

Non-stoechiométrie dans le système $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4$ *

J. GRANNEC, A. YACOUBI, L. FOURNES, A TRESSAUD,
ET P. HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351,
cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France*

Received June 11, 1986

The $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4$ system has been investigated using X-ray diffraction, micro-DTA, magnetic measurements, and Mössbauer spectroscopy. At 850°C two solid solutions with formulas $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$ have been obtained, which are based on the VF_3 type for $0 \leq x < 0.10$ and on the ReO_3 type for $0.10 \leq x \leq 0.23$, respectively. A phase transition occurs in the VF_3 -type domain: the transition temperature decreases with increasing x . All phases exhibit an antiferromagnetic behavior. The thermal variation of Mössbauer parameters has been studied for $x = 0.05$ and $x = 0.23$ as well as their variation vs composition at 300 K. The magnetic behavior is discussed on the basis of the structural data presently available. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

L'étude de nombreux systèmes $\text{MF}_2\text{-ZrF}_4$ ($M = \text{Ca}$, élément de transition), $\text{M}_2\text{O}_3\text{-ZrF}_4$ ($M =$ terre rare, élément de transition), et $\text{MO}_2\text{-ZrF}_4$ ($M = \text{Ti}$, Nb) avait montré l'existence de larges domaines de non-stoechiométrie (M , Zr) F_{3+x} : toutes ces phases cristallisent dans le type ReO_3 , avec le groupe d'espace $Pm3m$ lorsque les cations sont désordonnés ou $Fm3m$ dès lors qu'ils s'ordonnent pour certaines compositions (1-3). Des résultats similaires avaient également été obtenus pour les systèmes $\text{MF}_3\text{-ZrF}_4$ ($M = \text{Ti}$, In) (4).

Nous avons étendu ce type d'études au système $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4$ en vue de déterminer l'influence de la taille du cation trivalent ainsi que de la non-stoechiométrie sur les propriétés cristallographiques. FeF_3 étant

un des rares fluorures à présenter une température d'ordre magnétique au-dessus de l'ambiante, la substitution du zirconium au fer pouvait en outre nous apporter des informations sur la nature des couplages magnétiques dans ce type de structure.

Méthodes expérimentales

Les synthèses ont été réalisées par réaction à l'état solide à partir des fluorures binaires. Ceux-ci étaient mélangés en boîte à gants sèche, puis introduits dans des tubes d'or. Après un dégazage à 150°C, les tubes étaient scellés sous atmosphère d'argon sec. Les mélanges étaient soumis à des traitements thermiques de 65 h à 850°C suivis d'une trempe.

Les transformations allotropiques ont été déterminées par micro-ATD effectuée sur des échantillons placés en tubes d'or de très faible épaisseur, scellés sous atmosphère

* Dedicated to Dr. H. Nowotny.

d'argon sec. Les changements de symétrie ont été précisés à haute température à l'aide d'une chambre de type Guinier-Simon sur des produits placés dans un capillaire de quartz; à basse température les spectres ont été déterminés au moyen d'un cryostat équipé d'une fenêtre transparente aux rayons X.

Les mesures magnétiques ont été effectuées avec un magnétomètre à échantillon vibrant de type Foner pour des champs allant de 0 à 20 kOe et à l'aide d'une microbalance de Faraday.

Les spectres Mössbauer ont été obtenus avec un spectromètre à accélération constante de type ELSCINT utilisant une source ^{57}Co (à matrice de rhodium) travaillant à température ambiante. Les échantillons pulvérulents utilisés contenaient environ 10 mg de fer par cm^2 , concentration pour laquelle les effets d'élargissement des raies sont habituellement négligeables. Ils étaient préparés en boîte à gants sèche. Dans le domaine de température $77 \leq T \leq 300$ K, les spectres ont été enregistrés avec un cryostat à température variable. Entre 300 et 423 K ils ont été réalisés au moyen d'un dispositif décrit précédemment (5).

Les paramètres Mössbauer ont été affinés par la méthode des moindres carrés à l'aide de programmes mis au point par G. Le Caër. Suivant la forme et la largeur des raies de résonance obtenues deux types de calcul ont été mis en oeuvre: soit un programme supposant des profils de raies lorentziens soit un programme faisant interve-

nir une distribution de champs hyperfins ou d'éclatements quadrupolaires. Tous les déplacements isomériques reportés dans ce travail sont relatifs au fer α à $T = 300$ K.

Étude des transitions de phases

1. Etude radiocristallographique à température ambiante

L'étude des diffractogrammes de poudre a permis de mettre en évidence deux solutions solides de compositions $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$:

—pour $0 \leq x < 0,10$, les phases possèdent la symétrie rhomboédrique de type VF_3 comme FeF_3 ,

—pour $0,10 \leq x \leq 0,23$ les diverses compositions dénotent une symétrie cubique (type ReO_3): elles correspondent à une répartition désordonnée des cations (groupe $Pm\bar{3}m$);

—pour $x > 0,23$ apparaît un domaine biphasé où la phase cubique limite $\text{Fe}_{0,77}\text{Zr}_{0,23}\text{F}_{3,23}$ est en équilibre avec ZrF_4 .

Le tableau I regroupe les paramètres cristallins pour quelques compositions de la solution solide: ils sont exprimés dans les systèmes rhomboédrique (type VF_3), pseudo-cubique (6) ou cubique.

