

Etude par spectrométrie Mössbauer de la localisation électronique dans des ferrites spinelles ayant un sous-réseau tétraédrique de valence mixte

R. GERARDIN, A. RAMDANI, ET C. GLEITZER

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS no 158, Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex

B. GILLOT

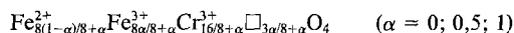
Laboratoire d'Etude sur la Réactivité des Solides, Université de Dijon

ET B. DURAND

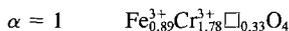
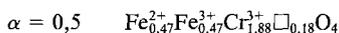
Laboratoire de Chimie Minérale, Université de Lyon I, France

Received March 26, 1984; in revised form October 1, 1984

Tandis que sur le sous-réseau octaédrique des ferrites spinelles de valence mixte, divers cas d'échange électronique rapide ont été étudiés par spectrométrie Mössbauer, donc avec une fréquence de référence de l'ordre de 10^8 Hz, très rares sont les cas similaires allégués pour le sous-réseau tétraédrique, où la distance de saut, et le recouvrement orbital, sont moins favorables au transfert électronique. Pour aborder ce problème, nous avons préparé des ferrites n'ayant, en première approximation, que du fer sur les sites tétraédriques:



soit

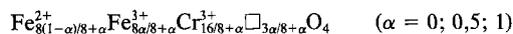


et

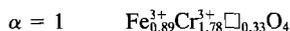
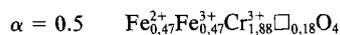
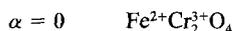


Ces différentes phases ont été étudiées par spectrométrie Mössbauer de la température ambiante jusqu'à 570 K environ, selon leur stabilité thermique. Pour $\text{Fe}_{0,47}^{2+}\text{Fe}_{0,47}^{3+}\text{Cr}_{1,88}^{3+}\square_{0,18}\text{O}_4$, les résultats obtenus s'interprètent au mieux en admettant que les électrons sont entièrement localisés à l'ambiante (au sens où la fréquence de saut est inférieure à 4×10^7 Hz), et que, à $T > 440$ K, une petite fraction du fer (4 à 17%) peut présenter un caractère de valence mixte traduit par une relaxation électronique rapide ($> 4 \times 10^7$ Hz). Compte tenu des données relatives à la conductivité électrique, cela impliquerait un régime adiabatique où le transfert de charge ne dépend que de l'inertie du système de phonons; ce point reste à confirmer, il implique probablement un passage par les sites octaédriques où serait située une petite fraction de fer. © 1985 Academic Press, Inc.

On the octahedral sublattice of the ferros spinels several cases of fast electron exchange have been studied with the Mössbauer effect, at a reference frequency close to 10^8 Hz. Very few similar cases have been investigated for the tetrahedral sublattice, where the jump distance and the orbital overlaps are less favorable for electron transfer. Therefore we have prepared ferrites which, in first approximation, contain only iron on the tetrahedral sites:



with



and



These different phases have been studied with the Mössbauer effect from room temperature up to 570 K as a function of their stability. For $\text{Fe}_{0,47}^{2+}\text{Fe}_{0,47}^{3+}\text{Cr}_{1,88}^{3+}\square_{0,18}\text{O}_4$ the best interpretation corresponds to completely localized electrons at room temperature, and to the possibility, that at $T > 440$ K, a small portion of iron (4 to 17%) displays a mixed valence character due to fast electron relaxation. Taking into account the transport data, this would imply an adiabatic regime where the charge transfer depends only on inertia of the phonon system; this point remains to be confirmed, as it would imply the passage through the octahedral sites where a small fraction of iron would also be located. © 1985 Academic Press, Inc.

Analyse du problème

Généralités

L'échange électronique sur les sites octaédriques des ferrites spinelles a fait l'objet de plusieurs recherches récentes (1-7) car il s'agit d'un cas favorable puisque les 4 sous-réseaux octaédriques de la maille spinelle sont énergétiquement équivalents en l'absence de champ appliqué, et que chacun d'eux possède 6 premiers voisins avec une distance cation-cation de l'ordre de 3,0 Å (variant légèrement avec la population des sites). Le cas type est celui de la magnétite au-dessus de 119 K où l'échange électronique sur les sites octaédriques est plus rapide que la fréquence caractéristique de la spectrométrie Mössbauer avec l'isotope ^{57}Fe , soit 10^7 à 10^8 Hz: Balko et Hoy, faisant appel à la technique SEDM (Selective Excitation Double Mössbauer) ont estimé cette fréquence de saut à 10^{11} Hz à l'ambiante comme à 125 K, mais il est intéressant de noter que ces auteurs admet-

tent également une relaxation électronique rapide sur les sites tétraédriques de la magnétite (8).

S'il est largement admis que l'échange électronique est rapide sur les sites octaédriques, dès l'instant où ils sont de valence mixte, un transfert de charge similaire a rarement été allégué pour les sites tétraédriques de la structure spinelle. Une population de fer de valence mixte a été cependant admise sur ces sites dans le cas de magnétites substituées par Cr (9), Ti (10), V (11), et Mo (12). Dans ce dernier cas, les résultats de l'étude par spectrométrie Mössbauer paraissent assez convaincants et montrent que, pour la composition MoFe_2O_4 , l'échange électronique est réalisé avec une fréquence supérieure à 10^8 Hz à toute température supérieure à 372 K.

A priori rien n'interdit en effet le transfert de charge entre sites tétraédriques puisqu'ils sont équivalents à tout point de vue sauf, au deuxième degré, dans le cas de MoFe_2O_4 par exemple, du fait de la statisti-

que des voisins octaédriques. Cependant, contrairement au cas des sites octaédriques, les tétraèdres FeO_4 n'ont aucun élément en commun, et la distance intersites est sensiblement plus grande: elle vaut 3,63 Å dans la magnétite par exemple (contre 2,98 Å entre sites octaédriques). Or, s'agissant le plus souvent, du moins aux températures moyennes, de cas qui répondent au modèle du petit polaron (13), il est clair que la distance de saut conditionne largement la probabilité de transfert électronique, et donc aussi bien la conductivité que la relaxation électronique en l'absence de potentiel appliqué.

