

Etude des magnétites dopées à la chaux: Substitution du fer par le calcium en site tétraédrique

R. GÉRARDIN, A. BONAZEBI, E. MILLON, J. F. BRICE, O. EVRARD,
ET J. P. SANCHEZ*

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, CNRS UA 158, Université de
Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre Les Nancy Cedex, France, et
*Centre de Recherches Nucléaires (IN2P3), 23 rue Loess,
67037 Strasbourg Cedex, France*

Received May 23, 1988; in revised form September 12, 1988

A 1200°C, par réaction entre solides, il est possible de dissoudre partiellement le ferrite monocalcique CaFe_2O_4 dans la magnétite Fe_3O_4 . Le taux maximum de substitution du cation Fe^{2+} par le cation Ca^{2+} est de 20% atomique. Dans la solution solide de type spinelle, les ions Ca^{2+} se placent presque exclusivement en site tétraédrique. Cette distribution cationique est confirmée par l'analyse des propriétés radiocristallographiques, spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe et des propriétés magnétiques.

© 1989 Academic Press, Inc.

By solid state reaction at 1200°C, it is possible to dissolve some monocalcic ferrite CaFe_2O_4 in magnetite Fe_3O_4 . The cation Fe^{2+} is substituted by Ca^{2+} ; the maximum value of atomic percentage of Ca^{2+} is 20%. In the spinel structure of the solution Ca^{2+} are almost exclusively in the tetrahedral site. This cationic distribution is confirmed by analysis of the radiocrystallographic properties, ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, and magnetic properties. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

Le diagramme d'équilibre Fe–Ca–O a déjà fait l'objet de nombreuses études fondamentales dont la plupart sont orientées sur la détermination des différents ferrites qui peuvent se former au cours de la réduction ou l'agglomération des minerais de fer (1–6). Dans ce domaine, il est à noter que, seuls Schurmann et Wurn (4) et Millon *et al.* (6) ont fait état d'une solubilité de CaFe_2O_4 dans la magnétite, les premiers à 1050°C et les seconds à 1200°C. Cette solubilité correspond à une substitution de l'ion Fe^{2+} par l'ion Ca^{2+} dans Fe_3O_4 de structure spinelle. Hryniewicz *et al.* (7) et de Sitter

et al. (8), qui ont conduit des sur les magnétites dopées à la chaux, ont abouti à des taux de dopage différents, et à des divergences d'interprétation sur la nature des sites substitués.

Dans ce mémoire, nous présentons une étude visant à déterminer sans ambiguïté la position du Ca^{2+} dans les solutions solides $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ en conjuguant les données obtenues par diffraction des rayons X, mesures d'aimantation à saturation et spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe .

Rappelons qu'un oxyde à structure spinelle cristallise dans le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$; les anions O^{2-} , en position 32e, forment un réseau cubique à faces cen-

trées dans lequel les cations métalliques occupent

—le site tétraédrique 8a, symbolisé par A;

—le site octaédrique 16d, symbolisé par B,

soit la formule (A)[B]₂O₄.

Nous verrons que les techniques de mesure que nous avons adoptées aboutissent, en accord avec de Sitter *et al.* (8), à la substitution du fer par le calcium en site A.

Préparation des échantillons

Les solutions solides Ca_xFe_{3-x}O₄, 0 < x ≤ 0,20, ont été obtenues par recuits de mélanges des ferrites Fe₃O₄ et CaFe₂O₄. Des quantités convenables sont broyées, mélangées intimement au mortier d'agate, comprimées sous forme de barreaux, puis portées à 1200°C pendant 24 hr en ampoules de silice scellées sous vide. Après réhomogénéisation, un second recuit, semblable au premier, est effectué pour obtenir un matériau monophasé aux rayons X.

Analyse radiocristallographique

Les produits obtenus sont analysés par diffraction des rayons X, radiation K α Co, selon les montages Seeman Bohlin ou goniométrique.

Les diffractogrammes de poudre ne révèlent que les raies d'une phase cubique spinelle pour 0 ≤ x ≤ 0,20; au dessus de x = 0,20 apparaissent en plus des raies de CaFe₂O₄.

En utilisant NaCl comme étalon interne, le paramètre de la phase cubique a été mesuré avec précision. Il augmente notablement avec x, de 8,394 Å pour x = 0 à 8,494 Å pour x = 0,20. Au-delà de cette dernière valeur il reste constant, ce qui marque la limite de la substitution. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I.

Ils sont en accord avec ceux obtenus par

TABLEAU I
PARAMÈTRE DE LA PHASE CUBIQUE SPINELLE
Ca_xFe_{3-x}O₄

x:	0	0,025	0,05	0,10	0,15	0,20
a (Å):	8,394	8,407	8,420	8,441	8,465	8,494

de Sitter *et al.* (8) qui trouvent une même évolution du paramètre avec la composition: augmentation linéaire de 8,40 Å pour x = 0 à 8,47 Å pour x = 0,20. Sauf pour x = 0 et x = 0,05, ces valeurs sont toutes inférieures à celles que nous avons mesurées. Cette petite différence peut s'expliquer par les conditions de préparation retenues par ces auteurs: une température élevée de recuit (1320°C) qui peut causer une volatilisation de chaux au cours de la synthèse.

