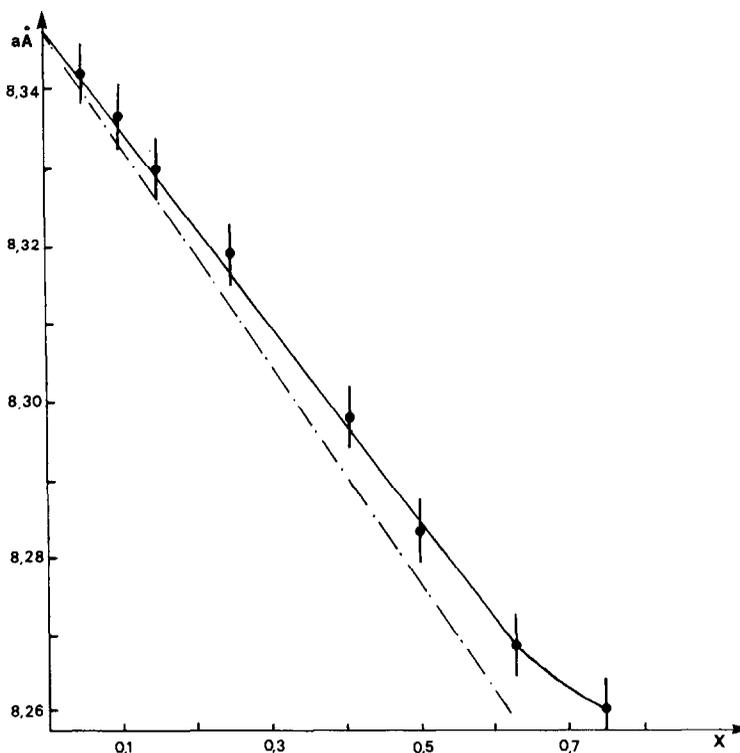


FIG. 3. Variation des paramètres cristallins des solutions solides cubiques (Fe_{1-x}Cr_x)₂O₃.

solutions solides cubiques $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$. Nous observons une décroissance linéaire du paramètre cristallin depuis celui de l'oxyde $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($a = 8,346 \text{ \AA}$) jusqu'à celui du composé $\text{Fe}_3\text{Cr}_5\text{O}_{12}$. Au delà de cette composition, la décroissance est moins rapide. Sur la même figure, nous avons porté la droite calculée par la méthode de Poix (13) dans le cas où toutes les lacunes sont en sites octaédriques avec comme valeur $[\square - 0]_{\text{VI}} = 2,226 \text{ \AA}$. Cette droite s'écarte d'autant plus de la courbe expérimentale que la teneur en chrome est plus forte; l'écart devient très important pour le composé FeCr_3O_6 . Connaissant la distribution des ions et des lacunes dans FeCr_3O_6 (Tableau III), il est possible de déduire du paramètre cristallin ($a = 8,260 \pm 0,005 \text{ \AA}$) de ce composé une distance $[\square - 0]_{\text{IV}} = 2,078 \text{ \AA}$.

Structure et propriétés magnétiques

Pour chacun des composés, nous avons effectué deux diagrammes de diffraction neutronique. L'un à 4,2 K c'est-à-dire à une température où les moments magnétiques de tous les composés sont ordonnés, l'autre à température supérieure au point d'ordre.

Nous avons représenté Fig. 4, les diagrammes obtenus pour le composé FeCr_3O_6 .

Le diagramme enregistré dans le domaine ordonné est caractérisé par une forte contribution magnétique à l'intensité de la raie (111) et par l'apparition de la raie (200) d'origine purement magnétique permise dans un groupe cubique avec la translation F.C. La maille magnétique est donc identique à la maille chimique. La forte intensité de la raie (111) s'interprète par un couplage ferrimagnétique des moments portés par les ions des sites A et B; la présence de la raie (200) s'interprète par une disposition non colinéaire des moments portés par les ions Cr^{3+} des sites B.