Notons également que le transfert direct ne souffre pas seulement d'une distance trop longue, mais aussi d'une mauvaise orientation des orbitales e où sont localisés les électrons de spin minoritaire: en effet ces orbitales pointent dans les directions [100] alors que les cations tétraédriques proches voisins sont dans les directions [111] pour lesquelles la fonction d'onde angulaire s'annule.

Enfin les tétraèdres AO_4 n'ayant pas d'élément commun, les interactions polaron-polaron, qui facilitent le transfert direct en site octaédrique (1), ne jouent pas ici.

Quant au transfert indirect, via les ligands, il est limité par l'absence d'oxygène commun entre les tétraèdres et suppose donc un passage sur les sites octaédriques selon le chemin $\text{Fe}_A\text{-O-Fe}_B\text{-O-Fe}_A$. De plus il nécessite un degré de covalence notable.

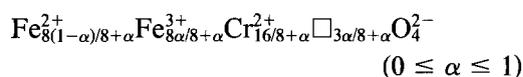
En conclusion, toutes ces raisons rendent problématique un échange électronique rapide sur les sites tétraédriques bien qu'il ait été avancé par Balko et Hoy pour la magnétite (8), et par Gupta *et al.* pour MoFe_2O_4 (12). Il nous a donc paru utile d'approfondir cette question en considérant des ferrites spinelles ayant du fer, et rien que du fer, sur les sites tétraédriques et pas de fer sur les sites octaédriques.

Préparation et caractérisation des échantillons

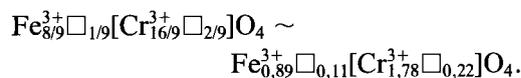
1. Les chromites de fer

Les conditions de préparation et la caractérisation du chromite ferreux ont été indiquées en détail dans la Réf. (14), et celles des chromites de valence mixte dans la Réf. (15).

Comme nous l'avons montré précédemment (16), on obtient ainsi une série de phases lacunaires



avec, pour $\alpha = 1$, la distribution suivante (29)



Dans la présente étude, le chromite ferreux $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4$ a aussi été élaboré par réaction de double décomposition entre LiCrO_2 et K_2FeCl_4 en milieu fondu. Un mélange renfermant un excès de chlorure est introduit dans un tube de silice scellé sous vide et chauffé à la température désirée (600 ou 1100°C) pendant 12 hr. Après refroidissement, l'oxyde mixte est séparé par extraction aqueuse. Son diagramme de diffraction des rayons X ne révèle pas d'autre phase, et permet de lui attribuer un paramètre de $8,373 \pm 0,005$ Å. La valeur calculée par la méthode des invariants, de Poix (17), est de 8,379 Å. Son analyse chimique donne les valeurs suivantes: $\text{Fe}^{2+} \% = 24,8$ (calculé 24,95) et $\text{Cr}^{3+} \% = 46,4$ (calculé 46,45).

2. Les chormites de fer-nickel

Le composé FeNiCrO_4 est préparé de la même manière à partir de LiCrO_2 , LiFeO_2 et un excès de K_2NiCl_4 . Il est bien monophasé aux rayons X, avec $a = 8,299 \pm 0,005$ Å.

Le chromite de fer-nickel de valence

mixte $\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{Ni}_{0,5}^{2+}\text{Cr}_{1,5}^{3+}\text{O}_4$ est synthétisé par traitement sous vide, à 1000°C pendant 12 hr, du mélange $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{FeNiCrO}_4$ dans un flux fondu constitué par un eutectique entre K_2SO_4 et Na_2SO_4 . Son diagramme X, monophasé, donne $a = 8,332 \pm 0,005 \text{ \AA}$.

Ces paramètres sont en bon accord avec ceux que l'on peut calculer par la méthode des invariants de Poix (17): $8,293 \text{ \AA}$ pour FeNiCrO_4 , et $8,338 \text{ \AA}$ pour $\text{FeNi}_{0,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$.

La composition $\text{Fe}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{Ni}_{0,4}^{2+}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ est obtenue par la méthode céramique classique: chauffage sous vide d'un mélange convenable $\text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{NiO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ pendant 24 hr à 900°C . Son diagramme X, monophasé, est bien celui d'un spinelle pur; son paramètre n a pas été mesuré.

L'analyse chimique des chromites de fer-nickel est correcte:

FeNiCrO_4 :

$$\text{Fe}^{3+} \% = 24,3 \text{ (calculé } 24,35)$$

$$\text{Ni}^{2+} \% = 25,6 \text{ (calculé } 24,45)$$

$$\text{Cr}^{3+} \% = 22,4 \text{ (calculé } 22,55)$$

$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{NiCr}_3\text{O}_8$:

$$\text{Fe}^{2+} \% = 12,2 \text{ (calculé } 12,3)$$

$$\text{Fe}_{\text{total}} \% = 24,6 \text{ (calculé } 24,6)$$

$$\text{Ni}^{2+} \% = 12,8 \text{ (calculé } 12,9)$$

$$\text{Cr}^{3+} \% = 34,5 \text{ (calculé } 34,3).$$

Spectrométrie Mössbauer

Techniques expérimentales

Le spectromètre utilisé est le modèle A.M.E. 40C d'Elscint, à accélération constante, fonctionnant en transmission. Les spectres sont enregistrés sur 1024 canaux et repliés automatiquement. La masse de chaque échantillon est calculée pour contenir 10 mg de fer naturel par cm^2 . Pour éviter des effets de texture le produit est finement broyé et mélangé avec du nitrure de bore. Un four mis sous atmosphère d'hélium desséché, susceptible d'atteindre 700 K, est

couplé au spectromètre pour les manipulations réalisées au-dessus de la température ambiante.