Spectrométrie Mössbauer du ⁵⁷Fe

Dans la magnétite, les fortes interactions de superéchange Fe(A)–O–Fe(B), antiferromagnétiques, imposent une structure magnétique colinéaire. Remplaçant les ions paramagnétiques Fe²⁺ par des ions diamagnétiques Ca²⁺, il est intéressant de vérifier si cette colinéarité se maintient sur toute la solution solide.

Six spectres Ca_xFe_{3-x}O₄, x = 0; 0,025; 0,05; 0,10; 0,15 et 0,20, ont d'abord été enregistrés à 295 K (fig. 1). Le spectromètre utilisé est un appareil conventionnel, à accélération constante, travaillant en transmission. Tous nos spectres sont étalonnés par rapport au fer α à la température ambiante. La masse de l'absorbeur est calculée pour contenir 10 mg/cm² de fer naturel. Les échantillons pulvérulents sont mélangés à du nitrure de bore pour éviter des effets de texture.

Jusqu'à x = 0,15 on retrouve les deux sextuplets de la magnétite, caractéristiques des ions Fe³⁺ en site tétraédrique A: Fe³⁺ (A), et des ions à valence mixte Fe³⁺ ↔ Fe^{2,5+} (B).

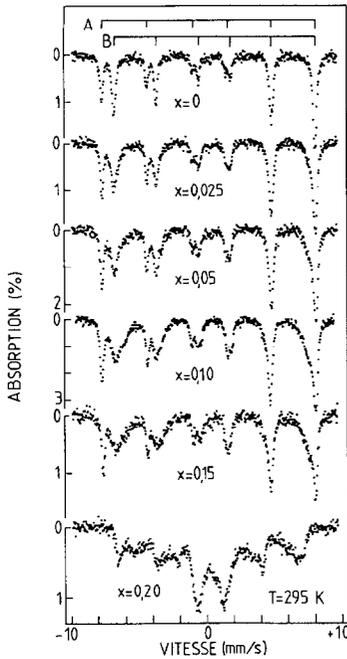


FIG. 1. Spectres Mössbauer de la solution solide spinelle $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à 295 K.

Cette situation est profondément perturbée quand $x = 0,20$, limite de la solubilité. Le spectre coalesce, avec apparition d'une contribution centrale de type paramagnétique, malgré une température de Curie repérée à 728 K. Nous n'étudierons ici que le domaine $0 < x \leq 0,15$ de cette solution solide.

Avec l'augmentation de x , les pics $\text{Fe}^{2,5+}$ (B) s'élargissent dissymétriquement, tandis que les pics Fe^{3+} (A) restent fins ($\Gamma_{v_{1A}} = 0,27 \pm 0,01$ mm/s).

À 80 K, les deux spectres: $x = 0$, $x = 0,15$ sont sensiblement équivalents (fig. 2). Les multiplets les composant se recouvrent, ce qui interdit toute analyse simple, mais qui indique que la structure magnétique originelle ne doit pas être modifiée.

Pour le vérifier, nous avons réalisé les spectres de $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ à 150 et 4,2 K sous champ magnétique $H_0 = 50$ kOe, appliqué dans la direction du faisceau des ray-

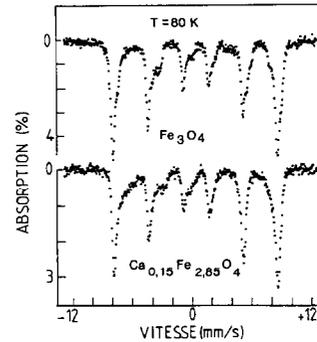


FIG. 2. Spectres Mössbauer de Fe_3O_4 et $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ à 80 K.

ons γ (fig. 3). Dans ces conditions, pour des spinelles ferrimagnétiques colinéaires, il est admis (9) que le champ magnétique observé aux noyaux Fe(A) est la somme du champ appliqué et du champ interne: $H_n(A) = H(A) + H_0$ tandis que $H_n(B) = H(B) - H_0$. En conséquence, le recouvrement des pics

