

Structure d'un ferrite hexagonal: la phase $(Zn_2)W$, $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$ stoechiometrie du composé

M. N. DESCHIZEAUX-CHERUY ET M. VALLET-REGI*

*Laboratoire de Matériaux du Génie Physique, ENS-IEG, Domaine
Universitaire, BP 46, 38 402, St Martin D'Hères, France*

ET J. C. JOUBERT

Laboratoire de Cristallographie, CNRS B.P. 166, 38 042 Grenoble, France

Received July 2, 1984; in revised form September 24, 1984

Nous avons entrepris la détermination de la structure du ferrite hexagonal $(Zn_2)W$, $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$ par diffraction des rayons X sur un monocristal. L'étude du fer situé dans le site bipyramidal, position $2d$ à 5 voisins oxygène et rendu en partie responsable de la forte anisotropie magnétique uniaxiale de cette phase montre qu'une distribution statistique entre deux positions $4f$ écartées de $0,17 \text{ \AA}$ de part et d'autre du plan de base (taux d'occupation $\frac{1}{2}$) est beaucoup plus vraisemblable. Des mesures de résistivité ont permis de vérifier que du fer bivalent avait été substitué à du zinc dans le composé au cours de la synthèse. © 1985 Academic Press, Inc.

The hexagonal ferrite $(Zn_2)W$, $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$ structure has been investigated by single crystal X-ray diffraction. The study of the iron in the $2d$ position with five neighbors, partly responsible for the uniaxial anisotropy of this phase shows that a statistical distribution between two positions at a distance of 0.17 \AA on either side of the base plane (occupancy $\frac{1}{2}$) is much more likely. Resistivity measurements show the presence of bivalent iron substituted for zinc in the compound. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Dans le diagramme de phase ternaire BaO , MeO , Fe_2O_3 , où Me est un cation métallique bivalent, plusieurs phases stables ont été synthétisées, elles cristallisent dans des mailles hexagonales ou trigonales (Went *et al.* (1)) et forment la famille des ferrites hexagonaux. Leur importante aimantation à saturation à la température ambiante ainsi que leur forte anisotropie

uniaxiale, ou planaire dans certains cas en font des matériaux de choix dans des applications telles que les aimants permanents ou les dispositifs pour hyperfréquences.

Nous avons analysé en détail, par diffraction des rayons X la structure de type W d'un monocristal de formule voisine de $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$, isotype de $BaFe_{18}O_{27}$ dont une première approche structurale a été proposée par Braun (2).

Le modèle proposé est basé sur un empilement compact de couches d'oxygène, des cations métalliques bi ou trivalents vont se loger dans les sites intersticiels tétraédri-

* Actuellement—Departamento de Quimica Inorganica, Facultad de Ciencias Quimicas, Universidad Complutense, Madrid 3, Espagne.

ques ou octaédriques tandis que l'ion baryum se substitue à un oxygène dans une couche compacte. Cette structure peut être décrite à l'aide de blocs S et R. (Fig. 1). Le bloc S est un élément de structure spinelle vu selon l'axe [111] de la maille cubique conventionnelle, il contient deux couches d'oxygène qui, avec les premières couches d'oxygène des blocs adjacents, forment un empilement cubique compact. Sa composition est $ZnFe_5O_8$. Entre les deux couches d'oxygène, un atome de fer et l'atome de zinc sont en site tétraédrique et un deuxième atome de fer est en site octaédrique. Les 3 autres atomes de fer sont dans des sites octaédriques formés avec la contribution des couches d'oxygène des blocs adjacents. Le bloc R de composition $BaFe_6O_{11}$ est formé par un empilement hexagonal compact de trois couches d'oxygène, dans la couche centrale qui est un plan miroir, un atome d'oxygène est substitué par un atome de baryum. Deux atomes de fer sont en site octaédrique de part et d'autre de ce plan miroir, trois sont en site octaédrique sur les limites du bloc. Dans ce bloc un

atome de fer est situé dans un site constitué de deux tétraédres ayant une face commune dans le plan miroir (site à 5 voisins), ou discutera la configuration précise de ce site. La structure peut se schématiser par un empilement de blocs suivant la séquence $R \text{ SS } R^* \text{ S}^* \text{ S}^*$ où ceux qui sont marqués d'une astérisque ont subi une rotation de 180° autour de l'axe c (Fig. 1).