Nous adoptons les notations suivantes pour la désignation des paramètres Mössbauer:

$\delta(\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1})$: déplacement isomérique, repéré par rapport au fer α à la température ambiante.

$\Delta(\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1})$: éclatement quadrupolaire mesuré dans l'état paramagnétique

$$\Delta = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{n^2}{3}\right)^{1/2}$$

$\Gamma(\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1})$: largeur à mi-hauteur d'une raie à profil de Lorentz.

$I(\%)$: intensité ou proportion relative d'un (ou d'une distribution) pic mesurée par son aire.

Il s'avère que les oxydes mixtes à valence mixte, à basse température, bien cristallisés aux R.X., étudiés dans leur état paramagnétique, ne présentent pas des raies étroites mais une bande d'absorption à profil caractéristique de la température de l'échantillon. Les spectres de $\text{Fe}_{0,47}^{2+}\text{Fe}_{0,47}^{3+}\text{Cr}_{1,88}^{3+}\square_{0,18}\text{O}_4$ en sont l'exemple (Fig. 3a). Afin d'analyser ce profil et pour ne pas conclure hâtivement qu'il est lié à un échange électronique $>4 \times 10^7 \text{ Hz}$ entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} nous avons étudié l'oxyde mixte ferreux $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4$ et l'oxyde mixte ferrique $\text{Fe}_{0,89}^{3+}\text{Cr}_{1,78}^{3+}\square_{0,33}\text{O}_4$.

$\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4$ a pu être synthétisé à des températures différentes. Les spectres correspondants, enregistrés à la température ambiante, sont également différents (Fig. 1a). Le pic d'absorption s'élargit au fur et à mesure que la température de préparation baisse. Pour rendre compte de cet élargissement, qui n'est pas forcément symétrique, nous avons raisonné en terme de distribution d'effet quadrupolaire; chaque doublet caractérisant un environnement particulier d'ions Fe^{2+} . Le spectre calculé est ajusté en minimisant la somme des

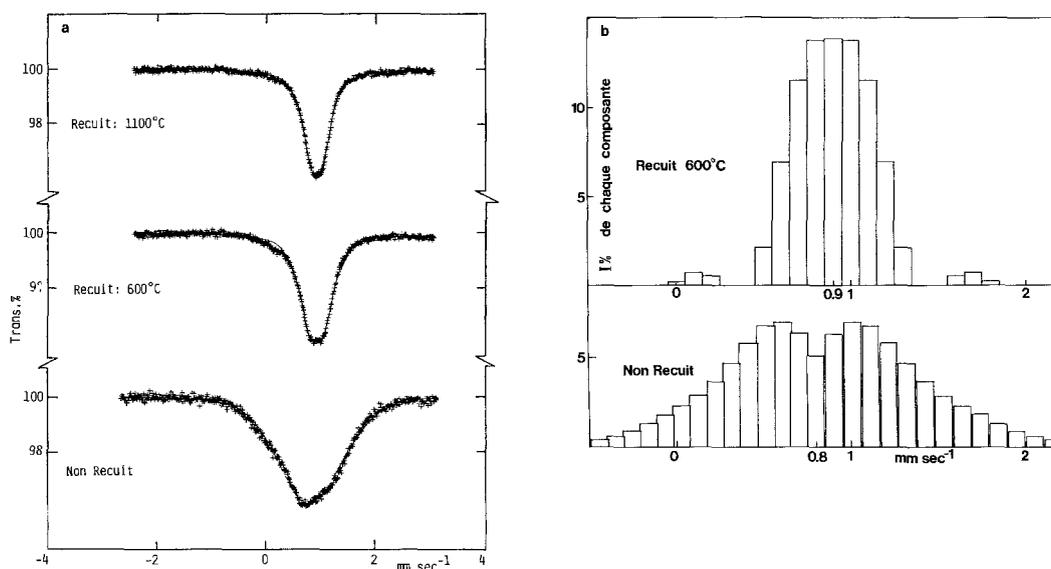


FIG. 1. (a) Spectres Mössbauer de $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_3^+\text{O}_4$ à la température ambiante. (b) Histogrammes des distributions d'effet quadrupolaire de Fe^{2+} tétraédrique dans $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_3^+\text{O}_4$.

carrés des écarts entre un ensemble de profils théoriques lorentziens et le spectre expérimental. Pour ce faire nous utilisons un programme mis au point par G. Le Caër (30) qui utilise la méthode décrite dans (31) où l'on peut faire intervenir une ou plusieurs distributions d'effet quadrupolaire.

Une bande d'absorption symétrique sera interprétée par une seule distribution où sont fixés: la même largeur de raie pour tous les pics, les limites de la zone explorée ainsi que le nombre de composantes (pas de la distribution). Le même déplacement isomérique est affecté à tous les doublets, sa valeur est un paramètre ajustable caractéristique de l'état d'oxydation de l'ion fer. Les proportions relatives des doublets sont également ajustables.

Une bande d'absorption dissymétrique sera encore interprétée par une distribution, mais la valeur unique du déplacement isomérique est remplacée par un ensemble, qui se répartit dans une zone selon un pas fixé. Les zones δ et Δ sont liées linéairement. Si la zone δ est étroite cela signifie

que l'on s'adresse à un même état d'oxydation de l'ion.

Nous avons ainsi constaté que ces distributions d'effet quadrupolaire sont plus manifestes pour les ions ferreux que pour les ions ferriques.

L'étude préliminaire de ces oxydes mixtes à valence unique du fer nous montre que l'existence de telles distributions ne doit pas être négligée dans l'étude des oxydes mixtes à valence mixte et nous verrons qu'elles peuvent expliquer l'allure des spectres de $\text{Fe}_{0,47}^{2+}\text{Fe}_{0,47}^{3+}\text{Cr}_{1,88}^{3+}\square_{0,18}\text{O}_4$.