Le passage progressif de la maille rhomboédrique pseudo-cubique à la maille cubique est illustré par l'évolution avec la composition des paramètres cristallins de la solution solide (Fig. 1). La variation de l'angle $\psi = \text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}$ a pu être déterminée

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS POUR QUELQUES COMPOSITIONS DES SOLUTIONS SOLIDES $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$ ($T = 300$ K) DÉTERMINÉS SUR LA BASE DES SPECTRES DE DIFFRACTION X

Composition	FeF_3	$\text{Fe}_{0,91}\text{Zr}_{0,09}\text{F}_{3,09}$	$\text{Fe}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{3,10}$	$\text{Fe}_{0,77}\text{Zr}_{0,23}\text{F}_{3,23}$
Syst. rhomb. (type VF_3) a_r (Å); α_r (deg.); ($Z = 2$)	$a_r = 5,368 \pm 0,005$ $\alpha_r = 57,98 \pm 0,05$	$a_r = 5,411 \pm 0,005$ $\alpha_r = 59,37 \pm 0,05$	— —	— —
Syst. pseudo-cub. ou cub. a_f (Å); α_f (deg.); ($Z = 1$)	$a_f = 3,738 \pm 0,005$ $\alpha_f = 88,21 \pm 0,05$	$a_f = 3,808 \pm 0,005$ $\alpha_f = 89,45 \pm 0,05$	$a = 3,819 \pm 0,005$	$a = 3,846 \pm 0,005$

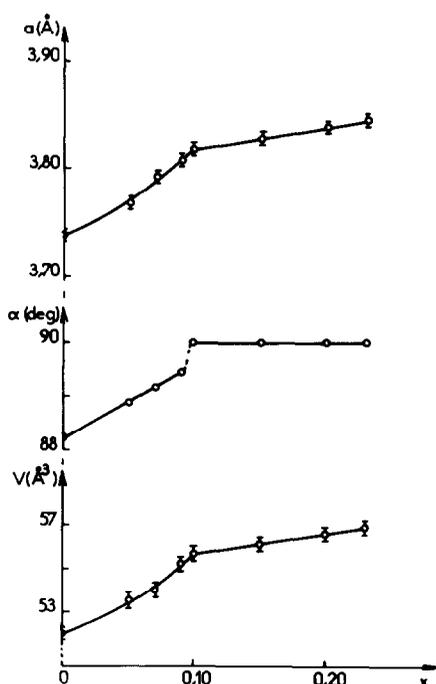


FIG. 1. Evolution des paramètres cristallins déterminés à partir des spectres de diffraction X à 300 K en fonction de la composition de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

sur la base de nos hypothèses structurales à partir de considérations géométriques (7) (Fig. 2).

Les résultats obtenus sont très voisins de ceux précédemment signalés dans les systèmes $\text{MF}_3\text{-ZrF}_4$ ($M = \text{Ti}, \text{In}$) (4): on constate cependant que l'étendue de la solution solide diminue lorsque la taille du cation trivalent décroît (bien que dans le cas du titane les études n'aient été effectuées qu'à 600°C); il semble que lorsque la différence de taille entre Zr^{4+} et M^{3+} devient trop importante il soit de plus en plus difficile de stabiliser les phases cubiques. Un comportement analogue avait été mis en évidence dans les systèmes $\text{LnF}_3\text{-ZrF}_4$ (8) pour lesquels des phases de symétrie cubique et de formule LnZrF_7 ne peuvent être obtenues qu'en présence des terres rares les plus petites. Pour les terres rares de grande taille se manifeste en revanche une ten-

dance à la formation de polyèdres LnF_8 plutôt que d'octaèdres LnF_6 .

Bien que manifestant par diffraction X le type structural ReO_3 les phases cubiques possèdent un excès d'ions fluorures par rapport à la composition MF_3 . Par analogie avec les bronzes cubiques on pouvait penser que ces anions interstitiels auraient tendance à se placer au sein des cages formées par le réseau tridimensionnel d'octaèdres qui s'en trouverait modifié en raison des répulsions entre anions. Poulain *et al.* ont montré en fait que les anions excédentaires occupaient statistiquement de nombreuses positions générales permises par les groupes $\text{Pm}3m$ ou $\text{Fm}3m$, et non pas les positions $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ (9) et viennent donc augmenter la coordinence du zirconium. Cette hypothèse a été confirmée grâce à une étude par diffraction de neutrons sur $\text{Yb}_{0,2}\text{Zr}_{0,8}\text{O}_{0,3}\text{F}_{3,2}$ (10): un sixième environ des atomes de fluor est remplacé par des couples F-F, chacun de ces fluors étant déplacé par rapport à la position idéale en $\frac{1}{2}, 0, 0$. La coordinence d'une partie des cations passe alors de six à sept, le polyèdre de coordination étant approximativement une bipyramide pentagonale.

Le même type d'environnement anionique existe donc vraisemblablement dans notre solution solide. Une étude par diffraction de neutrons permettra de préciser ultérieurement ce point.

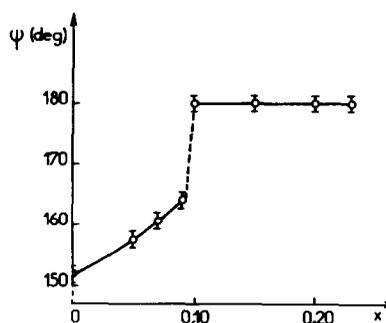


FIG. 2. Variation de l'angle Fe-F-Fe en fonction de la composition de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

2. Les transitions de phases

Une étude par micro-ATD et diffraction X à haute et basse températures a été entreprise pour diverses compositions pour vérifier l'influence de la substitution $\text{Fe}^{3+} - \text{Zr}^{4+}$ sur la température de transition de FeF_3 ($T = 640 \pm 10$ K).

— Dans le domaine de symétrie rhomboédrique ($0 \leq x < 0,10$) une transition réversible a été mise en évidence pour chacune des compositions étudiées. L'évolution thermique du spectre X a permis de caractériser le passage d'une maille rhomboédrique à une maille cubique de type ReO_3 ($Pm3m$), comme le montre la figure 3. Pour chacune de ces compositions, la déformation spontanée de type ferroélastique $e_s = \cos \alpha_f$ diminue progressivement; elle devient nulle à une température T_C (Fig. 4).