Préparation

Nous avons réalisé la synthèse des monocristaux de $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$ par la méthode du flux: un mélange de composition molaire BaO , $2ZnO$, $6,5Fe_2O_3$, Na_2CO_3 est broyé dans un mortier en agate puis est mis dans un creuset de platine fermé par un couvercle et placé directement dans un four à la température de $1340^\circ C$. Le mélange fondu est maintenu à cette température pendant 24 hr pour assurer une répartition homogène de tous les constituants.

Le four est ensuite refroidi lentement grâce à un contrôle automatique, à une vitesse de $4^\circ C$ par heure jusqu'à $1050^\circ C$, température inférieure à celle du solidus. Le creuset de platine est alors sorti du four et refroidi dans l'air à la température ambiante.

Les cristaux sont extraits par attaque du solidus à l'acide nitrique dilué chaud pendant cinq jours, lavés à l'eau distillée puis à l'acétone et séchés à l'air.

Une mesure, par absorption atomique sur un monocristal, destinée à détecter la présence de sodium dans la structure n'a permis de n'en déceler que des traces, sans doute contenues dans des inclusions du cristal.

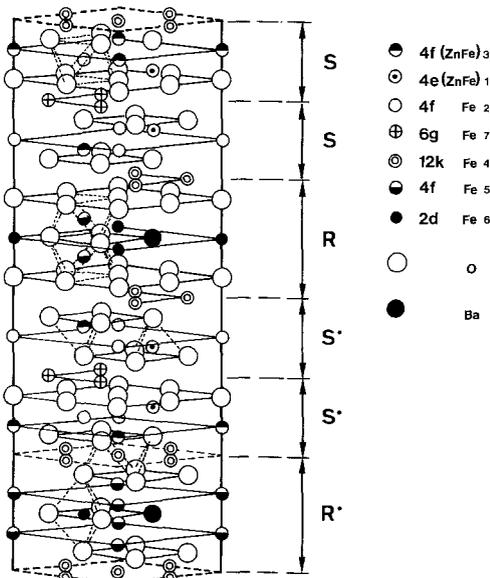


FIG. 1. Structure de la phase $(Zn_2)W$.

Détermination précise de la structure par diffraction des rayons X

Les mesures d'intensité des raies diffractées ont été faites sur un diffractomètre à quatre cercles Philips PW 1100 équipé d'un

tube à foyer fin à anticathode de molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). Le faisceau incident est la raie (002) diffractée par un monochromateur de graphite.

L'échantillon est un monocristal taillé en forme de sphère de 0,19 mm de diamètre. Nous avons enregistré 2737 réflexions dans l'intervalle θ de 5 à 30° sur une demi sphère de l'espace réciproque. Le balayage d'une raie de diffraction s'effectue par un mouvement simultané en ω et 2θ à une vitesse de 0,04°/s, la mesure est faite par intégration dans un intervalle de 1,5° en θ par la technique de pas à pas en ω .

Les paramètres de maille ont été affinés en utilisant 23 raies, les corrections de zéro étant obtenues en mesurant les valeurs ω et $-\omega$ pour chacune des réflexions. Un affinement par moindres carrés a donné

$$a = 5,913 (3) \text{ \AA}$$

$$c = 32,96 (3) \text{ \AA}.$$

Le fond continu est déterminé de part et d'autre de chacune des raies. La mesure fréquente de trois réflexions standards permet de vérifier l'orientation du cristal.

Nous avons corrigé les valeurs des intensités intégrées du facteur de Lorentz-polarisation ainsi que de l'absorption ($\mu R = 1,45$).

Une fois moyennées dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ (déterminé à partir des extinctions observées sur les films de précession) nous avons obtenu 373 réflexions indépendantes.

Les programmes de S.D.P. (7) nous ont permis de déterminer les paramètres de la structure. Le Tableau I donne les positions finales après affinement ainsi que les paramètres de vibrations thermiques anisotropes β_{ij} correspondant à chaque atome. Le résidu et le résidu pondéré sont respectivement de 0,022 et 0,024.

Le Tableau II donne les amplitudes des vibrations thermiques dans les directions des axes principaux des ellipsoïdes ainsi que les positions de ces axes par rapport aux axes cristallographiques (hexagonaux).