Résultats

1. Le chromite ferreux $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_3^+\text{O}_4$

L'analyse de son spectre est importante dans la mesure où elle nous servira de référence pour les composés de valence mixte.

La Fig. 1a montre que le spectre dépend de la température de préparation. Le Tableau I donne les paramètres calculés, qui appellent les commentaires suivants:

TABLEAU I
PARAMÈTRES HYPERFINS DU Fe^{2+} TÉTRAÉDRIQUE DANS DIFFÉRENTS ÉCHANTILLONS DE $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^3+\text{O}_4$

Température de recuit (°C)	Modèle	δ (mm · sec ⁻¹)	Δ (mm · sec ⁻¹)	Γ (mm · sec ⁻¹)	χ^2
1100	1 singulet	0,906	0	0,48	2,7
	1 doublet	0,906	0,20	0,37	1,2
600	1 doublet	0,898	0,26	0,45	2,0
	1 distribution de doublets	0,90	(0,33)	0,35	2,7
Non recuit	1 distribution de doublets	(0,83)	(0,8)	0,35	1,9

—La valeur $\delta = 0,9 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ doit être prise comme représentative de Fe^{2+} tétraédrique.

—Le produit recuit à 600°C renferme une trace de Fe^{3+} (signal vers $0,15 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ correspondant à la composante de basse énergie d'un doublet qui pourrait être centré vers $0,3 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$). D'autre part, un seul doublet n'ajuste pas correctement le spectre (largeur trop grande); une distribution d'éclatement quadrupolaire convient mieux, et son histogramme est donné Fig. 1b; cette situation traduit vraisemblablement des inhomogénéités dues à la faible température de recuit.

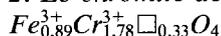
—En effet ce phénomène s'accroît dans le produit non recuit, jusqu'à induire une distribution de déplacement isomérique; pour rendre compte de l'asymétrie du spectre, nous avons corrélié linéairement les composantes des 2 distributions par la relation

$$\delta = A(\Delta - \Delta_{\min}) + B$$

$$\Delta_{\min} = 0, \quad A = 0,02, \quad B = 0,800.$$

L'histogramme ainsi obtenu est représenté à la Fig. 1b.

2. Le chromite de fer trivalent:



Un seul spectre a été enregistré à la température ambiante (Fig. 2a). Un doublet sy-

métrique à raies trop larges pour du Fe^{3+} ($\Gamma \sim 0,6 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$) l'ajuste avec $\chi^2 = 1,1$ ($\delta = 0,29 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$, $\Delta = 1,0 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$). Là aussi nous pensons que la distribution d'éclatement quadrupolaire de l'histogramme Fig. 2b est plus significative.

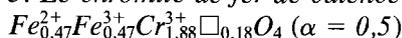
Les valeurs de ses paramètres, qui nous serviront de référence pour la suite, sont les suivantes:

$$\delta = 0,28 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$\langle \Delta \rangle = 1 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1},$$

$$\Gamma = 0,30 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}, \quad \chi^2 = 1,3.$$

3. Le chromite de fer de valence mixte:



Plusieurs spectres ont été enregistrés de 222 à 555 K (Fig. 3a), et dépouillés sur la base des paramètres observés ci-dessus pour Fe^{2+} et Fe^{3+} , avec des distributions d'éclatement quadrupolaire comme précédemment.

On admettra, d'autre part, en première approximation, que le fer est en site tétraédrique. En effet on sait (16) que le fer trivalent est entièrement tétraédrique dans le chromite lacunaire; pour Fe^{2+} , la compétition avec les lacunes est plus ouverte, cependant quand ce cation est en site octaédrique, il donne généralement lieu à un éclatement quadrupolaire de $2 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ au moins à cause de la distorsion trigonale de ce site (29), ce qui ne semble pas être le

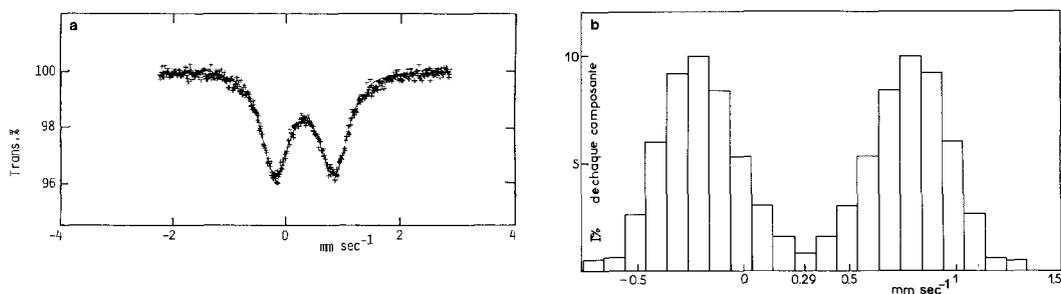


FIG. 2. (a) Spectres Mössbauer de $\text{Fe}_{0.89}\text{Cr}_{1.78}\square_{0.33}\text{O}_4$ à la température ambiante. (b) Histogramme de la distribution d'effet quadrupolaire de Fe^{3+} tétraédrique dans $\text{Fe}_{0.89}\text{Cr}_{1.78}\square_{0.33}\text{O}_4$.