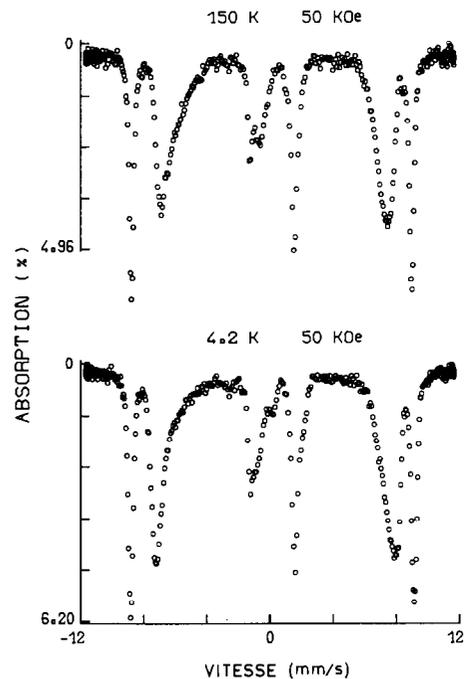


FIG. 3. Spectres Mössbauer de $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ réalisés sous champ appliqué de 50 kOe à 150 et 4,2 K.

TABLEAU II
VALEURS MESURÉES DU CHAMP INTERNE $H(A)$ SUR
LES SOLUTIONS SOLIDES Ca_xFe_{3-x}O₄

	v_{1A} (mm/s)	v_{6A} (mm/s)	$H(A)$ (kOe)
$0 < x < 0,10$	$-7,64 \pm 0,03$	$+8,13 \pm 0,03$	491 ± 3
$x = 0,15$	$-7,58 \pm 0,03$	$+8,06 \pm 0,03$	487 ± 3

extérieurs des sextuplets issus des sites A et B est levé. De plus, si la colinéarité des sous-réseaux magnétiques est parfaite, les pics v_2 et v_5 de chaque sextuplet, qui correspondent à la transition $\Delta m = 0$, disparaissent. C'est effectivement ce que l'on remarque en premier lieu sur la figure 3, preuve que la solution solide garde une structure magnétique colinéaire de type Néel pour $0 < x \leq 0,15$.

Cette propriété étant vérifiée, il est alors possible d'exploiter les spectres en vue d'obtenir des informations sur la distribution cationique. Cette question a déjà été longuement étudiée par différents auteurs et nous utiliserons, pour notre interprétation, les résultats généraux rapportés par Swatsky *et al.* (9).

Trois contributions principales au champ magnétique interne $H(\text{Fe}^{3+})$ permettent de rendre compte des effets de voisinage qui affectent sa valeur et sa variation thermique:

$$H = H_S + H_d + H_{\text{cov}},$$

H_S : terme de contact, H_d : terme dipolaire, H_{cov} : terme covalent, "quand on s'adresse à $H(\text{Fe}^{2+})$ il faut y ajouter un terme orbital". Il est admis que le champ supertransféré est la contribution principale de H_{cov} qui, pour un noyau de fer situé en site B , dépend:

— du nombre de premiers voisins fer situés en site A ,

— de la valeur de l'intégrale de transfert du recouvrement

$\text{Fe}(B)4s-02p-\text{Fe}(A)3d$, liée notamment aux distances interatomiques.

Un mécanisme symétrique affecte $H_{\text{cov}}(A)$ et donc $H(A)$. Ceci permet d'expliquer pourquoi le spectre Mössbauer d'une ferrite mixte substitué en A et B présente généralement un élargissement des pics B tandis que les pics A peuvent rester fins. Par exemple:

— le spectre de $\text{Fe}[\text{NiFe}]\text{O}_4$ présente des pics A et B également fins (9),

— le spectre de $\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,24}[\text{Fe}_{0,94}\text{Li}_{0,5}\text{Al}_{0,56}]\text{O}_4$ présente des pics A plus larges que les pics B , car les ions Al^{3+} ont une plus grande tendance à occuper le site B (10).

Dans notre cas, comme on l'a déjà souligné, les pics B de $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ sont très élargis alors que les pics A restent fins; ceci implique donc une substitution au moins partielle du calcium en site A .

Ce résultat est important car inhabituel. En effet, il n'y a pas actuellement, à notre connaissance, d'exemple d'oxyde qui accueille du calcium en site tétraédrique d'oxygène. On peut d'ailleurs souligner que la table des rayons ioniques de Shannon (11) donne la coordinence octaédrique comme plus petite coordinence de l'ion Ca^{2+} , avec un rayon ionique de 1,00 Å.

A 295 K, les positions des maxima des pics extérieurs des spectres, que nous attribuons à v_{1A} et v_{6A} , sont repérables avec précision, ce qui nous permet de calculer le champ interne $H(A)$. Les valeurs mesurées sont reportées dans le tableau II. Cette valeur de ≈ 490 kOe est caractéristique d'ions Fe^{3+} H.S.