— Dans le domaine de symétrie cubique ($0,10 \leq x \leq 0,23$) aucune transition n'a été détectée au-dessous de la température am-

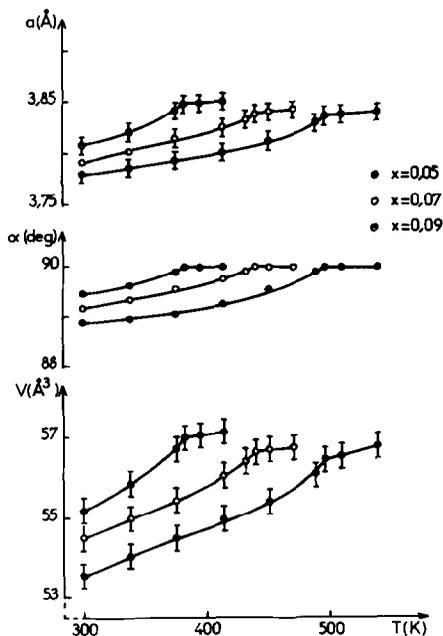


FIG. 3. Evolution thermique des paramètres cristallins pour trois compositions de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

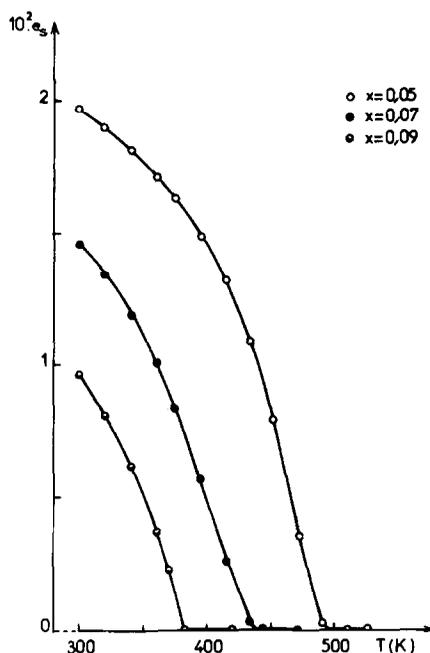


FIG. 4. Evolution thermique de la déformation spontanée pour trois compositions de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

biante, quelle que soit la technique utilisée. A partir de $\text{Fe}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{3,10}$ toutes les compositions répondent donc à la symétrie cubique (type ReO_3) jusqu'à 77 K.

Nous avons rassemblé dans le tableau II les valeurs de e_s à 300 K et de la température de transition ferroélastique-prototype T_C pour quelques compositions de la solution solide. e_s et T_C décroissent simultanément avec x , puis diminuent très brutalement à partir de la composition $\text{Fe}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{3,10}$.

Il apparaît donc que l'addition d'une très faible quantité de ZrF_4 correspond à une véritable stabilisation de la variété cubique de FeF_3 . Un résultat analogue avait d'ailleurs été observé pour TiF_3 (4). Il semble logique que T_C et e_s décroissent parallèlement. Une telle évolution de T_C paraît également justifiée dans la mesure où un cation en coordinence 6 ($r_{\text{Fe}^{3+}} = 0,645$ Å) est

TABLEAU II
 DÉFORMATION SPONTANÉE À 300 K ET TEMPÉRATURE DE TRANSITION
 FERROÉLASTIQUE-PROTOTYPE POUR QUELQUES COMPOSITIONS DE LA
 SOLUTION SOLIDE $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$

	Composition				
	$x = 0$	$x = 0,05$	$x = 0,07$	$x = 0,09$	$x \geq 0,10$
$10^2 \cdot e_s$ ($\pm 0,3$)	3,10	1,97	1,46	0,96	0
T_C (± 10 K)	640	498	443	385	<77

remplacé par un autre plus volumineux ($r_{\text{Zr}^{4+}} = 0,72 \text{ \AA}$).

Étude magnétique

1. Résultats expérimentaux

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire corrigée des contributions diamagnétiques des atomes présents est représentée aux figures 5 et 6 pour

diverses compositions de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$ ($0 \leq x \leq 0,23$).

Dans le domaine de symétrie rhomboédrique ($0 \leq x < 0,10$) la décroissance de χ_M^{-1} observée au-dessous de la température de Néel est associée à l'apparition d'une composante ferromagnétique comme pour FeF_3 (11, 12): pour $T < T_N$ les susceptibilités magnétiques ont alors été déduites des courbes d'aimantation en fonction du champ appliqué. Pour les diverses compo-

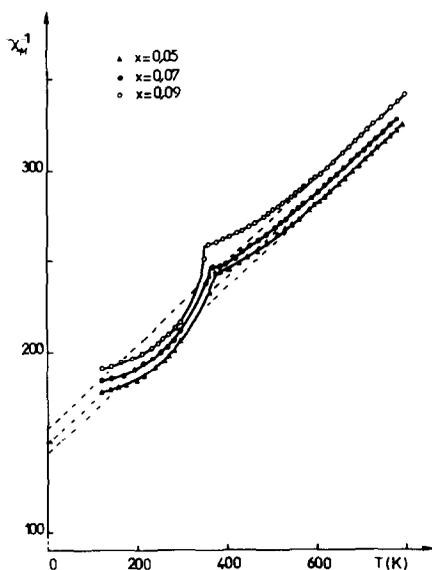


FIG. 5. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de quelques compositions de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

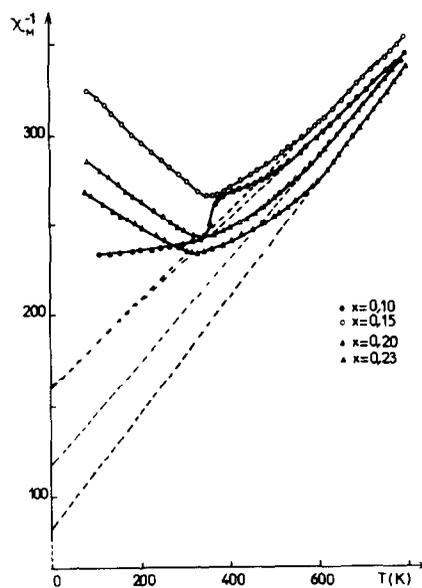


FIG. 6. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de quelques compositions de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

sitions étudiées les températures de Néel ont été déterminées par enregistrement continu de la force magnétique en fonction de la température à champ magnétique constant.

