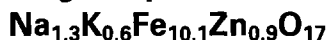


Synthèse, structure cristalline, conductivité ionique, et propriétés magnétiques d'un nouveau ferrite de type alumine β''



H. VINCENT,* A. BEKKA, ET M. ANNE

Laboratoire de Cristallographie, Centre National de la Recherche Scientifique, Laboratoire associé à l'Université J. Fourier, 166 X, 38042 Grenoble Cédex, France

ET J. C. JOUBERT

Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, ENSPG, BP 46, 38402 St. Martin d'Hères, France

Received November 30, 1988; in revised form March 27, 1989

A new type of rhombohedral β'' alumina-like ferrite, its platelet-shaped single crystals up to 5×5 mm in size, has been synthesized using a flux method (37% Na_2O , 63% Fe_2O_3 molar ratio) at 1300°C . Small amounts of bivalent oxides $Me\text{O}$ ($Me = \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}$) were added to the initial $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ powder mixture to stabilize the β'' alumina-type structure. Some of these crystals are ferrimagnetic and some are antiferromagnetic at room temperature, although both kinds have the same morphology. Microprobe analysis has shown the chemical composition of each kind to be slightly different, but both have very close hexagonal cell parameters; the space group is the same: $R\bar{3}m$. The crystal structure of a ferrimagnetic Zn-stabilized ferrite has been determined using a four-circle diffractometer; 1735 independent reflections have been used to refine 50 parameters; R and R_w factors are respectively 0.033 and 0.043 after refinement. Cell parameters are $a = 5.947(1) \text{ \AA}$ and $c = 35.83(1) \text{ \AA}$. The refined chemical formula is $\text{Na}_{1.3}\text{K}_{0.6}\text{Fe}_{10.1}\text{Zn}_{0.9}\text{O}_{17}$. According to the bond length–bond strength Brown–Shannon relation, Zn atoms are localized on the tetrahedral sites in the spinel blocks. Only the “T” sites (Br and aBr sites in the β -alumina structure) are occupied by Na,K atoms. Ionic conductivity has been measured on single crystals and powder samples. Magnetic properties of both crystal kinds (antiferro- and ferrimagnetic) have been studied. Magnetic order temperatures are respectively $T_n = 510(5)^\circ\text{C}$ and $T_c = 470(5)^\circ\text{C}$. Magnetization of ferrimagnetic crystals has been measured, along two directions, from liquid helium to room temperature under very high magnetic field; the magnetization vector always lies in the (a, b) hexagonal plane. Two superimposed modes (antiferro- and ferrimagnetic modes) are observed. The magnetocrystalline constants of anisotropy have been determined. © 1989 Academic Press, Inc.

Introduction

Les composés de type alumine β et β'' ont été, et sont encore, très étudiés du fait

* Nouvelle adresse: LMGP, Ecole Nationale Supérieure de Physique, BP46, 38402 St. Martin d'Hères, France.

Des composés isotopes, où les cations Al^{3+} de leur conductivité ionique très élevée, ont été remplacés par des cations Fe^{3+} , peuvent être obtenus dans certains cas.

Lorsque nous avons commencé ce travail, le ferrite de potassium de type alumine

β , avait fait l'objet de nombreuses études depuis sa première préparation en 1951 (1). Des études cristallographiques de ce composé dans le système $K_2O-Fe_2O_3$ (2-5) avaient montré que ce composé était, en général, non stoechiométrique et que sa formule pouvait s'écrire $K_{1+x}Fe_{11}O_{17}$. La détermination précise de la structure cristalline du ferrite $K_{1,55}Fe_{10,92}O_{17}$ (6) expliquait la neutralité électrostatique du composé par la présence de cations Fe^{2+} , et de lacunes sur des sites du fer; la présence d'atomes interstitiels d'oxygène dans les plans de conduction, et de défauts de Frenkel, n'était pas observée. La conductivité électrique mixte (électronique et ionique) du ferrite de potassium de type β , ainsi que celle de composés isomorphes contenant de l'aluminium ou du gallium, avait été mesurée par différents auteurs (4, 7-11). Dans la dernière étude (11), la conductivité des composés de la solution solide $K_{1+x}Me_xFe_{11-x}O_{17}$ ($Me = Al, Ga$) était étudiée en relation avec leurs spectres d'absorption Mössbauer. Des mesures d'aimantation avaient montré que $KFe_{11}O_{17}$ était antiferromagnétique (12). Enfin, d'autres ferrites de potassium de type β dopés par des cations bivalents $M^{2+} = Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}$ avaient été préparés et leur conductivité électrique mesurée (13). Tous ces composés avaient été obtenus, soit sous forme de poudres par synthèse directe, soit sous forme de monocristaux en utilisant KF comme flux ou plus récemment $KF-K_2O-B_2O_3$ (14).