$H(A)$ est indépendant de x , preuve que le sous-réseau B est peu affecté par les ions diamagnétiques Ca^{2+} . L'élargissement des pics B avec x , qui traduit une distribution de champs internes, est si important qu'il n'est pas possible de l'analyser. On peut toutefois, pour atteindre la répartition du fer en A et B , mesurer le rapport I_B/I_A des aires des pics v_{1B} et v_{1A} . Pour chaque spectre, nous avons isolé ces deux pics entre $-8,20$ et $-5,20$ mm/s et tracé dans ce domaine la loi de distribution d'une raie à pro-

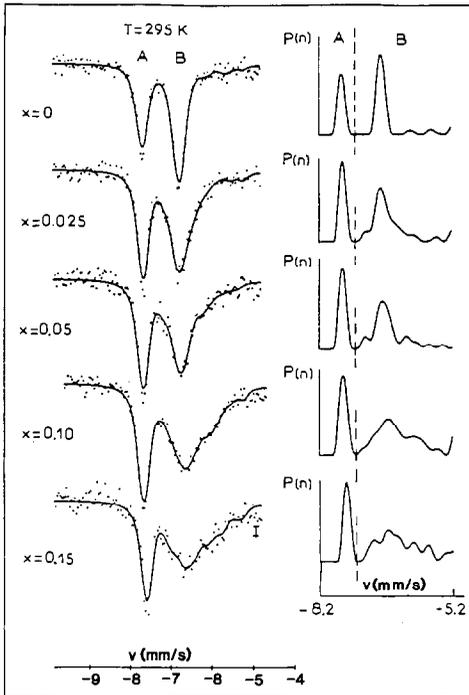


FIG. 4. Les deux premiers pics v_{1A} et v_{1B} des spectres $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ à 295 K: tracés expérimentaux et calculés selon une distribution de lorentziennes; distribution correspondante.

fil de Lorentz, de 0,25 mm/s de largeur, à l'aide d'un ajustement (12) reposant sur la méthode des moindres carrés (fig. 4).

Les résultats sont reportés dans le tableau III. Sachant que dans la magnétite $\text{Fe B/Fe A} = 2$ pour $I_{1B}/I_{1A} = 1,634$, on peut évaluer le rapport des fractions sans recul $f_A/f_B = 1,187$, utiliser cette valeur pour toute composition, et ainsi atteindre la ré-

partition relative du fer dans les sites octaédrique et tétraédrique: Fe B/Fe A mes (tableau III).

Dans ce même tableau, nous portons les valeurs calculées $(\text{Fe B/Fe A})_{\text{tétra}}$ et $(\text{Fe B/Fe A})_{\text{octa}}$ qui correspondent respectivement aux hypothèses de distribution totalement tétraédrique et totalement octaédrique du calcium. Elles varient respectivement avec x selon les expressions $(2/(1-x))$ et $(2-x)$. Par comparaison avec Fe B/Fe A mes, cette analyse situe principalement le calcium en site tétraédrique.

Pour confirmer ce résultat, nous avons réalisé la même mesure sur le spectre $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ enregistré sous champ appliqué de 50 kOe, à 150 K, soit au-dessus de la température de Verwey (fig. 3). On obtient, les pics v_{1A} et v_{1B} étant nettement séparés, $I_{1B}/I_{1A} = 2,20$. Sachant que le rapport f_A/f_B tend vers 1 quand la température baisse, nous admettrons que $f_A = f_B$ à 150 K. De ce fait, $\text{Fe B/Fe A} = 2,20$, valeur cohérente avec celle obtenue à 295 K pour cette composition.

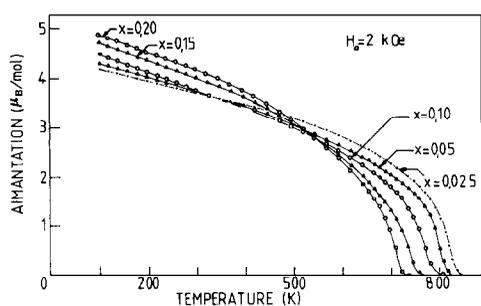
Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques sont déterminées à l'aide d'une balance à compensation, travaillant selon la méthode de Faraday, dans la gamme des températures 100–900 K.

Les variations d'aimantation avec la température, enregistrées sous un champ appliqué de 2 kOe, sont représentées sur la fi-

TABLEAU III

x	$\frac{I_{1B}}{I_{1A}}$ mes	$\frac{\text{Fe B}}{\text{Fe A}}$ mes	$\left(\frac{\text{Fe B}}{\text{Fe A}}\right)_{\text{tétra}} = \frac{2}{1-x}$	$\left(\frac{\text{Fe B}}{\text{Fe A}}\right)_{\text{octa}} = 2-x$
0	1,684	2	2,000	2,000
0,025	1,698	2,016	2,051	1,975
0,050	1,600	1,900	2,105	1,950
0,10	1,832	2,176	2,222	1,900
0,15	1,909	2,167	2,353	1,850


 FIG. 5. Courbes thermomagnétiques de $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

gure 5. La température de Curie T_c de chaque échantillon diminue pratiquement linéairement avec x : de 848 K pour $x = 0$ à 728 K pour $x = 0,20$; cette variation est importante.