Le tableau III rassemble les données magnétiques relatives aux diverses compositions étudiées.

2. Discussion

Nous avons reporté sur la figure 7 les courbes de variation de T_N et de $|\theta_p|$ en fonction de la composition de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$: dans le domaine de symétrie rhomboédrique ($0 \leq x < 0,10$) T_N et $|\theta_p|$ ne varient pas dans le même sens (T_N diminue légèrement et $|\theta_p|$ augmente); en revanche dans le domaine de symétrie cubique ($0,10 \leq x \leq 0,23$) T_N et $|\theta_p|$ diminuent régulièrement avec x . Ce comportement peut être interprété de la manière suivante:

Dans les composés de type VF_3 ou ReO_3 les interactions magnétiques résultent de couplages par superéchange mettant en jeu les orbitales p du fluor:

—dans le domaine de symétrie rhomboédrique l'augmentation de $|\theta_p|$ caractérise un renforcement des couplages entre ions Fe^{3+} : l'intégrale d'échange augmente car l'angle $\text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}$ se rapproche progressivement de sa valeur maximale 180° . Ces couplages tendent ainsi à s'opposer à l'effet

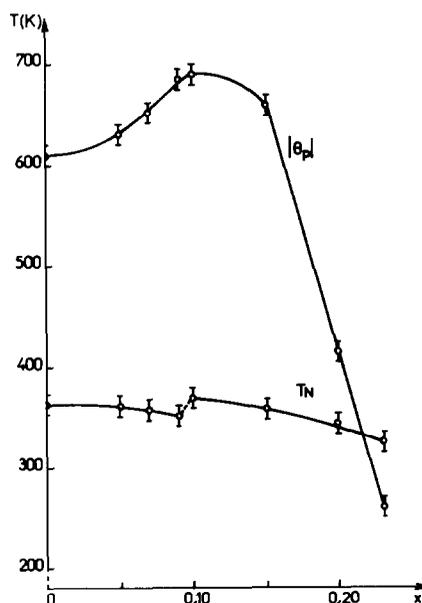


FIG. 7. Variation de T_N et de $|\theta_p|$ en fonction de la composition de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

de dilution par le zirconium d'où la faible décroissance observée pour T_N ,

—pour la limite inférieure du domaine cubique ($x = 0,10$) l'intégrale d'échange a atteint sa valeur maximale car l'angle $\text{Fe}-\text{F}-\text{Fe}$ vaut 180° , d'où les valeurs élevées observées pour T_N et $|\theta_p|$,

—dans le domaine de symétrie cubique, le nombre de proches voisins magnétiques diminue rapidement puisque le taux de substitution x augmente, ce qui entraîne un affaiblissement des interactions et donc une décroissance à la fois pour T_N et $|\theta_p|$.

TABLEAU III

DONNÉES MAGNÉTIQUES RELATIVES À DIVERSES COMPOSITIONS DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$

x	T_N (K)	θ_p (K)	C_M	
			théor.	exp.
0(FeF_3)	363 ± 1	-610 ± 20	4,38	$3,91 \pm 0,05$
0,05	361 ± 5	-630 ± 10	4,16	$4,36 \pm 0,05$
0,07	357 ± 5	-652 ± 10	4,07	$4,35 \pm 0,05$
0,09	351 ± 5	-685 ± 10	3,98	$4,32 \pm 0,05$
0,10	369 ± 5	-690 ± 10	3,94	$4,28 \pm 0,05$
0,15	358 ± 5	-660 ± 10	3,72	$4,12 \pm 0,05$
0,20	344 ± 5	-416 ± 10	3,50	$3,53 \pm 0,05$
0,23	325 ± 5	-260 ± 10	3,37	$3,13 \pm 0,05$

Étude par résonance Mössbauer

Afin de préciser l'influence de la substitution de Fe^{3+} par Zr^{4+} une étude par résonance Mössbauer a été entreprise en fonction de la température pour une composition correspondant à chacune des deux symétries cristallines rencontrées. Notre choix s'est fixé sur $x = 0,05$ et $x = 0,23$, valeurs auxquelles correspondent respec-

tivement les symétries rhomboédrique et cubique.

Une étude à 300 K a également été effectuée pour l'ensemble de la solution solide afin de suivre l'évolution de l'environnement du fer trivalent en fonction du taux de substitution x .

1. Étude en fonction de la température

$\text{Fe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{F}_{3,05}$. La figure 8 représente les spectres Mössbauer de $\text{Fe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{F}_{3,05}$ obtenus pour le domaine magnétiquement ordonné (300 K) et pour le domaine paramagnétique (373 K). Les paramètres Mössbauer correspondants sont rassemblés au tableau IV.

Le spectre obtenu à 300 K caractérise des interactions magnétiques hyperfines. Les raies de résonance sont relativement larges et dissymétriques, illustrant le fait

TABLEAU IV
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE $\text{Fe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{F}_{3,05}$

T (K)	δ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) ($\pm 0,005$)	$\langle H \rangle$ (T) ($\pm 0,1$)
300	0,469	39,3
373	0,446	—

δ , déplacement isomérique relatif à $\text{Fe} \alpha$ (300 K); $\langle H \rangle$, champ hyperfin moyen.

que la distribution de champs hyperfins résulte d'une substitution statistique de Fe^{3+} par Zr^{4+} . Ce spectre a été calculé à l'aide d'un programme de distribution de champs hyperfins.