En admettant que l'axe 0_z est parallèle à la direction de ferrimagnétisme et que l'in-

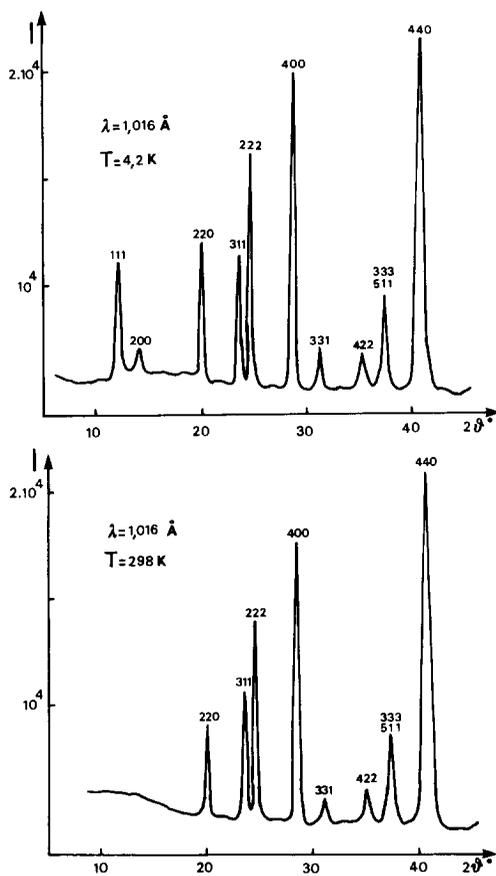


FIG. 4. Diagrammes de diffraction neutronique de l'oxyde FeCr_3O_6 obtenus à 4,2 et à 298 K.

tensité de cette composante égale à l'aimantation résultante est en accord avec la valeur du moment à saturation, nous avons considéré le modèle simple, dans lequel les spins des ions Cr^{3+} appartenant à un même plan perpendiculaire à la direction [001] possèdent la même direction. Les spins des ions Cr^{3+} appartenant à deux plans adjacents sont alors parallèles à un même plan perpendiculaire au plan (001) et font un angle θ de part et d'autre de la direction [001] (Fig. 5). Les intensités magnétiques calculées sont comparées aux intensités magnétiques observées dans le Tableau IV, la valeur expérimentale de l'angle θ est égale à 53° et les moments magnétiques ob-

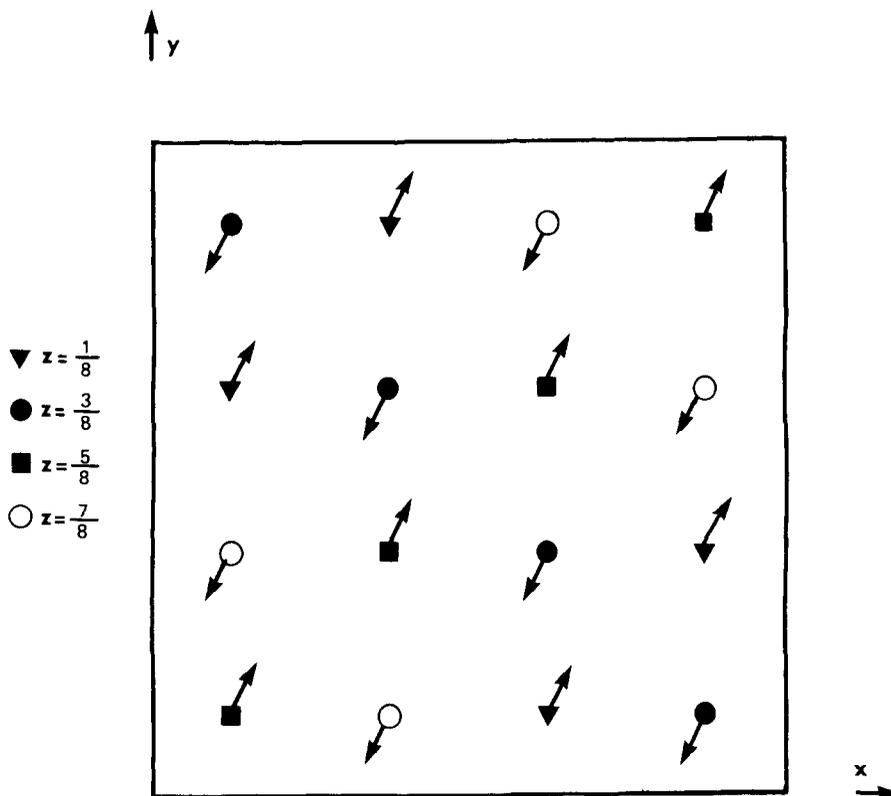


FIG. 5. Projection sur le plan (001) des moments magnétiques portés par les ions Cr^{3+} en sites B de l'oxyde FeCr_7O_6 .

servés pour les ions Fe^{3+} et Cr^{3+} sont respectivement égaux à 4,1 et 2,3 μB . La réduction du moment magnétique de l'ion Cr^{3+} conduit à une valeur souvent rencon-

trée dans les oxydes de chrome (III) et peut être attribuée à des effets de covalence (13, 14). De la même manière, la réduction importante du moment magnétique de l'ion Fe^{3+} doit être attribuée à des effets de covalence d'autant plus importants que l'ion Fe^{3+} est situé en site tétraédrique (15).