Ayant affaire à une solution solide relativement limitée de type Néel, on peut expliquer cette évolution par le concept développé par Gilleo (13) qui dit que la température de Curie d'un oxyde ferri-magnétique, dilué par un élément diamagnétique, est proportionnelle au nombre d'interactions de superéchange actives par ion paramagnétique. Pour établir une interaction active entre les deux sous-réseaux A et B , un ion paramagnétique B doit compter au moins deux ions paramagnétiques parmi ses premiers voisins A et réciproquement.

Dans le cas de la structure spinelle, cela se traduit par la formule:

$$T_c(k_A, k_B) = \frac{3}{16} \frac{n(k_A, k_B)}{N(k_A, k_B)} T_c(0, 0).$$

$16/3$ = nombre maximum d'interactions actives par ion paramagnétique (par unité formulaire $A[B_2]O_4$, il y a quatre ions oxygène, chacun entouré de trois ions B et d'un ion A).

k_A = fraction molaire d'ion diamagnétique en A .

k_B = fraction molaire d'ion diamagnétique en B .

$n(k_A, k_B)$ = nombre d'interactions actives par unité formulaire $A[B_2]O_4$.

$N(k_A, k_B)$ = nombre d'ions paramagnétiques par unité formulaire $A[B_2]O_4$.

$$n(k_A, k_B) = 16(1 - k_B)(1 - p_B(k_A)) \\ (1 - k_A)(1 - p_A(k_B))$$

$$N(k_A, k_B) = 2(1 - k_B)(1 - p_B(k_A)) \\ + (1 - k_A)(1 - p_A(k_B))$$

$p_B(k_A) = 6k_A^5 - 5k_A^6$ = probabilité d'un ion B de compter 0 et 1 ion diamagnétique parmi ses six premiers voisins A .

$p_A(k_B) = 12k_B^{11} - 11k_B^{12}$ = probabilité d'un ion A de compter 0 et 1 ion diamagnétique parmi ses douze premiers voisins B .

Ce modèle suppose que la force des interactions n'est pas modifiée par la dilution et donc que la diminution de T_c n'est due qu'au mode de distribution cationique.

Ainsi, nous pouvons calculer deux séries de valeurs de T_c selon que:

- (1) la totalité des ions Ca^{2+} est placée en site tétraédrique,
- (2) la totalité des ions Ca^{2+} est placée en site octaédrique.

Comparant les valeurs expérimentales aux valeurs calculées, reportées dans le tableau IV, on voit qu'il y a accord avec la distribution tétraédrique du calcium.

A 100 K, sous des champs appliqués croissants jusque 16 kOe, nous avons déterminé le moment magnétique à saturation M_S des différents échantillons. M_S croît linéairement avec x ; les valeurs obtenues, rapportées à une unité formulaire $A[B_2]O_4$,

TABLEAU IV
TEMPÉRATURE DE CURIE MESURÉE ET CALCULÉE
POUR CHAQUE TERME DE LA SOLUTION SOLIDE
 $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

x :	0	0,025	0,05	0,10	0,15	0,20
T_c mes (K)	848	837,5	819,5	790	756	728
T_c calc (K)						
$\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}_2]\text{O}_4$	848	834	819	789	758	726
T_c calc (K)						
$\text{Fe}[\text{Ca}_x\text{Fe}_{2-x}]\text{O}_4$	848	844	841	833	826	818

TABLEAU V

MOMENTS MAGNÉTIQUES À SATURATION, MESURÉS À 100 K ET CALCULÉS, DE LA SOLUTION SOLIDE $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$

M_S (μ_B /mole) \ x	0	0,025	0,05	0,10	0,15	0,20
M_S mes	4,1	4,2	4,34	4,49	4,72	4,87
M_S calc $\text{Ca}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}]$	4	4,15	4,30	4,60	4,90	5,2

M_S (μ_B /mole), sont données dans le tableau V.

A cette température, on peut admettre que la saturation absolue des deux sous-réseaux antiferromagnétiques *A* et *B* est atteinte, si bien que $M_S = M_S(B) - M_S(A)$ où $M_S(B)$ et $M_S(A)$ sont directement fonction des concentrations en ions paramagnétiques en *A* et *B*.

Pour les deux répartitions limites du calcium, les expressions calculées $M_S = f(x)$, avec 4 et 5 μ_B pour valeur des moments à saturation cationiques individuels de Fe^{2+} et Fe^{3+} , sont:

(1) Ca^{2+} en site tétraédrique: $\text{Ca}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}]$

$$M_S = 5(1+x) + 4(1-x) - 5(1-x) = 4 + 6x,$$

(2) Ca^{2+} en site octaédrique: $\text{Fe}^{3+}[\text{Ca}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}]$

$$M_S = 5 + 4(1-x) - 5 = 4 - 4x.$$

Puisque $M_{S \text{ mes}}$ croît avec x , la distribution octaédrique est à rejeter. D'après les valeurs calculées pour la distribution tétraédrique (tableau V), on voit que le taux de substitution en site tétraédrique s'écarte de 100% quand x tend vers 0,20.