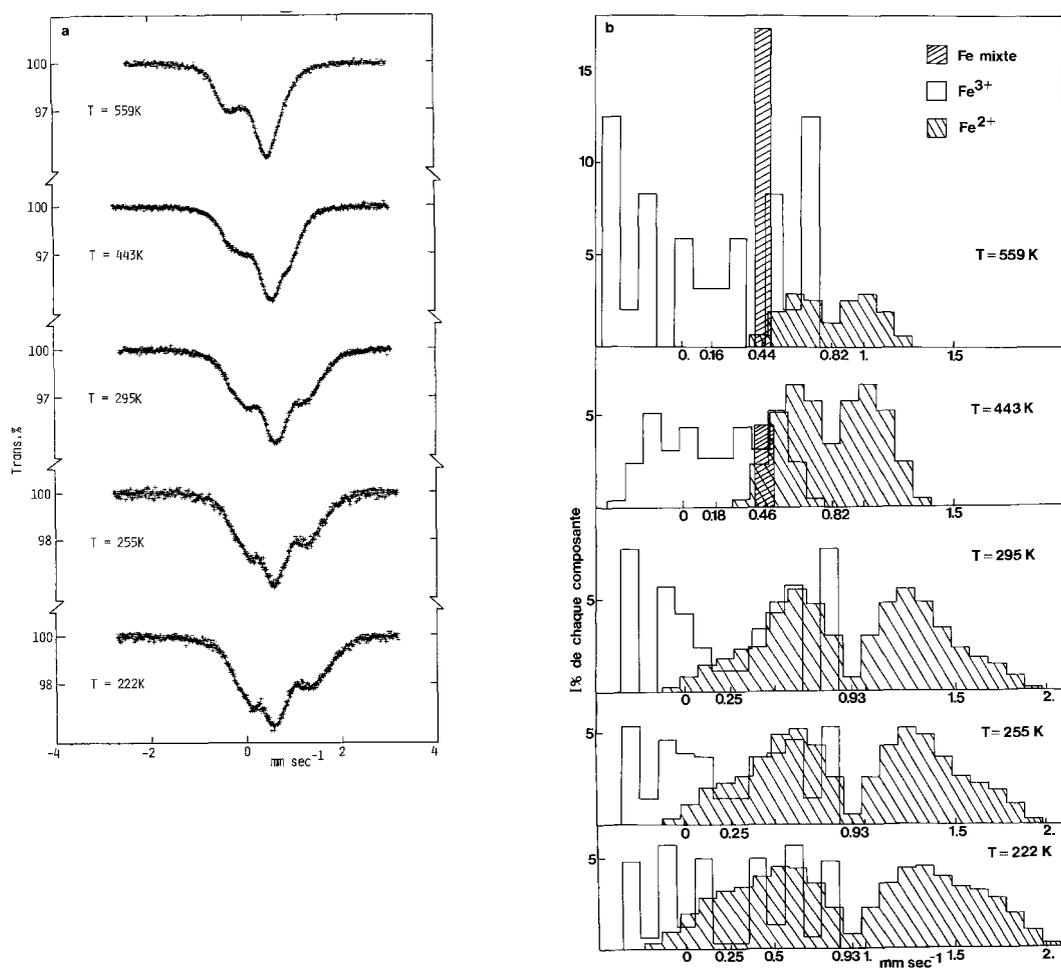


FIG. 3. (a) Spectres Mössbauer de $\text{Fe}_{0.47}^{2+}\text{Fe}_{0.47}^{3+}\text{Cr}_{1.88}^{3+}\square_{0.18}\text{O}_4$ en fonction de la température. (b) Histogrammes des distributions d'effet quadrupolaire des différents types de fer dans $\text{Fe}_{0.47}^{2+}\text{Fe}_{0.47}^{3+}\text{Cr}_{1.88}^{3+}\square_{0.18}\text{O}_4$.

cas ici si on en juge par la distribution de l'éclatement quadrupolaire donné par la Fig. 3b.

A basse température la zone d'absorption est très étalée entre ~ -1 et $\sim +2$ $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$. Elle ne montre pas de structure fine mais présente une région de forte absorption à maximum situé vers $0,6$ $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$. La position de ce maximum reste fixe entre 222 et 295 K, puis diminue dans l'échelle des vitesses quand la température s'élève, pour atteindre $\sim 0,45$ $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ à 559 K. A cette dernière température la zone globale d'absorption est plus ramassée car à partir de 295 K on constate un recul de l'aile haute énergie du spectre.

Pour expliquer ces observations et notamment le maximum d'absorption on peut faire l'hypothèse d'un échange électronique rapide entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} qui serait déjà établi à 222 K avec une fréquence de relaxation $\nu > 4 \times 10^7$ Hz. Ce fer mixte, en état d'équilibre dynamique, donnerait un singulet d'absorption vers $0,60$ $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} non affectés par ce "hopping" fournissant le complément du spectre. En effet, dans les cas, expérimentalement bien établis, où les signaux relatifs aux ions gelés se fondent en un signal unique, traduisant une valence mixte, le spectre tend vers un singulet (ou un sextuplet en dessous de la température d'ordre magnétique): Fe_3O_4 (1), Eu_3S_4 (18), CaFe_3O_5 (19).

Ici plusieurs affinements ont été réalisés pour tester ce modèle en prenant pour paramètres

$$\delta_{\text{Fe}^{3+}} \sim 0,25 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\delta_{\text{Fe}^{2+}} \sim 0,9 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\delta_{\text{Fe mixte}} \sim 0,3-0,6 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\Gamma_{\text{Fe}^{3+}} = 0,30 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\Gamma_{\text{Fe}^{2+}} = 0,35 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

$$\Gamma_{\text{Fe mixte}} = 0,30 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$$

des distributions d'éclatement quadrupolaire de pas $0,2$ $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ pour représenter les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Les résultats des meilleurs affinements sont portés dans le Tableau II, les histogrammes correspondants sont à la Fig. 3b.

Il s'avère que deux distributions Fe^{2+} et Fe^{3+} suffisent pour ajuster les spectres de 222, 255, et 295 K. La distribution Fe^{2+} est très étalée pour rendre compte du flanc d'absorption situé vers 2 $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$, si bien que les deux distributions se recouvrent au centre de ce spectre, recouvrement qui explique le maximum d'absorption centré vers $0,60$ $\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ —le calcul annule l'adjonction d'un pic supplémentaire à ce niveau.