Le spectre Mössbauer obtenu dans le domaine paramagnétique ($T = 373$ K) est constitué d'une seule raie de résonance de forme lorentzienne. Ce spectre peut être

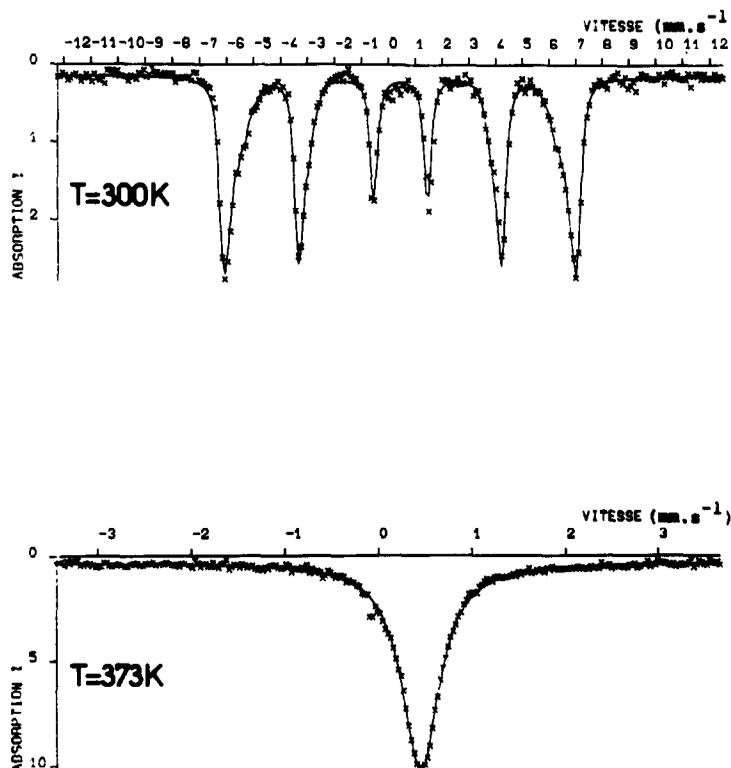


FIG. 8. Spectres de résonance Mössbauer de $\text{Fe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{F}_{3,05}$ à 300 et 373 K.

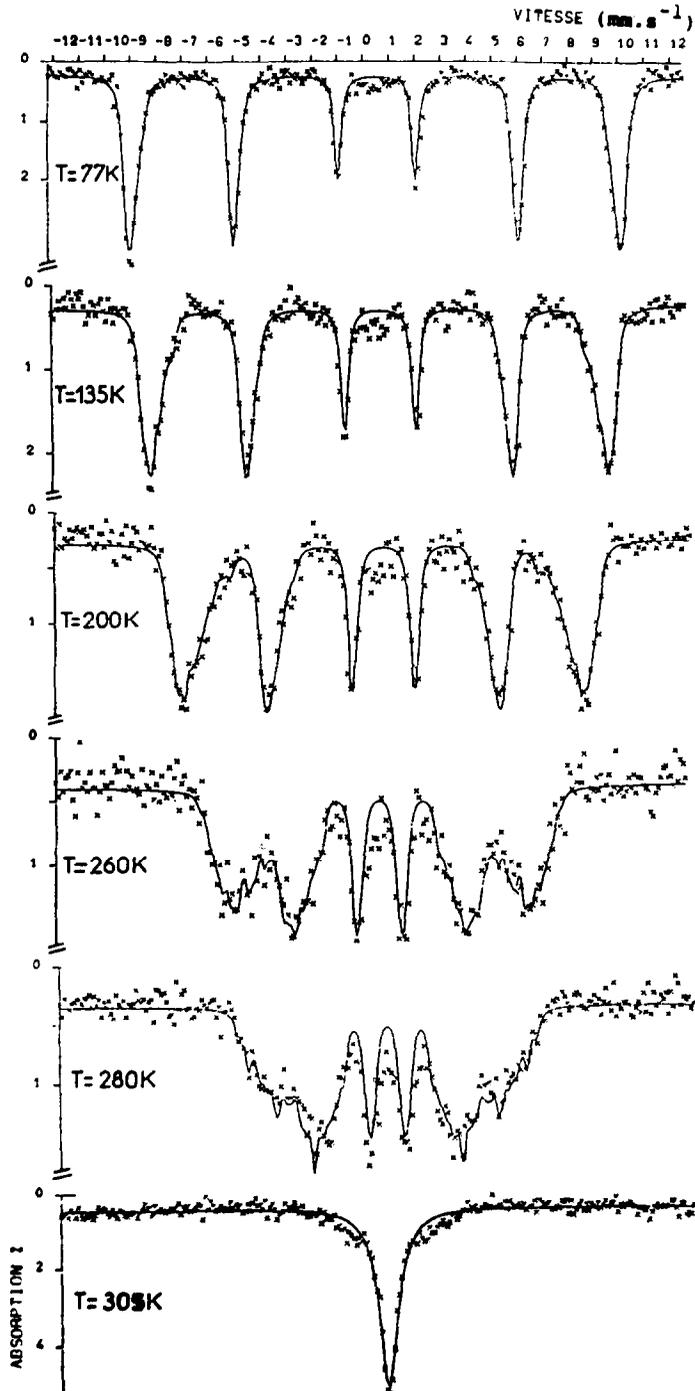


FIG. 9. Spectres de résonance Mössbauer de $\text{Fe}_{0.77}\text{Zr}_{0.23}\text{F}_{3.23}$ à diverses températures.

calculé à l'aide de programmes utilisant soit une raie lorentzienne de largeur à mi-hauteur $\Gamma = 0,489 \pm 0,004 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, soit une distribution d'éclatements quadrupolaires (distribution très étroite: $0,093 \leq \Delta \leq 0,150 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$). Dans les deux cas on observe un parfait accord avec les résultats expérimentaux.

Cette étude permet de conclure que la distribution des ions Fe^{3+} et Zr^{4+} dans la phase $\text{Fe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{F}_{3,05}$ est statistique, résultat en bon accord avec les données cristallographiques et magnétiques antérieures.

$\text{Fe}_{0,77}\text{Zr}_{0,23}\text{F}_{3,23}$. L'étude par résonance Mössbauer a été réalisée entre 77 et 423 K. Les spectres relatifs à quelques températures de mesure dans le domaine antiferromagnétique sont reportés à la figure 9. Ils sont constitués d'un sextuplet à raies élargies caractérisant des interactions magnétiques hyperfines analogues à celles de la composition $\text{Fe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{F}_{3,05}$. Les spectres ont été calculés comme précédemment à l'aide d'un programme de distribution de champs hyperfins. Ces spectres varient régulièrement en fonction de la température et sont de moins en moins résolus au voisinage de la température de Néel. Le spectre obtenu à 305 K révèle encore la présence d'un très faible champ hyperfin se superposant à un singulet.