Discussion

Nous pouvons repérer la structure de la phase $Zn_2(W)$ sur la Fig. 1 et étudier les différents polyèdres de coordination. Cette structure possède un plan de symétrie parallèle à (a, b) à la côte $z = 0,25$.

(1) *Dans le bloc spinelle.* Nous avons deux sites tétraédriques, l'affinement des taux d'occupation montre que ces deux

TABLEAU I
POSITIONS DES ATOMES ET PARAMÈTRES THERMIQUES DE $BaZn_2Fe_{16}O_{27}$ —GROUPE D'ESPACE $P6_3/mmc$

Position	x	y	z	$\beta_{11} \times 10^4$	$\beta_{22} \times 10^4$	$\beta_{33} \times 10^5$	$\beta_{12} \times 10^4$	$\beta_{13} \times 10^5$	$\beta_{23} \times 10^5$	
Ba	2b	0	0	$\frac{1}{2}$	42(2)	42(2)	11(1)	42(2)	0	0
(ZnFe) ₁	4e	0	0	0,05623(5)	48(6)	48(6)	4(2)	48(5)	0	0
Fe ₂	4f	1/3	2/3	-0,42523(4)	40(3)	40(3)	2(1)	40(3)	0	0
(ZnFe) ₃	4f	1/3	2/3	0,09364(4)	27(4)	27(4)	4(1)	27(4)	0	0
Fe ₄	12k	-0,16413(7)	-0,3282(1)	0,15045(2)	3(2)	26(2)	9(1)	26(2)	1(3)	3(6)
Fe ₅	4f	1/3	2/3	0,20807(4)	36(4)	36(4)	5(1)	36(4)	0	0
Fe ₆	4f	1/3	2/3	-0,2449(1)	17(6)	17(6)	30(2)	17(6)	0	0
Fe ₇	6g	1/2	0	0	48(2)	44(3)	8(1)	44(3)	-12(5)	-25(10)
O ₁	12k	-0,1790(3)	-0,3580(6)	0,03523(12)	55(8)	34(10)	16(3)	34(10)	5(2)	11(3)
O ₂	4f	1/3	2/3	0,0348(2)	71(2)	71(2)	1(4)	71(2)	0	0
O ₃	12k	0,51248(3)	0,02495(7)	0,10997(10)	37(8)	25(9)	9(4)	25(9)	32(8)	65(3)
O ₄	4e	0	0	0,1139(2)	32(2)	32(2)	7(5)	32(2)	0	0
O ₅	12k	0,1649(4)	0,3298(7)	0,1793(1)	42(2)	43(9)	15(4)	43(9)	-15(7)	-15(7)
O ₆	4f	1/3	2/3	-0,3209(2)	24(8)	24(7)	18(6)	24(7)	0	0
O ₇	6h	0,4853(5)	0,9707(10)	$\frac{1}{2}$	42(10)	17(15)	10(4)	17(15)	0	0

TABLEAU II
VIBRATIONS THERMIQUES DES ATOMES DANS LA
PHASE Zn₂(W)

	Amplitude (Å)	Angle avec:		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Ba	0,078	90	90	0
	0,076	150	30	90
	0,076	60	60	90
(ZnFe) ₁	0,079	150	30	90
	0,079	60	60	90
	0,038	90	90	0
Fe ₂	0,073	148	28	90
	0,073	58	61	90
	0,036	90	90	0
(ZnFe) ₃	0,062	150	30	90
	0,062	60	60	90
	0,051	90	90	0
Fe ₄	0,073	90	86	4,5
	0,067	0	120	90
	0,059	90	30	94
Fe ₅	0,069	148	28	90
	0,069	58	62	90
	0,052	90	90	0
Fe ₆	0,134	90	90	0
	0,048	150	30	90
	0,048	60	60	90
Fe ₇	0,082	0	120	90
	0,080	90	40	118
	0,062	90	66	28
O ₁	0,094	90	83,5	7,5
	0,093	0	120	90
	0,067	90	30,8	97,5
O ₂	0,098	150,7	3,7	90
	0,098	60,7	60,3	90
	0,023	90	90	0
O ₃	0,085	90	57,5	38,4
	0,076	180	60	90
	0,038	90	132,7	51,6
O ₄	0,063	149,3	29,3	90
	0,063	59,3	60,7	90
	0,061	90	90	0
O ₅	0,094	90	107,9	20,8
	0,074	0	120	90
	0,072	90	36	69,2
O ₆	0,100	90	90	0
	0,059	148	28	90
	0,059	58	62	90
O ₇	0,078	0	120	90
	0,075	90	90	0
	0,045	90	30	90

sites sont occupés en partie par du zinc, en partie par du fer, mais les proportions sont différentes sur les deux sites.