En ce qui concerne les ferrite isotopes d'alumine β'' , la situation était complètement différente. Des cristaux de symétrie rhomboédrique, de maille voisine de celle de l'alumine β'' et de formule chimique KFe_5O_8 avaient été obtenus (15, 4) dans un flux de KF. L'existence d'un composé proche, de formule $M_2O \cdot 5 Fe_2O_3$ avec $M = 0,9 Na + 0,1 K$ avait été également signalée à côté d'un ferrite de type β $M_2O \cdot 7 Fe_2O_3$ avec $M = 0,9 K + 0,1 Na$ (16). Aucune

étude cristallographique précise, aucune étude des propriétés physiques (conductivité électrique, magnétisme) d'un ferrite de type alumine β'' n'avait été faite, à notre connaissance; c'est pourquoi nous avons entrepris ce travail en essayant de stabiliser la phase de type β'' par des cations bivalents. Récemment, alors que la plupart de nos résultats étaient acquis (17-19), une étude, sur poudres relatant les conditions de préparation ainsi que la conductivité électrique du ferrite de potassium β'' , stabilisé par des cations $Me^{2+} = Mg, Zn, Co, Mn, Cd$ a été publiée (20).

Préparation des monocristaux

Nous avons utilisé pour préparer des monocristaux, un flux de composition molaire $0,63 Fe_2O_3 \cdot 0,37 Na_2O$, correspondant à l'eutectique du système. Des poudres de K_2CO_3, Fe_2O_3, MeO ($Me = Mg, Cu, Zn$) mélangées en proportions stoechiométriques de façon à obtenir $K_{1+x}Fe_{11-x}Me_xO_{17}$ ($0,3 \leq x \leq 1$) sont mêlées aux flux dans un rapport de masses de 1 : 5 environ. Après décomposition des carbonates de sodium et potassium, le mélange est porté à $1300^\circ C$ pendant quelques heures, puis refroidi lentement ($5^\circ C$ par heure) jusqu'à $1000^\circ C$. Après refroidissement complet, les cristaux qui se présentent sous forme de plaquettes pouvant atteindre 5×5 mm, sont détachés du flux à la main et placés dans un dessiccateur. En effet, conservés à l'air pendant plusieurs jours, les plaquettes se couvrent sur leur périphérie d'une poudre blanche: NaOH vraisemblablement. L'humidité de l'air provoque à l'ambiante une réaction lente d'échange ionique $Na^+ \rightarrow OH^{3+}$ comme on l'a observé dans les aluminates β et β'' de sodium (21). Ces cristaux se clivent assez facilement. Quand elles sont minces, les plaquettes sont rouges translucides, semblables à celles de $Fe_2O_3-\alpha$.

Analyse chimique; caractérisation aux rayons X et par microscopie électronique

En présence d'un aimant la plupart des cristaux présentaient, à l'ambiante, une aimantation; quelques uns cependant restaient inertes. Nous avons analysé à la microsonde de Castaing les deux types de cristaux stabilisés par Zn^{2+} .

Cette analyse révèle la présence de sodium, provenant du flux, dans les deux cas. Ce dernier élément, très léger, est difficile à doser; la teneur en oxygène, d'autre part ne peut être obtenue que par différence; l'analyse dans ces conditions est imprécise. La composition moyenne des cristaux étudiés est:

—pour les cristaux magnétiques à l'ambiante notés (m): $K_{0,3}Na_{1,7}Fe_{10,5}Zn_{0,5}O_{17}$;

—pour les cristaux non magnétiques notés (nm): $K_{0,6}Na_{1,3}Fe_{10,5}Zn_{0,2}O_{16,9}$.