En ce qui concerne les autres oxydes étudiés dans ce mémoire, l'affaiblissement de la raie (200) montre que l'angle entre les spins des ions des sites octaédriques et la direction O_z diminue lorsque la teneur en chrome diminue.

Le moment à saturation de ces oxydes est faible et diminue lorsque la teneur en chrome augmente, Fig. 6. Ces moments sont beaucoup plus faibles que ceux que l'on peut calculer à l'aide d'un modèle colinéaire. Il faut noter que la saturation est

TABLEAU IV

$h k l$	I_{obs}	I_{cal}
1 1 1	5 6 4	5 3 6
2 0 0	1 1 0	1 2 1
2 2 0	1 1 5	1 4 1
3 1 1	0	4 9
2 2 2	3 3	2 7
4 0 0	3 9	5 3
3 3 1	7 1	6 7
4 2 0	0	1 3
4 2 2	4 4	4 4
5 1 1	2 5	1 1
3 3 3		

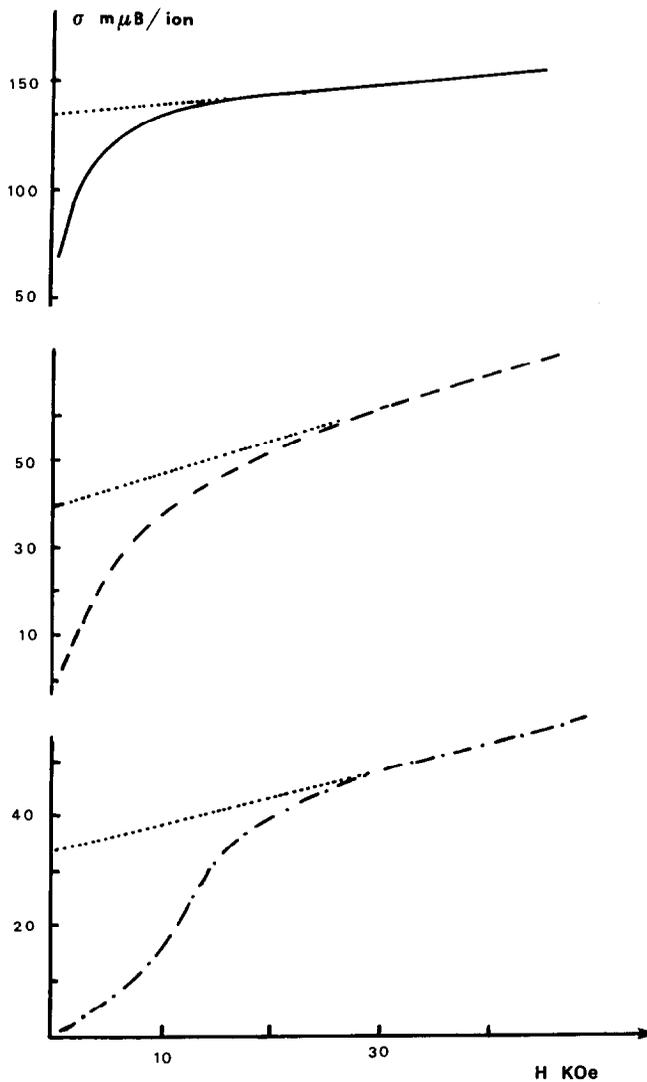


FIG. 6. Courbe d'aimantation des oxydes FeCrO_3 (—); $\text{Fe}_3\text{Cr}_5\text{O}_{12}$ (---); et FeCr_3O_6 (-·-·-), en fonction du champ appliqué.

obtenue plus difficilement pour les composés très riches en chrome. Les mesures de susceptibilité en fonction de la température conduisent à des températures d'ordre voisines de 180 K pour FeCr_3O_6 et 320 K pour $\text{Fe}_3\text{Cr}_5\text{O}_{12}$. L'étude par diffraction neutronique de FeCrO_3 et en particulier l'évolution de l'intensité de la raie (111) en fonction de la température montre que le point d'ordre se situe autour de 590 K.