Il n'en est plus de même pour les spectres de 443 et 559 K où là, les deux distributions sont insuffisantes pour un ajustement correct, un pic supplémentaire est nécessaire, qui représente, respectivement, $\sim 4,5$ et 17% de l'intensité totale d'absorption.

TABLEAU II

PARAMÈTRES HYPERFINS DES DIFFÉRENTS TYPES DE FER DANS $\text{Fe}_{0,47}^{2+}\text{Fe}_{0,47}^{3+}\text{Cr}_{1,88}^{3+}\square_{0,18}\text{O}_4$

T (K)	Distribution Fe^{3+}		Distribution Fe^{2+}		Fe "mixte"		χ^2
	δ ($\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	I %	δ ($\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	I %	δ ($\text{mm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	I %	
559	0,16	64	0,82	19	0,44	17	2,23
443	0,18	48	0,82	47,5	0,46	4,5	1,57
295	0,25	43	0,93	57	—	—	1,88
255	0,25	41	0,93	59	—	—	1,47
222	0,25	35	0,93	65	—	—	1,64

Ces résultats nous conduisent à penser qu'un échange électronique rapide $\nu > 4 \times 10^7$ Hz n'affecte que $\sim 4,5\%$ du fer à 443 K qui atteint $\sim 17\%$ à 559 K. A la température ambiante et a fortiori en-dessous un tel processus ne doit pas exister.

Sur la Fig. 4 nous avons porté les variations des intensités relatives des ions "gelés" Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction de la température. On observe une disparition des Fe^{2+} compensée par une augmentation des Fe^{3+} (compensée partiellement à 443 et 559 K par Fe_{mixte}). Aux températures inférieures à $T = 295$ K, puisqu'il y a variation du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ des intensités, on peut penser que le phénomène s'amorce à des fréquences $\nu \sim 10^8$ Hz; à ce stade l'état dynamique du fer mixte n'est certainement pas traduit par un singulet fin mais par un signal plus complexe qui reste à préciser par un modèle mathématique plus élaboré, qui entre autre, prendrait en compte la valeur de ν . Une variation similaire en fonction de la température a déjà été signalée à plusieurs reprises, notamment dans les Réfs. (2, 4): Tricker *et al.* admettent le passage de l'électron mobile dans une bande de conduction. Bien que rapporté par plusieurs auteurs, ce type de variation n'a pas encore reçu à notre connaissance d'interprétation définitive.

Enfin on note sans surprise la diminution du déplacement isomérique quand la température s'élève, car elle est même inférieure à ce que l'on pourrait prévoir par

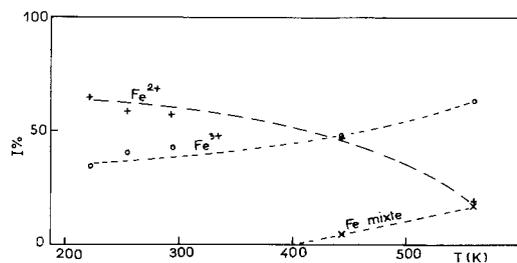


FIG. 4. Variation des proportions relatives de chaque type de fer dans $\text{Fe}_{0,47}\text{Fe}_{0,47}\text{Cr}_{1,88}\text{O}_4$ en fonction de la température.

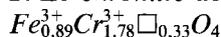
l'effet Doppler du second ordre tel qu'on l'observe, par exemple, dans Fe_2PO_5 (20). Par contre il paraît difficile de savoir si la forme de la distribution d'éclatement quadrupolaire du fer trivalent est entièrement significative; on pourrait certainement l'améliorer en prenant un pas plus grand, mais il en résulterait peut-être une perte d'information.

Discussion

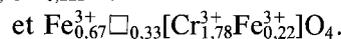
1. Le chromite ferreux: $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^3+\text{O}_4$

Nous passons rapidement sur ce point où nos résultats confirment les travaux antérieurs (21) et nous servent de référence pour Fe^{2+} tétraédrique.

2. Le chromite de fer trivalent:



Si le déplacement isomérique est parfaitement typique du fer trivalent tétraédrique (12), par contre le fort éclatement quadrupolaire mérite d'être souligné. Naturellement ce phénomène semble pouvoir être attribué aux lacunes dont la distribution est comprise entre les deux cas limites:

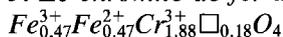


Cependant la deuxième formulation provoque normalement un second doublet avec des valeurs de δ et Δ légèrement supérieures (12). De plus rappelons que d'après une étude antérieure (16) la distribution est certainement proche de la première formulation.

Dans tous les cas, les lacunes provoquent des dissymétries locales qui contribuent au gradient de champ électrique, et de tels effets quadrupolaires importants ont souvent été mentionnés pour Fe^{3+} dans un site de basse symétrie, par exemple dans $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_3$ (22), ou dans un site T_d perturbé

par des lacunes comme dans $\text{Li}_5\text{□}_2(\text{Fe,Al})\text{O}_4$ (23).

3. Le chromite de fer de valence mixte:



A 222, 255, et 295 K les spectres s'interprètent par des contributions séparées des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

A 443 et 559 K il est nécessaire d'y ajouter un pic supplémentaire qui représente, respectivement, 4,5 et 17% de l'intensité totale, et est situé aux valeurs $\delta = 0,46$ et $0,44 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$, ce qui, compte tenu de l'effet Doppler de second ordre, correspondrait à $\delta \sim 0,5 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ à la température ambiante. On peut penser qu'il s'agit bien là d'un signal de valence mixte au sens d'un échange électronique rapide ($\nu > 4 \times 10^7 \text{ Hz}$). Il est intéressant de noter que dans MoFe_2O_4 , le signal attribué par Gupta *et al.* (12) à une relaxation rapide sur les sites tétraédriques est enregistrée à $\delta = 0,57 \pm 0,02 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ pour une température de 450 K. La correspondance est donc satisfaisante.