Pour obtenir un ordre de grandeur de cet écart, on calcule λ de la formule: $\text{Ca}_{(x-\lambda)}^{2+}\text{Fe}_{(1-x+\lambda)}^{3+}[\text{Ca}_\lambda^{2+}\text{Fe}_{(1-x)}^{2+}\text{Fe}_{(1+x-\lambda)}^{3+}]$ pour $x = 0,15$. On établit que: $M_S = 4,72 = 4 + 6x - 10\lambda$, soit $\lambda = 0,018$ ce qui correspond à ~88% du calcium placé en site tétraédrique, donc la grande majorité.

Etude des intensités X diffractées par la composition $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$

Nous donnons dans le tableau VI les valeurs mesurées des intensités diffractées par $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$. Ces valeurs représentent les aires relatives des pics d'un enregistrement graphique obtenu sur un goniomètre à poudre, à échantillon tournant, travaillant avec la raie $K\alpha\text{Co}$.

Bertaut (14) a montré que les facteurs de structure de la structure spinelle ne dépendent pas tous de la même manière des paramètres ajustables u et λ :

— u , paramètre de position de l'oxygène en 32e; $u = 0,250$ pour la coordinence octaédrique régulière,

— λ , taux d'inversion, représente ici la quantité de calcium en site octaédrique selon la formule:



TABLEAU VI

INTENSITÉS MESURÉES ET CALCULÉES DE LA PHASE SPINELLE $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$ AVEC $u = 0,255$

hkl	I_{mes}	I_{calc}
111	93	108
220	310	277
311	1000	1000
222	41	32
400	293	275
331	6	6
422	109	85
511,333	345	296
440	408	431
531	14	11
442	0	0
620	39	31
533	104	82
622	28	26
444	43	33
551	7	5
711	0	1
642	57	41
553,731	190	157
800	90	73

Note. $R = \sum |I_{\text{mes}} - I_{\text{calc}}| / \sum I_{\text{mes}} + 9\%$.

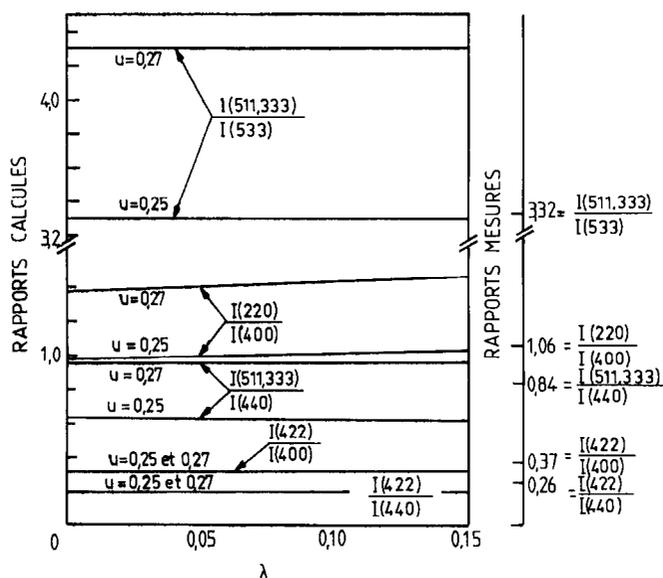


FIG. 6. Variations de rapports d'intensité de raies choisies sur le diffractogramme $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$, avec le paramètre de position de l'oxygène u et le taux de répartition de calcium en site octaédrique λ .

Ainsi, certains rapports d'intensité de raies ne dépendent que de λ comme $I(442)/I(440)$, $I(422)/I(400)$ tandis que d'autres ne dépendent que de u comme: $I(220)/I(400)$, $I(511,333)/I(533)$, $I(511,333)/I(440)$. Poix (15) et Drifford (16) indiquent qu'en comparant les valeurs calculées de ces rapports à leur valeur expérimentale, il est possible de déterminer λ et u .

Les résultats obtenus sont rassemblés sur la figure 6. Ils montrent que ces rapports sont constants avec λ , ce qui est logique dans notre cas, car les numéros atomiques des ions Ca^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} sont trop voisins pour permettre de les distinguer dans cette structure hautement symétrique.

En revanche, la valeur de u influe sur les valeurs de $I(220)/I(400)$, $I(511,333)/I(533)$, $I(511,333)/I(440)$ et, compte tenu de la précision de nos mesures, nous pouvons situer u entre 0,250 et 0,260. Choissant $u = 0,255$ et $\lambda = 0$, les intensités calculées, reportées dans le tableau VI, conduisent à un indice de confiance $R = \sum |I_{\text{mes}} - I_{\text{calc}}| / \sum I_{\text{mes}} = 9\%$.