Le site 4*e* (ZnFe)₁ (0 0 0,05623) contient du fer et du zinc en proportions équivalentes (50% de fer et 50% de zinc) tandis que le site 4*f* ($\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0,09364$)(ZnFe)₃ contient 90% de fer et seulement 10% de zinc.

Celui qui contient plus de zinc est plus déformé que celui qui en contient moins.

L'octaèdre de fer (Fe₂) situé dans ce bloc, entre les sites tétraédriques, est déformé avec 3 distances FeO de 2,051 Å et 3 distances FeO de 1,963 Å.

Les vibrations thermiques des atomes de fer ou de zinc situés dans ces trois sites ont leurs amplitudes maximales dans des plans parallèles au plan de base (*a*, *b*) de la maille hexagonale.

L'octaèdre de fer situé entre les deux blocs spinelle (Fe₇) est également quelque peu déformé avec trois distances FeO de 2,018 Å et trois distances FeO de 2,060 Å.

(2) *Dans le bloc R.* Le polyèdre entourant le baryum a 12 voisins oxygène, 6 dans le plan miroir sont distants du Baryum de 2,964 Å et 6 dans les deux plans adjacents sont à 2,884 Å. Ces distances sont un peu courtes par rapport à celles déterminées à l'aide des rayons ioniques $r_{Ba} = 1,6$ Å et $r_O = 1,42$ Å.

Le baryum vibre de façon pratiquement isotrope dans son site.

L'octaèdre de Fe₅ est très déformé puisque 3 distances Fe₅O sont de 2,085 Å (oxygène qui sont dans le plan miroir) et 3 distances FeO sont de 1,972 Å.

Ceci vient du fait que les octaèdres de coordination des deux Fe₅ partagent une face, ce qui produit une diminution de la stabilité de la structure compensée par un raccourcissement des distances oxygène-oxygène (2,700 Å) dans la face commune. La répulsion électrostatique conduit donc normalement à des distances FeO plus grandes.

Les vibrations thermiques de ces atomes

de fer sont maximum parallèlement au plan miroir.

Le site bipyramidal de Fe_6 .

L'affinement montre que l'atome Fe_6 n'est pas au centre de la bipyramide (site $2d: \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$) mais dans un site $4f: (\frac{2}{3} \frac{1}{3} 0,2450)$ plus proche du centre d'un des tétraèdres avec un taux d'occupation du site de $\frac{1}{2}$. Les distances Fe_6O liant cet atome de fer aux atomes d'oxygène de la base de la pyramide, dans le plan miroir sont courtes 1,867 Å, tandis que la distance du fer au sommet du tétraèdre occupé est de 2,175 Å. La cinquième distance étant beaucoup plus grande: 2,508 Å (c'est la distance au sommet du deuxième tétraèdre). On observe que les vibrations thermiques de cet atome de fer à coordination 5 sont importantes dans la direction de l'axe c , il en est de même pour les atomes d'oxygène qui sont aux sommets de la bipyramide (O_6). Quant aux atomes d'oxygène dans la base de la pyramide leurs vibrations principales sont dans le plan miroir (Fig. 2). Les distances de ces atomes d'oxygène sont grandes 3,221 Å, ce qui peut laisser penser que le fer peut sauter sans trop de difficultés d'un tétraèdre à l'autre. Ces résultats sont tout à fait cohérents avec ceux trouvés par Obara

et al. sur la phase M : $BaFe_{12}O_{19}$ (3) et sont résumés dans le Tableau III.