Si l'on admet donc que l'échange électronique atteint la fréquence de saut de $4,7 \times 10^{-8} \text{ Hz}$ un peu au-dessous de 443 K, disons 423 K environ, on peut calculer la barrière d'énergie franchie par les électrons, qui sautent entre sites énergétiquement équivalents, par la relation

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) f = \frac{\Delta W}{h},$$

où

- ν_0 est de l'ordre de $5 \times 10^{12} \text{ Hz}$ (3).
- f est la fraction d'électrons itinérants occupant, à l'équilibre thermique, les sites sur lesquels les électrons peuvent sauter.
- ΔW est la différence d'énergie des signaux relatifs aux ions isolés, soit ici environ $0,8 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ (entre pics et non entre déplacements isomériques) qui correspond, d'après le principe d'incertitude, à $\nu = 4,2 \times 10^7 \text{ Hz}$.
- E est l'énergie d'activation du transfert

(physiquement il s'agit de l'énergie, empruntée aux vibrations thermiques, nécessaire pour creuser un puits de potentiel équivalent sur un site voisin, afin de permettre le passage par effet tunnel).

Le calcul conduit ici à $E = 0,40 \text{ eV}$ à 423 K pour $f = 0,5$, car, à l'instar de Lotgering et Van Diepen (3), nous considérons ici la température à laquelle commence l'échange électronique rapide ($\nu \geq 4,2 \times 10^7 \text{ Hz}$), et il commence naturellement entre sites énergétiquement équivalents qui ont donc, de ce fait, la même population en électrons mobiles.

L'incertitude sur la valeur de E est assez difficile à apprécier. Elle vient notamment de ν_0 , encore que E varie comme $\ln \nu_0$, donc assez lentement. Le point important c'est que le calcul ci-dessus suppose implicitement le régime adiabatique, c'est-à-dire que le transfert a lieu pour chaque coïncidence énergétique entre sites voisins, ou, en d'autres termes, qu'il est limité par l'inertie du système de phonons (13). Néanmoins ceci semble confirmé par les mesures de conductivité électrique qui donnent la même valeur de $0,40 \text{ eV}$ pour énergie d'activation (24).

Il faut cependant se demander si la petite fraction de fer qui résonne à une fréquence voisine d'un fer de valence mixte ne correspondrait pas au fer susceptible d'occuper les sites octaédriques sur lesquels, rappelons le, se trouvent au maximum 0,12 site par formule susceptible de recevoir des ions fer. Il s'agirait de paires possibles qui sont statistiquement peu nombreuses. Si l'on a, en site octaédrique 0,06 Fe^{2+} et 0,06 Fe^{3+} , la probabilité qu'un ion fer ait un ion fer de l'autre valence parmi ses 6 premiers voisins est de 0,6. L'intensité du signal Mössbauer correspondant serait de $0,26 \times 0,12/0,94 = 0,033$, soit environ 3% de l'intensité totale.

On peut également se demander si malgré la covalence limitée, ce faible signal de valence mixte ne peut pas correspondre à un

transfert $\text{Fe}_A\text{-O-Fe}_B\text{-O-Fe}_A$, car il suffit de très peu de fer en B pour que chaque Fe_A ait une probabilité notable de trouver un Fe_B parmi ses 12 premiers voisins B (par exemple $[\text{Fe}_B] = 0,01$ donne une probabilité de 0,11). L'énergie d'activation du transfert engloberait alors celle correspondant à la différence d'énergie entre les sites A et B.

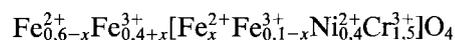
Nous reviendrons sur ces deux points dans la conclusion.

D'autre part, une autre possibilité qui doit encore être envisagée est celle d'une relaxation entre 2 niveaux d'énergie, pour laquelle divers modèles stochastiques, comme par exemple celui de Blume et Tjon (25), ont été invoqués dans des solutions solides, compte-tenu de dissymétries locales (26): quand la température décroît, la relaxation devient lente devant $h/2\pi E$, ce qui introduit un éclatement quadrupolaire (27). Néanmoins ce comportement n'a pas été observé, à notre connaissance, dans des composés de valence mixte qui tendent, quand la température s'élève, à donner un signal unique et pondéré (28).

4. Les chromites de fer-nickel de valence mixte

Les phases $\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{Ni}_{0,5}^{2+}\text{Cr}_{1,5}^{3+}\text{O}_4$ et $\text{Fe}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{Ni}_{0,4}^{2+}\text{Cr}_{1,5}^{3+}\text{O}_4$ conduisent à des spectres très semblables à ceux du chromite de fer de valence mixte. Il ne semble donc pas utile de les reproduire ici.

En première approximation, on admettra les distributions suivantes, justifiées par la forte stabilisation de Ni^{2+} et Cr^{3+} en site octaédrique par le champ cristallin:



$$(x < 0,1).$$

Dans le premier, la fraction de fer ayant un déplacement isomérique caractéristique d'un fer de valence mixte est de 7,5% à 440 K, et de 10% à 550 K, tandis que dans le second elle est de 10,5% à 435 K et de 17%

à 590 K. Ces valeurs, plus élevées que dans le chromite de fer de valence mixte peuvent être l'indication qu'il y a davantage de fer octaédrique; néanmoins la distribution n'est pas connue avec certitude.

Conclusion

La principale indication, apportée par le présent travail, est la suivante: quand le fer est totalement, ou principalement, localisé en site tétraédrique, il n'y a pas ou peu de relaxation électronique, jusqu'à 450 K environ, qui se fasse à une fréquence rapide, c'est-à-dire ici à 4×10^7 Hz approximativement.