Par ailleurs, nous avons envisagé un autre type de distribution cationique, semblable à celui que l'on rencontre dans certains spinelles des séries $\text{Li}_x\text{M}_3\text{O}_4$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}$) et $\text{Li}_{1+x}\text{M}_2\text{O}_4$ ($M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Mn}$) (17), où une partie des ions Li^+ peut occuper le site 16c, ce qui cause le glissement d'une fraction des cations A en 16c. Ce mode de distribution ne peut pas être retenu ici, car l'indice de confiance s'élève alors au-delà de 20%.

Evaluation du rayon ionique de l'ion calcium en site tétraédrique

Poix a montré que, pour les oxydes mixtes, la distance "anion-cation" ne dépend en première approximation que de l'état d'oxydation et de la coordinence du cation.

Ayant vu que l'ion Ca^{2+} se place presque exclusivement en site tétraédrique dans le spinelle $\text{Ca}_x^2+\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Fe}_{2(1-x)}^{2,5+}\text{Fe}_{2x}^{3+}]\text{O}_4$, il est alors possible d'évaluer son rayon ionique dans cette coordinence en appliquant ce concept (15).

Posons: $A-O = d_A$, $B-O = d_B$: distance moyenne "cation-anion" en site A et site B

$$d_A = x(\text{Ca}^{2+}-\text{O})_{\text{IV}} + (1-x)(\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{IV}}$$

$$d_B = (1-x)(\text{Fe}^{2,5+}-\text{O})_{\text{VI}} + x(\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{VI}}$$

où

$$(\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{IV}} = 1,855 \text{ \AA}$$

$$(\text{Fe}^{3+}-\text{O})_{\text{VI}} = 2,020 \text{ \AA}$$

$$(\text{Fe}^{2,5+}-\text{O})_{\text{VI}} = 2,077 \text{ \AA},$$

valeur calculée à partir du paramètre $a = 8,394 \text{ \AA}$ de Fe_3O_4 . Ecrivons les relations qui lient a , d_A , d_B et u dans la structure spinelle:

$$d_A = a\sqrt{3}\left(\frac{1}{8} + \delta\right),$$

$$d_B = a\left(\frac{1}{16} - \frac{\delta}{2} + 3\delta^2\right)^{1/2}$$

avec $\delta = u - 0,250$, a = paramètre de la maille.

Il vient (1) $a = 2,0995d_A + (5,8182d_B^2 - 1,4107d_A^2)^{1/2}$.

Partant des valeurs $a_{\text{mes}} = f(x)$ (tableau I), on peut, à l'aide de la relation (1), déterminer l'invariant $(\text{Ca}^{2+}-\text{O})_{\text{IV}}$ qui les ajuste au mieux.

Tous calculs faits, on constate (fig. 7) que $(\text{Ca}^{2+}-\text{O})_{\text{IV}} = 2,28 \pm 0,02 \text{ \AA}$ rend parfaitement compte de $a = f(x)$. Sachant de plus que $u = 0,125 + d_A/a\sqrt{3}$ on trouve que u

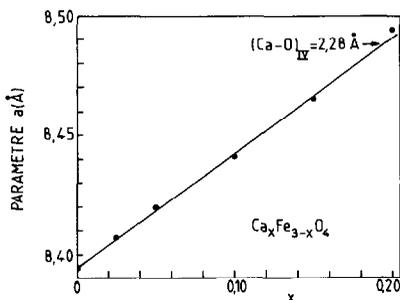


FIG. 7. Variations avec x du paramètre de la maille cubique spinelle de $\text{Ca}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Fe}_{2(1-x)}^{2,5+}\text{Fe}_x^{3+}]\text{O}_4$: mesurée; calculée, avec $(\text{Ca}^{2+}-\text{O})_{\text{IV}} = 2,28 \text{ \AA}$.

varie de 0,253 à 0,257 quand x passe de 0 à 0,20, ce qui est en accord avec les mesures des intensités diffractées réalisées sur $\text{Ca}_{0,15}\text{Fe}_{2,85}\text{O}_4$.

Pour conforter ce résultat, nous rappellerons le travail de Poix (18) qui, par analyse de plusieurs structures cristallines (perovskite, grenat, K_2NiF_4 , NaCl), parvient à exprimer la distance $(\text{Ca}^{2+}-\text{O})_R$ par la formule $(\text{Ca}^{2+}-\text{O})_R = 1,837 \cdot R^{1/6,66}$, R étant le nombre de coordination.

Pour $R = 4$, il vient $(\text{Ca}^{2+}-\text{O})_{\text{IV}} = 2,262 \text{ \AA}$, valeur en bon accord avec nos résultats.