Stabilité thermique

Les courbes d'analyse thermique différentielle effectuée sur ces sesquioxydes cubiques avec une vitesse de montée en température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, présentent un phénomène exothermique correspondant à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$. Pour les compositions étudiées ce phénomène exothermique apparaît au-dessus de 700°C soit environ

300°C plus haut que pour γ -Fe₂O₃ pur. La température de transformation présente un maximum pour Fe₃Cr₅O₁₂ (800°C).

L'étude aux R.X. d'échantillons ayant subi un début de transformation à basse température (~500°C) met en évidence l'apparition d'une phase de structure type corindon riche en Fe₂O₃, sauf pour le composé FeCr₃O₆ qui conserve sa composition lors de la transformation en phase rhomboédrique.

Conclusion

L'oxydation à basse température de chromites de fer(II) divisés peut conduire à des spinelles déficitaires renfermant une importante proportion de lacunes en sites tétraédriques. Dans ces composés, l'ordre des lacunes n'a pu être mis en évidence par diffraction des R.X. ou des neutrons, mais il l'a été par diffraction électronique en particulier dans le cas de FeCr₃O₆.

L'accroissement de la stabilité en fonction de la teneur en chrome peut s'interpréter en considérant que la force des liaisons chrome oxygène rend plus difficile la transformation topotactique $\gamma \rightarrow \alpha$. Cette transformation ne s'effectue pas toujours avec conservation de la composition de la phase initiale. Nous avons mis à profit ce phénomène pour élaborer la nouvelle phase lacunaire FeCr₃O₆ de structure spinelle.

La structure magnétique de ces chromites de fer(III) ne correspond plus à un arrangement colinéaire des moments magnétiques portés par les cations du sous réseau B comme c'est le cas pour les phases plus riches en fer. L'angle des moments des ions octaédriques avec la direction d'aimantation augmente avec la teneur en chrome traduisant ainsi l'affaiblissement des interactions A-B. La température d'ordre décroît également fortement lorsque la teneur en chrome augmente. Ces

températures d'ordre sont en général plus élevées que celles des chromites renfermant des ions Fe²⁺ ce qui prouve que les interactions A-B, Fe³⁺-Cr³⁺, sont plus fortes que les interactions A-B, Fe²⁺-Cr³⁺.

Remerciements

Nous remercions Monsieur Bertaut, Membre de l'Institut, pour ses conseils et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Nos remerciements vont également à Madame Wintenberger (CEN Grenoble) pour l'aide apportée lors de la réalisation des expériences de diffraction neutronique ainsi qu'à Messieurs Couderc (LPS Toulouse) et Roucau (LOE CNRS Toulouse) pour la réalisation des clichés de microdiffraction électronique.

Références

1. A. ROUSSET, J. PARIS, ET P. MOLLARD, *Ann. Chim.* **7**, 119 (1972).
2. A. V. KOROBENIKOVA, V. I. FADEEVA, ET L. A. REZNITSKIL, *Zh. Strukt. Khim.* **17**, 5, 860 (1976).
3. G. WROBEL, J. ARSENE, M. LENGLET, A. D'HUYSSER, ET J. P. BONNELLE, *Mater. Chem.* **6**, 19, (1981).
4. A. ROUSSET ET J. PARIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3888 (1967).
5. A. ROUSSET ET J. PARIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3729 (1972).
6. F. CHASSAGNEUX ET A. ROUSSET, *J. Solid State Chem.* **16**, 161 (1976).
7. P. CARRARA, thèse, Toulouse (1968).
8. B. GILLOT, J. F. FERRIOT, G. DUPRE, ET A. ROUSSET, *Mater. Res. Bull.* **11**, 843 (1976).
9. E. F. BERTAUT, *C.R. Acad. Sci.* **230**, 213 (1950); **231**, 88 (1951).
10. L. GASTALDI ET A. LAPICCIRELLA, *J. Solid State Chem.* **30**, 223 (1979).
11. I. NAKATANI, *J. Solid State Chem.* **35**, 50 (1980).
12. F. K. LOTGERING ET G. H. A. M. VAN DER STEEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 673 (1971).
13. P. POIX, "Liaisons interatomiques et propriétés physiques de composés minéraux," p. 82, SEDES, Paris (1968).
14. R. NATHAN, G. WILL, ET D. G. COX, *Internat. Conf. Magnetism. Nottingham* (1964).
15. M. PERNET, thèse, Grenoble (1978).
16. M. S. SATYA MURTHY, *J. Phys. Colloq.* C₁, supplément au No. 4, Tome 38, page C₁-79 (Avril 1977).