Stoechiométrie du composé

L'affinement conduit à une formule chimique qui montre que le zinc n'est pas totalement entré dans la structure, la formule réelle étant voisine de $Ba(Fe_{0,8}Zn_{1,2})Fe_{16}O_{27}$. L'équilibre électrostatique impose qu'un peu de fer bivalent existe dans la formule. L'analyse chimique d'un échantillon provenant de la même synthèse donne la formule: $BaZn_{1,73}Fe_{16,18}O_{27}$ qui est équilibrée (le baryum ayant été dosé par gravimétrie, le zinc par absorption atomique et le fer par volumétrie).

Mesure de résistivité

La résistivité des ferrites à la température ambiante dépend de leur composition chimique. On sait depuis longtemps Verwey et de Boer (6) que de faibles résistivités proviennent en particulier de la présence simultanée d'ions ferreux et ferriques dans des sites cristallins équivalents. Pour mesurer la résistivité de nos échantillons nous avons utilisé un dispositif mis au point par Delabouglise (4) qui permet de travailler à des fréquences variant de 10 MHz à 6 Hz à différentes températures.

Les cristaux de dimensions importantes (plaquettes hexagonales de 3 mm dans leur plus grande dimension et de 1,3 mm d'épaisseur) que nous avons ont une géométrie compliquée ainsi que des défauts aussi les mesures de résistivité faites ne sont pas fiables en valeur absolue. Nous avons utilisé une plaquette hexagonale sur laquelle avaient été déposées des électrodes de platine.

La résistivité varie de 2200 Ω cm à 300 K à 260 Ω cm à 440 K et correspond à une énergie d'activation de 0,17 eV entre ces deux températures.

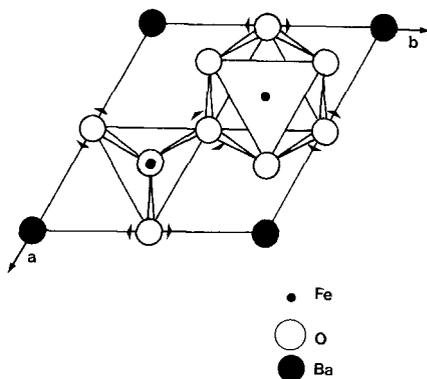


FIG. 2. Polyèdre de coordination de Fe_5 (octaèdre) et de Fe_6 (bipyramide). Les flèches indiquent les vibrations principales des atomes d'oxygène situés dans le plan $z = 0,25$.

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å), ANGLES DES
PRINCIPALES LIAISONS (°)