Les paramètres Mössbauer déterminés à diverses températures sont rassemblés au tableau V: ils caractérisent l'ion Fe^{3+} à spin fort dans un environnement octaédrique.

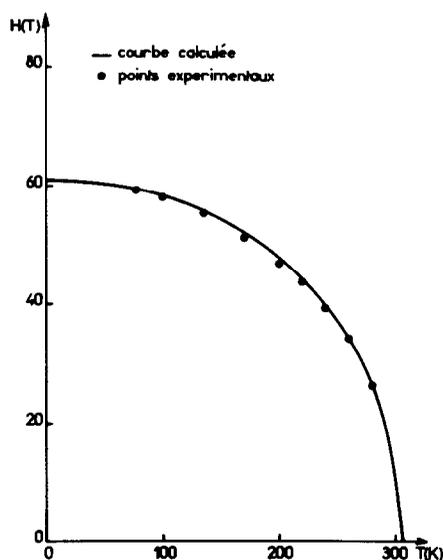


FIG. 10. Variation thermique du champ hyperfin de $\text{Fe}_{0,77}\text{Zr}_{0,23}\text{F}_{3,23}$.

Le champ à saturation correspondant au sextuplet est $H_0 = 61 \text{ T}$; il est pratiquement égal à celui déterminé précédemment pour FeF_3 ($H_{4,2 \text{ K}} = 61,8 \text{ T}$) (13). L'évolution thermique du champ hyperfin est représentée à la figure 10. Compte tenu de la nature des couplages antiferromagnétiques les points expérimentaux ont pu être ajustés par une fonction de Brillouin en admettant pour l'ion Fe^{3+} un spin $S = 5/2$. Le lissage de nos points expérimentaux conduit à une température de Néel $T_N = 308 \text{ K}$. Cette valeur semble plus précise que celle obtenue par mesures magnétiques ($T_N \approx 325 \text{ K}$) en raison du minimum très large

TABLEAU V
PARAMÈTRES MÖSSBAUER POUR $\text{Fe}_{0,77}\text{Zr}_{0,23}\text{F}_{3,23}$ À DIVERSES TEMPÉRATURES

	T (K)											
	77	100	135	170	200	220	240	260	280	305	353	423
δ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) ($\pm 0,005$)	0,575	0,575	0,563	0,555	0,555	0,523	0,520	0,510	0,510	0,506	0,466	0,420
$\langle H \rangle$ (T) ($\pm 0,1$)	59,2	57,9	55,1	51,0	46,8	43,7	39,2	33,9	26,0	—	—	—

δ , déplacement isomérique relatif à $\text{Fe}\alpha$ (300 K); $\langle H \rangle$, champ hyperfin moyen.

observé sur la courbe de variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire (Fig. 6).

Dans le domaine paramagnétique le calcul des spectres Mössbauer a été effectué de la même manière que pour $\text{Fe}_{0,95}\text{Zr}_{0,05}\text{F}_{3,05}$: les deux programmes de calcul convergent vers le même résultat. Pour le spectre obtenu à 353 K (Fig. 11) la lorentzienne utilisée comporte une largeur à mi-hauteur $\Gamma = 0,561 \pm 0,005 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la distribution d'éclatements quadrupolaires $0,108 \leq \Delta \leq 0,180 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

2. Étude à 300 K en fonction de la composition

Les spectres Mössbauer à 300 K sont représentés à la figure 12 pour les phases de type VF_3 et à la figure 13 pour celles de type ReO_3 . Le spectre correspondant à $x = 0,23$ a été enregistré à 310 K avec une vitesse différente des autres. Les divers paramètres Mössbauer sont regroupés au tableau VI. Nous avons également reporté dans ce tableau les températures de Néel déterminées par mesures magnétiques.

Les spectres sont constitués d'un sextuplet qui caractérise les interactions magnétiques hyperfines sauf pour la phase $\text{Fe}_{0,77}\text{Zr}_{0,23}\text{F}_{3,23}$ discutée précédemment. Les raies de résonance sont relativement larges et dissymétriques, elles dénotent une distribution de champs hyperfins résultant de la distribution statistique des ions Fe^{3+} et Zr^{4+} dans le réseau.

TABLEAU VI
PARAMÈTRES MÖSSBAUER À 300 K POUR DIVERSES COMPOSITIONS DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$ ($0 \leq x \leq 0,23$)

x	δ ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$) ($\pm 0,005$)	$\langle H \rangle$ (T) ($\pm 0,1$)	T_N (K) ^a (± 5)
0,00(FeF_3)	0,476	40,9	363
0,05	0,469	39,3	361
0,07	0,488	37,6	357
0,09	0,477	36,4	351
0,10	0,491	40,6	369
0,15	0,487	33,3	358
0,20	0,476	24,8	344
0,23 ^b	0,506	—	325

δ , déplacement isomérique relatif à $\text{Fe}\alpha$ (300 K); $\langle H \rangle$, champ hyperfin moyen.

^a Température de Néel déterminée par mesures magnétiques.

^b Mesuré à 310 K.

Ces spectres ont été calculés comme précédemment à l'aide d'un programme de distribution de champs hyperfins. Pour $x = 0,20$ la courbe lissée ne coïncide pas parfaitement avec les points expérimentaux: ceci résulte vraisemblablement d'un phénomène de relaxation ($T_N \approx 344$ K).