Conclusion

Cette étude montre que le calcium divalent prend principalement la place du fer trivalent en site tétraédrique A dans le réseau spinelle des magnétites dopées au calcium: $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [$0 < x < 0,2$]. La répartition des ions dans les sites A et B , qui s'écrit donc $(\text{Ca}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})_A[\text{Fe}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_x^{3+}]_B\text{O}_4$ est à rapprocher de celle définie par R . Gérardin *et al.* (19) pour les magnétites faiblement substituées à l'indium: $(\text{In}_x^{3+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})_A[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_B\text{O}_4$. Dans les deux cas, la taille du site A tétraédrique augmente avec x , plus vite avec Ca^{2+} [$(\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-})_{\text{IV}} = 2,28 \text{ \AA}$] qu'avec In^{3+} [$(\text{In}^{3+}-\text{O}^{2-})_{\text{IV}} = 2,05 \text{ \AA}$] comme on peut le constater en suivant la variation des paramètres cristallins de ces magnétites dopées (fig. 8a).

Quant aux caractéristiques magnétiques (aimantation à saturation, température de Curie), elles apparaissent plus sensibles à la nature du site substitué qu'à la taille de l'ion diamagnétique substituant (figs. 8b et 8c). Ceci montre que ces faibles dilutions n'impliquent que des perturbations mineures de la structure magnétique et des interactions d'échange.

Cependant, le remplacement de 20% de Fe^{2+} par Ca^{2+} dans la magnétite, qui entraîne une augmentation de 20% de l'aimantation à saturation, bouleverse l'ordre local comme en témoigne le spectre Mössbauer

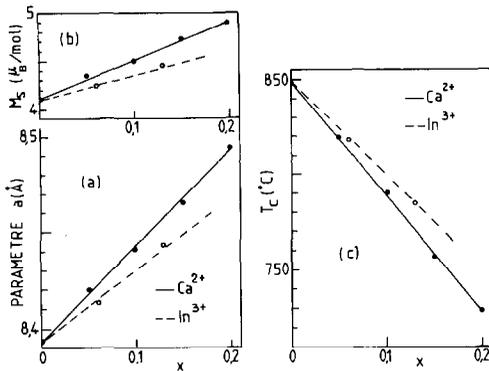


FIG. 8. Propriétés comparées des phases spinelles $\text{Ca}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ et $\text{In}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$: (a) paramètres de la maille cubique; (b) aimantations à saturation; (c) températures de Curie.

de température ambiante et ceci bien que la température de Curie mesurée sous 2 kOe soit de 728 K. Ce phénomène reste à expliquer.

Références

1. B. PHILIPS ET A. MUAN, *J. Amer. Ceram. Soc.* **42**, 413 (1959).
2. S. B. HOLMQUIST, *Nature (London)* **185**, 604 (1960).
3. P. PERROT, *Rev. Chim. Miner.* **4**, 465 (1967).
4. E. SCHURMAN ET P. WURN, *Arch. Eisenhüttenwes.* **44**, 637 (1973).
5. B. MALAMAN, H. ALEBOUYEH, F. JEANNOTT, A. COURTOIS, R. GERARDIN, ET O. EVRARD, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1139 (1981).
6. E. MILLON, O. EVRARD, A. BONAZEBI, J. F. BRICE, ET R. CERARDIN, *Mem. Etud. Sci. Rev. Metall.* **83**, 583 (1986).
7. A. Z. HRYNKIEWICZ, D. S. KULGAWCZUK, E. S. MAZANEK, A. J. PUSTOWKA, J. A. SAWICKI, ET M. E. WYDERKO, *Phys. Status Solidi B* **43**, 401 (1971).
8. J. DE SITTER, A. GOVAERT, E. DEGRAVE, D. CHAMBAERE, ET R. ROBBRECHT, *Phys. Status Solidi A* **43**, 619 (1977).
9. G. A. SAWATSKY, F. VAN DER WOUDE, ET A. H. MORRISH, *Phys. Rev.* **187**, 747 (1969).
10. S. K. KULSHRESHTHA ET G. RITTER, *J. Mater. Sci.* **20**, 821 (1985).
11. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **82**, 751 (1976).
12. G. LE CAER, communication privée.
13. M. A. GILLES, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 33 (1960).
14. E. F. BERTAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **227**, 213 (1950).
15. P. POIX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1085 (1965).
16. M. DRIFFORD, Thèse, Paris (1967).
17. M. M. THACKERAY, L. A. DE PICCOTIO, A. DE KOCK, J. P. JOHNSON, V. A. NICOLAS, ET K. T. ADENDORFF, *J. Power Sources* **21**, 1 (1987).
18. P. POIX, *C.R. Acad. Sci. Paris* **292**, 399 (1981).
19. R. GERARDIN, A. ALEBOUYEH, B. MALAMAN, ET O. EVRARD, *Rev. Chim. Miner.* **18**, 625 (1981).