Les diffractogrammes de poudre obtenus aux R X à partir des cristaux broyés, sont identiques pour les deux types (m) et (nm). Les mailles cristallines sont les mêmes aux incertitudes de mesure près. La symétrie apparente des composés est rhomboédrique; après affinement par moindres carrés les paramètres de la maille hexagonale déterminés à partir d'un monocristal sont: $a = 5,947(1) \text{ \AA}$ et $c = 35,83(1) \text{ \AA}$.

Les clichés de diffraction enregistrés à la chambre de précession ne révèlent pas d'autres extinctions que celles du réseau rhomboédrique.

L'étude de ces composés en microscopie électronique, révèle chez quelques cristallites, comme dans le cas des aluminés β et β'' (32, 33), de nombreux défauts d'empilement des blocs structuraux suivant l'axe c ; on remarque, dans certaines régions, l'absence de feuillettes de conduction et donc la présence de blocs spinelles contigus. Ces défauts se traduisent, dans l'espace réciproque, par l'apparition de trainées diffuses parallèles à c^* .

Structure cristalline

Du fait de leur facilité à se cliver, les cristaux obtenus ne peuvent être taillés en sphère. Un petit monocristal, de type (m), triangulaire de 0.2 mm de côté et de 0.1 mm d'épaisseur a été monté sur un diffractomètre automatique. Les réflexions (8386) ont été mesurées dans une demi sphère d'Ewald: balayage de type $\bar{\omega}$, et $\theta \leq 42^\circ$ avec $\lambda_{MoK\alpha}$. Après calcul des moyennes des pics équivalents dans la classe de Laue $\bar{3}m$, 1735 réflexions indépendantes dont 742 de rapport $F/\sigma \geq 2$ ont été obtenues. L'écart type était défini de façon classique (22) avec un facteur d'instabilité instrumentale $p = 0,02$. Des corrections d'absorption ont été apportées en considérant un cristal sphérique de même volume ($\mu R = 1,10$). L'affinement de la structure a été effectué dans le groupe le plus symétrique $R\bar{3}m$ à partir des paramètres structuraux de l'aluminate de sodium β'' (23).

Les atomes de sodium sont dans ce modèle distribués de façon désordonnée sur des sites 18 (h); une formule hypothétique de type $Na_2Al_{10}MgO_{17}$ saturée en sodium correspondrait dans cette description à un taux d'occupation de $\frac{1}{3}$ de ces sites.

Cet affinement de 50 variables (12 paramètres de position, 28 paramètres d'agitation thermique anisotrope, 9 taux d'occupation des sites plus le facteur d'échelle) a conduit aux valeurs du tableau I; les facteurs de confiance à la fin du dernier cycle étaient de $R = 0,033$ et $R_w = 0,043$ pour le facteur pondéré ($W = 1/\sigma^2$).

Les distances interatomiques des différents polyèdres de coordination des cations sont données dans le tableau II. Les cations de sodium occupent de vastes polyèdres à 7 sommets que l'on pourrait décrire comme des "fers de lance" à base triangulaire.

Discussion

Le ferrite étudié est donc bien isomorphe de l'alumine β'' . On observe, en particulier,