En effet, c'est seulement à partir de 443 K que l'analyse des spectres nécessite une composante correspondant à un fer de valence mixte, qui représente une petite fraction du fer, donc sans commune mesure avec le cas de figure décrit par Gupta *et al.* (12) pour MoFe_2O_4 , où tout le fer tétraédrique est impliqué dans un tel processus, et sur lequel nous reviendrons (29).

Dans $\text{Fe}_{0,47}^{2+}\text{Fe}_{0,47}^{3+}\text{Cr}_{1,88}^{3+}\square_{0,18}\text{O}_4$, il est intéressant de noter que la température à laquelle l'échange électronique devient rapide, par rapport à la constante de temps de la spectrométrie Mössbauer, évaluée ici à $(4 \times 10^7)^{-1}$ sec, est de l'ordre de 420 K, ce qui correspond à une barrière d'énergie de l'ordre de 0,4 eV, précisément celle trouvée, par ailleurs, pour la conductivité.

Cette composante de valence mixte est légèrement supérieure dans $\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{Ni}_{0,5}^{2+}\text{Cr}_{1,5}^{3+}\text{O}_4$ et sensiblement plus forte dans $\text{Fe}_{0,6}^{2+}\text{Fe}_{0,5}^{3+}\text{Ni}_{0,4}^{2+}\text{Cr}_{1,5}^{3+}\text{O}_4$, ce qui pourrait donc confirmer la participation d'une fraction de fer octaédrique au processus de saut.

Néanmoins, le calcul a montré dans le cas du chromite de fer de valence mixte que même si toutes les lacunes étaient en site A, et le fer parfaitement partagé en Fe^{2+} et Fe^{3+} sur les sites octaédriques ainsi libérés, la relaxation rapide ne pourrait dépasser 3% du fer total (quelle que soit la tempéra-

ture). Il semble donc impératif de faire appel à un processus de transfert indirect $\text{Fe}_A\text{-O-Fe}_B\text{-O-Fe}_A$, qui nécessite beaucoup moins de fer octaédrique, et qui peut augmenter avec la température, l'énergie d'activation incorporant alors la barrière d'énergie entre les sites *A* et *B*, ce qui explique sa valeur élevée de $\sim 0,4$ eV (alors que sur les sites octaédriques elle est environ 10 fois plus faible (1)).

Références

1. C. GLEITZER ET J. B. GOODENOUGH, *Struct. Bonding*, à paraître.
2. F. GRANDJEAN ET A. GERARD, *J. Magn. Magn. Mater.* **15-18**, 1001 (1980).
3. F. LOTGERING ET A. VAN DIEPEN, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 565 (1977).
4. M. TRICKER, P. VAISHNAVA, J. MARSHALL, J. DONALSON, ET R. GRIMSEY, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 95 (1981).
5. C. SRIVASTAVA, S. SHRINGI, ET R. SRIVASTAVA, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **14**, 204 (1976).
6. H. N. OK ET B. EVANS, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **14**, 2956 (1976).
7. R. G. BURNS, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **9**, 345 (1981).
8. B. BALKO ET G. HOY, *J. Phys. Colloid Chem.* **2**, 320 (1979).
9. M. ROBBINS, G. WERTHEIM, R. SHERWOOD, ET D. BUCHANAN, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 717 (1971).
10. S. BANERJEE, W. O'REILLY, T. GIBB, ET N. GREENWOOD, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1323 (1967).
11. J. LEE ET D. SCHROEER, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 739 (1976).
12. M. GUPTA, S. KANETKAR, S. DATE, A. NIGAKEVAR, ET A. SINHA, *J. Phys. C* **12**, 2401 (1979).
13. N. F. MOTT ET E. A. DAVIS, "Electronic Processes in Noncrystalline Materials," Oxford Univ. Press (Clarendon), London/New York (1979).
14. A. ROUSSET, F. CHASSAGNEUX, ET B. GILLOT, *Annu. Chim.* **8**, 227 (1983); A. ROUSSET, J. PARIS, ET P. GERITI, *Annu. Chim.* **7**, 57 (1972).
15. B. GILLOT, J. F. FERRIOT, G. DUPRE, ET A. ROUSSET, *Mater. Res. Bull.* **11**, 843 (1976).
16. A. ROUSSET, J. PARIS, ET P. MOLLARD, *Annu. Chim.* **7**, 119 (1972).
17. P. POIX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1085 (1965).
18. O. BERKOOZ, M. MALAMUD, ET S. SHTRIKMANN, *Solid State Commun.* **6**, 185 (1968).
19. E. MILLON, Diplôme d'Etudes Approfondies, Nancy, 1983.
20. R. IRALDI, G. LE CAËR, ET C. GLEITZER, *Solid State Commun.* **40**, 145 (1981).
21. M. TANAKA, T. FOKORO, ET Y. AIYAMA, *J. Phys. Soc. Jpn.* **21**, 262 (1966).
22. A. MODARESSI, A. COURTOIS, R. GERARDIN, B. MALAMAN, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **47**, 245 (1983).
23. C. LE CORRE, A. MALVE, C. GLEITZER, ET J. FOCT, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **274**, 466 (1972).
24. B. GILLOT, travaux non publiés.
25. M. BLUME ET J. A. TJON, *Phys. Rev.* **165**, 446 (1968).
26. H. LEIDER ET D. PIPKORN, *Phys. Rev.* **165**, 494 (1968).
27. F. S. HAM, *Phys. Rev.* **160**, 328 (1967).
28. D. B. BROWN ET J. T. WROBLESKI (Eds.), "Mixed-Valence Compounds," Riedel, Dordrecht, 1980.
29. A. RAMDANI, thèse, Nancy, 1984.
30. G. LE CAËR, Communication privée.
31. G. LE CAËR ET J. M. DUBOIS, *J. Phys. E* **12**, 1083 (1979).