Un élargissement des raies de résonance est observé lorsque le taux de substitution x croît. Il est cohérent avec une augmentation de la répartition statistique de Zr^{4+} dans les sites de Fe^{3+} . A titre d'exemple nous avons représenté à la figure 14 la variation de la distribution du champ hyper-

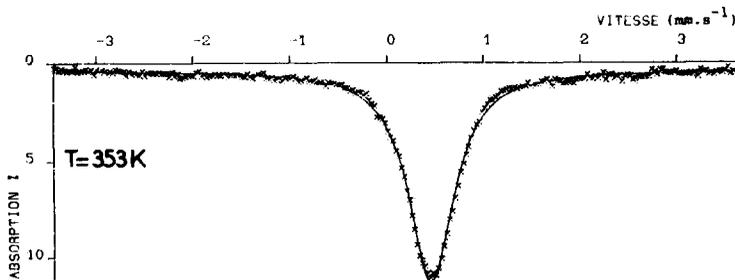


FIG. 11. Spectre de résonance Mössbauer de $\text{Fe}_{0,77}\text{Zr}_{0,23}\text{F}_{3,23}$ à 353 K (domaine paramagnétique).

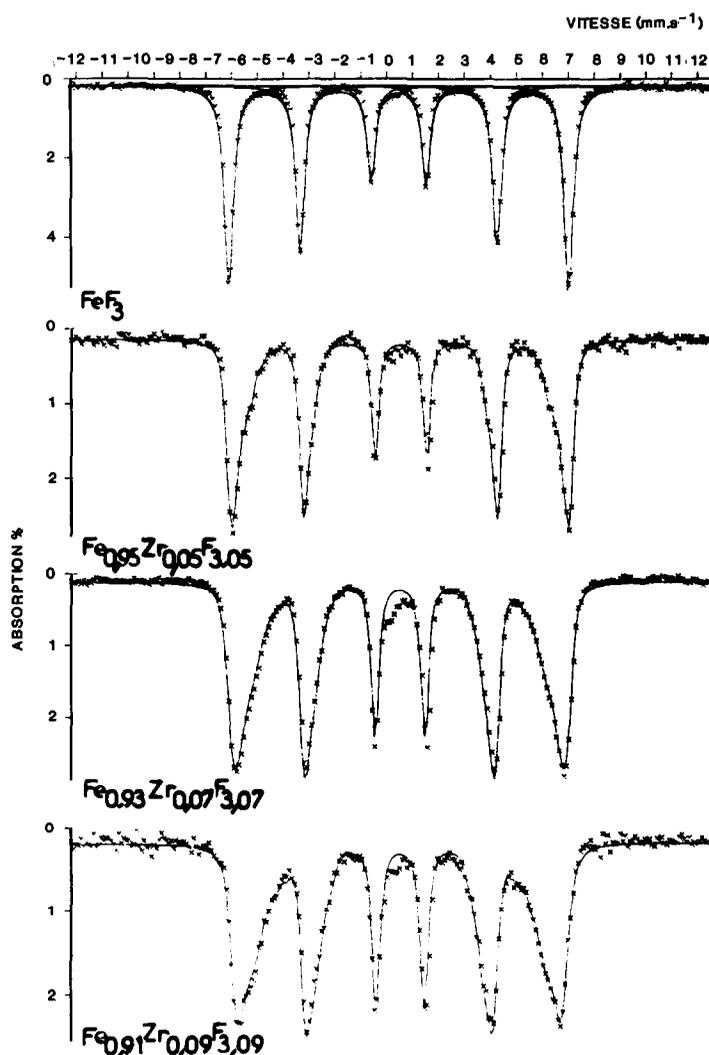


FIG. 12. Spectres de résonance Mössbauer à 300 K pour diverses compositions du système $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4$.

fin $P(H)$ avec le champ magnétique pour les trois compositions suivantes: $x = 0,05$, $x = 0,07$, et $x = 0,09$, pour lesquelles les températures de Néel sont voisines ($351 \text{ K} \leq T_N \leq 361 \text{ K}$) et nettement supérieures à 300 K; on peut donc penser que leur spectre n'est pas affecté par des phénomènes de relaxation. Cette figure exprime de façon significative l'augmentation avec x de la largeur de la distribution.

Comme le montre la figure 15, le champ hyperfin déterminé à 300 K diminue en fonction du taux de substitution dans les deux domaines de solutions solides. Comme on pouvait le prévoir, une discontinuité de sa variation avec la composition a été mise en évidence pour la composition limite $\text{Fe}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{3,10}$ de type ReO_3 . Une cassure analogue avait en effet été observée dans l'évolution de T_N (Fig. 7).