Bloc spinelle			
Tétraèdre (ZnFe) ₂ :	Composition	Zn _{0,5} Fe _{0,5}	
(FeZn) ₁ O ₁ × 3	1,964(3)		
(FeZn) ₁ O ₄ × 1	1,906(4)		
O ₁ O ₁	3,182(4)	O ₁ (FeZn) ₁ O ₁	108,2(1)
O ₁ O ₄	3,183(4)	O ₁ (FeZn) ₁ O ₄	110,7(1)
Tétraèdre (ZnFe) ₂ :	Composition	Zn _{0,1} Fe _{0,9}	
(ZnFe) ₃ O ₂ × 1	1,942(4)		
(ZnFe) ₃ O ₃ × 3	1,915(4)		
O ₂ O ₃	3,088(5)	O ₂ (FeZn) ₃ O ₃	106,4(1)
O ₃ O ₃	3,182(5)	O ₃ (ZnFe) ₃ O ₃	112,4(1)
Octaèdre Fe ₂			
Fe ₂ O ₁ × 3	2,051(3)		
Fe ₂ O ₃ × 3	1,963(4)		
O ₁ O ₁	2,739	O ₁ Fe ₂ O ₁	83,8(1)
O ₁ O ₃	2,932	O ₁ Fe ₂ O ₃	93,8(1)
O ₃ O ₃	2,739	O ₃ Fe ₂ O ₃	88,5(1)
Octaèdre Fe ₇			
Fe ₇ O ₁ × 3	2,018(4)		
Fe ₇ O ₂ × 3	2,060(3)		
O ₁ O ₁	2,739(5)	O ₁ Fe ₇ O ₁	85,5(1)
O ₁ O ₂	2,963(5)	O ₁ Fe ₇ O ₂	93,2(1)
O ₂ O ₂	2,802(6)	O ₂ Fe ₇ O ₂	86,0(1)
Bloc R			
Polyèdre de Ba			
BaO ₇ × 6	2,964(3)		
BaO ₅ × 6	2,884(3)		
O ₅ O ₅	2,929(4)	O ₅ BaO ₅	61,05(1)
O ₅ O ₇	2,859(4)	O ₅ BaO ₇	58,53(1)
O ₇ O ₇	2,700(4)	O ₇ BaO ₇	54,19(1)
O ₇ O ₇	3,221(4)	O ₇ BaO ₇	65,81(1)
Octaèdre Fe ₅			
Fe ₅ O ₅ × 3	1,972(3)		
Fe ₅ O ₇ × 3	2,085(4)		
O ₅ O ₅	2,992(4)	O ₅ Fe ₅ O ₅	98,7(1)
O ₅ O ₇	2,859(4)	O ₅ Fe ₅ O ₇	89,6(1)
O ₇ O ₇	2,700(4)	O ₇ Fe ₅ O ₇	80,7(1)
Bipyramide de Fe ₆			
Fe ₆ O ₇ × 3	1,867(3)		
Fe ₆ O ₆ × 1	2,175(4)		
Fe ₆ O ₆ × 1	2,508(4)		
O ₆ O ₇ × 3	2,992(4)	O ₆ Fe ₆ O ₇	84,4(1)
O ₆ O ₇ × 3	2,992(4)	O ₆ Fe ₆ O ₇	95,6(1)
O ₇ O ₇ × 3	3,207(4)	O ₇ Fe ₆ O ₇	119,0(1)
Octaèdre situé entre les blocs R et S			
Octaèdre Fe ₄			
Fe ₄ O ₃ × 2	2,134(4)		
Fe ₄ O ₄ × 1	2,070(3)		
Fe ₄ O ₅ × 3	1,937(3)		
Fe ₄ O ₆ × 1	1,976(3)		
O ₃ O ₃	2,739(4)	O ₃ FeO ₃	79,9(1)
O ₃ O ₄	2,966(4)	O ₃ FeO ₄	89,7(1)
O ₃ O ₅	2,902(3)	O ₃ FeO ₅	90,8(1)
O ₄ O ₅	2,741(4)	O ₄ FeO ₅	86,2(1)
O ₅ O ₅	2,929(4)	O ₅ FeO ₅	98,2(1)
O ₅ O ₆	2,960(4)	O ₅ FeO ₆	98,3(1)

Ceci est à comparer aux résultats de mesures faites sur d'autres phases W. Les énergies d'activation trouvées sont de 0,10 eV dans le cas de la phase (Fe₂²⁺)W et de 0,22 eV dans le cas de la phase (ZnFe²⁺)W alors qu'elle est de 0,8 eV pour la phase M (BaFe₁₂O₁₉) de structure assez voisine mais ne contenant pas d'ions ferreux (d'après Smit et Wijn (5)).

Conclusion

Nous pouvons dire que les mesures de résistivité confirment le fait qu'une partie du zinc que nous croyions entrée dans la structure a été substitué par du fer bivalent.

Nous avons fait sur ce composé des mesures magnétiques sur monocristal qui seront publiées prochainement et nous espérons pouvoir en déterminer la structure magnétique par diffraction des neutrons.

Remerciements

Nous tenons à remercier G. Delabouglise qui nous a permis de faire les mesures de résistivité.

Références

1. J. J. WENT, G. W. RATHENAU, E. W. GORTER, ET G. W. VAN DOSTLERHANT, *Philips Rech. Rev.* **13**, 194 (1952).
2. P. B. BRAUN, thèse Amsterdam; *Philips Res. Rep.* **12**, 491 (1957); *Nature (London)* **170**, 708 (1952).
3. X. OBRADORS, A. COLLOMB, ET M. PERNET, *J. Solid State Chem.* **56**, 171 (1985).
4. G. DELABOUGLISE, thèse de l'Université de Grenoble (1981).
5. J. SMIT ET H. P. WIJN, "Les Ferrites," Dunod, Paris (1961).
6. J. W. VERWEY ET J. H. DE BOER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **55**, 531 (1936).
7. Système "Structural Determination Package" B. A. Frenz Associates, Inc., College Station Texas, 77 840 Enraf Nonius, Delft, Holland.