TABLEAU I
PARAMÈTRES STRUCTURAUX DU FERRITE β'' AU SODIUM ET POTASSIUM

Atome	Site	Symétrie	Multiplicité	X	Z	U_{11}	U_{33}	U_{12}	U_{13}
Fe(1)	18(h)	m	1,0	0,16889(5)	-0,06991(1)	50(2)	18(2)	27(2)	3(1)
Fe(2)	6(c)	3m	0,333(2)	0	0,35041(2)	47(2)	5(3)	$U_{11}/2$	0
Fe(3)	6(c)	3m	0,334(2)	0	0,44982(2)	54(2)	1(2)	$U_{11}/2$	0
Fe(4)	3(a)	3m	0,165(2)	0	0	51(3)	1(3)	$U_{11}/2$	0
O(1)	18(h)	m	0,92(1)	0,15604(29)	0,03389(6)	47(8)	1(3)	13(8)	-8(3)
O(2)	18(h)	m	0,95(1)	0,16404(26)	0,23599(6)	45(8)	32(8)	24(8)	9(3)
O(3)	6(c)	3m	0,329(7)	0	0,29639(13)	55(12)	30(14)	$U_{11}/2$	0
O(4)	6(c)	3m	0,306(8)	0	0,09588(13)	40(12)	15(7)	$U_{11}/2$	0
O(5)	3(b)	3m	0,174(7)	0	0,5	423(47)	24(11)	$U_{11}/2$	0
Na	18(h)	m	0,40(1)	0,700(3)	0,1635(2)	1298(105)	295(37)	-856(125)	502(57)

Note. U_{ij} = paramètres thermiques anisotropes en $\text{Å}^2 \times 10^4$; $Y = -X$; $U_{11} = U_{22}$; $U_{13} = -U_{23}$.

la même agitation thermique très élevée des atomes Na et O(5) situés dans les zones de conduction.

Nous avons effectué des synthèses de Fourier différence en ne prenant pas en compte, dans les calculs, la contribution du site (K, Na). Comme le montre la figure 1, la densité électronique correspondant à ce site est très allongée dans le plan (006), en direction des sites nommés traditionnellement mO. Nous avons cependant vérifié au cours de l'affinement en occupant partiellement ces sites par des atomes Na, qu'ils étaient en fait vides; seuls les sites (18h) appelés Br et aBr dans l'alumine β sont occupés.

Les distances fer-oxygène observées dans les différents polyèdres de coordination sont très voisines de celles déterminées par Boilot *et al.* dans le ferrite β de potassium (6); dans les octaèdres des blocs spinelles les distances moyennes $\langle \text{Fe}(1)\text{-O} \rangle = 2,031(2)$ Å et $\langle \text{Fe}(4)\text{-O} \rangle = 2,014(3)$ Å sont pratiquement identiques aux valeurs de 2,03 Å et 2,016 Å observées sur les mêmes sites. Dans les tétraèdres $\langle \text{Fe}(2)\text{-O} \rangle = 1,925(3)$ et $\langle \text{Fe}(3)\text{-O} \rangle = 1,855(3)$ sont comparables aux valeurs correspondantes de 1,95 Å et 1,85 Å du ferrite β . La différence de 0,03 Å observée dans les tétraèdres des

blocs spinelles de Fe(2) est vraisemblablement due au fait, comme on le montre plus loin, que les cations Zn^{2+} occupent ce site dans le ferrite β'' étudié, alors que dans le ferrite β , ce site partiellement lacunaire pourrait contenir des cations Fe^{2+} comme c'est le cas dans l'hexaferrite de type magnétoplombite $\text{La}_{0,7}\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ dont la structure est voisine de celle du ferrite β (30). La différence des rayons ioniques: $r(\text{Zn}^{2+}) = 0,745$ Å et $r(\text{Fe}^{2+}) = 0,770$ Å (29) pourrait expliquer alors l'écart des distances moyennes observées.

La comparaison des distances moyennes alcalin-oxygène dans les deux ferrites β et β'' n'a pas grand sens, car d'une part l'environnement du cation alcalin est différent dans les deux structures, et d'autre part, ce site contient du potassium dans le ferrite β et principalement du sodium dans le ferrite β'' étudié.