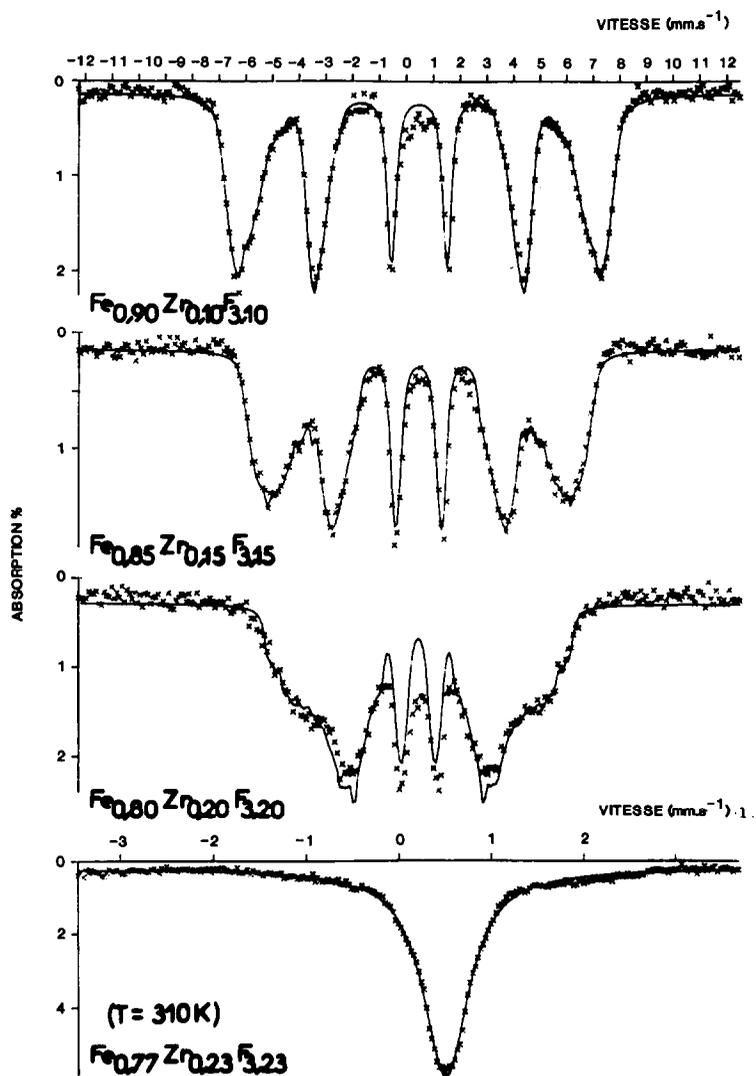


FIG. 13. Spectres de résonance Mössbauer à 300 K pour diverses compositions du système $\text{FeF}_3\text{-ZrF}_4$.

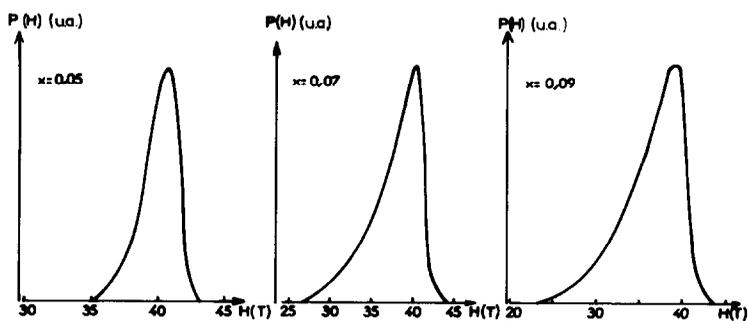


FIG. 14. Variation de la distribution du champ hyperfin en fonction du champ magnétique pour quelques compositions de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

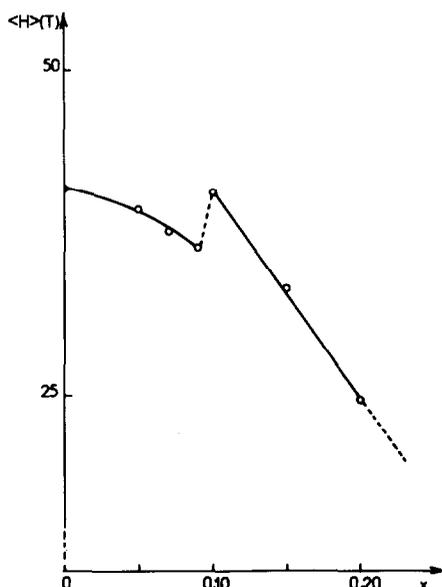


FIG. 15. Evolution du champ hyperfin (à $T = 300\text{ K}$) en fonction de la composition de la solution solide $\text{Fe}_{1-x}\text{Zr}_x\text{F}_{3+x}$.

Les courbes $T_N = f(x)$ et $\langle H \rangle = f(x)$ peuvent se justifier de la manière suivante:

—Dans le domaine de type VF_3 la faible décroissance observée pour T_N et $\langle H \rangle$ résulte vraisemblablement de la concurrence entre deux effets contraires: la diminution du nombre de proches voisins magnétiques d'une part, l'augmentation de l'intégrale d'échange d'autre part. Cette dernière dépend en effet du recouvrement des orbitales anioniques et cationiques, donc de l'angle $\psi = \text{Fe-F-Fe}$. Dans le domaine considéré cet angle ψ augmente de 152° pour $x = 0$ à 164° pour $x = 0,09$. Pour la composition $\text{Fe}_{0,90}\text{Zr}_{0,10}\text{F}_{3,10}$ $\psi = 180^\circ$ et la valeur de l'intégrale d'échange correspondante, qui est alors maximale, l'emporte sur l'effet de

la dilution, d'où les valeurs élevées de T_N et de $\langle H \rangle$.

—Dans le domaine de type ReO_3 T_N et $\langle H \rangle$ sont d'autant plus faibles que x est plus élevé, ce qui s'explique facilement par la diminution du nombre de proches voisins magnétiques.

Faute de connaître les détails des structures cristallines qui seront déterminées ultérieurement par diffraction de neutrons, nous ne pouvons naturellement évaluer pour le moment l'influence sur les interactions magnétiques de l'excès de fluor.

Références

1. H. L'HELGOUALCH, M. POULAIN, J. P. RANNOU, ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci.* **272**, 1321 (1971).
2. J. P. RANNOU, H. L'HELGOUALCH, ET J. LUCAS, *C.R. Acad. Sci.* **274**, 612 (1972).
3. M. POULAIN, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *Rev. Chim. Miner.* **12**, 9 (1975).
4. J. C. CHAMPARNAUD-MESJARD, J. P. LAVAL, ET B. GAUDREAU, *Rev. Chim. Miner.* **11**, 735 (1974).
5. L. FOURNES, P. LAGASSIE, Y. POTIN, J. GRANNEC, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **21**, 999 (1986).
6. J. M. MOREAU, C. MICHEL, R. GERSON, ET W. J. JAMES, *Acta Crystallogr. B* **26**, 1425 (1970).
7. C. MICHEL, J. M. MOREAU, ET W. J. JAMES, *Acta Crystallogr. B* **27**, 501 (1971).
8. M. POULAIN, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *J. Solid State Chem.* **8**, 132 (1973).
9. M. POULAIN, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *Mater. Res. Bull.* **7**, 319 (1972).
10. B. C. TOFIELD, M. POULAIN, ET J. LUCAS, *J. Solid State Chem.* **27**, 163 (1979).
11. L. M. LEVINSON, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1331 (1968).
12. A. TRESSAUD, J. M. DANCE, F. MENIL, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **399**, 238 (1973).
13. G. K. WERTHEIM, "Mössbauer Effect Methodology" (J. J. Gruverman and C. W. Seidel, Eds.), Vol. 4, p. 159, Plenum, New York (1968).