A ce stade de l'étude cristallographique deux points étaient encore à préciser: où sont situés les atomes de zinc et combien sont-ils?, combien d'atomes de potassium et de sodium, respectivement, occupent les sites 18h des feuilletts de conduction? L'examen des taux d'occupation des sites de fer, apparemment entièrement occupés, mais sans plus, ne permet pas de localiser

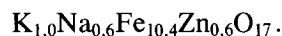
TABLEAU II
DISTANCES INTERATOMIQUES

Polyèdre Fe(1) (octaèdre)		
Fe(1)–O(1)	× 2	2,115(3)
Fe(1)–O(2)	× 2	1,956(3)
Fe(1)–O(3)	× 1	2,066(2)
Fe(1)–O(4)	× 1	1,973(2)
(Fe(1)–O)		2,030(2)
O(1)–O(1)	× 2	2,973(6)
O(1)–O(3)	× 2	2,977(4)
O(4)–O(2)	× 2	2,974(4)
Polyèdre Fe(2) (tétraèdre)		
Fe(2)–O(3)	× 1	1,931(2)
Fe(2)–O(1)	× 3	1,922(3)
(Fe(2)–O)		1,925(3)
O(1)–O(1)	× 3	2,783(6)
O(3)–O(1)	× 3	3,122(3)
Polyèdre Fe(3) (tétraèdre)		
Fe(3)–O(5)	× 1	1,797(2)
Fe(3)–O(2)	× 3	1,873(3)
(Fe(3)–O)		1,854(3)
O(2)–O(2)	× 3	2,927(6)
O(5)–O(2)	× 3	3,033(5)
Polyèdre Fe(4) (octaèdre)		
Fe(4)–O(1)	× 6	2,014(3)
O(1)–O(1)	× 6	3,163(6)
O(1)–O(1)	× 6	2,911(3)
Polyèdre Na		
Na–O(4)	× 1	2,667(3)
Na–O(2)	× 1	3,128(3)
Na–O(2)	× 2	2,829(3)
Na–O(5)	× 2	3,273(6)
Na–O(5)	× 1	3,787(5)
(Na–O)		3,112(4)
O(2)–O(2)	× 3	3,019(6)
O(2)–O(5)	× 3	3,033(5)
O(4)–O(5)	× 3	4,269(5)

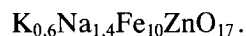
les cations Zn^{2+} . Le taux d'occupation du site de sodium de 0,40, donc supérieur au taux maximum théorique de $\frac{1}{3}$, atteste de la présence du potassium sur ce site. Malheureusement ce taux d'occupation apparent est corrélé au taux de zinc dans le composé. En effet la formule chimique de ce ferrite peut s'écrire d'une façon générale: $(K_y, Na_{1-y})_{1+x}Fe_{11-x}Zn_xO_{17}$. D'autre part la corrélation très importante qui existe entre le taux d'occupation d'un site et son agitation thermique, qui pour Na est

très élevée, complique encore le problème; cette corrélation ne permet pas, en particulier, d'affiner les populations des atomes Na et K, indépendamment, sur le même site.

Dans les alumines β'' la valeur du paramètre x est en général $x \approx 0,6$. Avec cette valeur et le taux d'occupation observé de 0,40, la formule chimique du ferrite étudié s'écrit:



Si les sites normalement occupés par les atomes (K, Na) le sont complètement ($x = 1$), la formule du ferrite s'écrit alors:



Tous les cristaux étudiés à la microsonde de Castaing, contiennent plus de sodium que de potassium, la composition chimique vraie devrait donc être proche de celle de la deuxième formule.

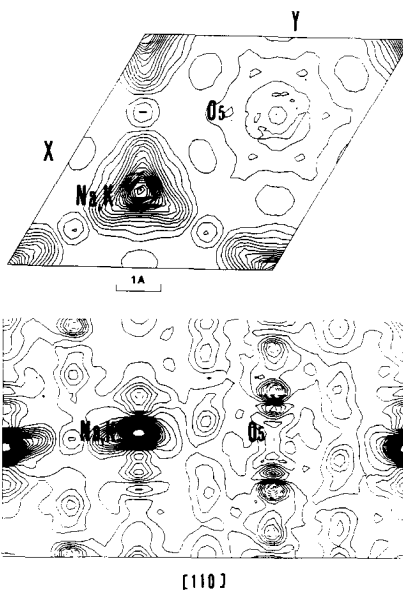
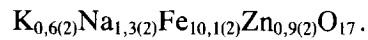


FIG. 1. Densité électronique, dans la région de conduction, obtenue par synthèse de Fourier différence. La contribution du site Na, K n'a pas été prise en compte dans les calculs. La densité maxima est de 5 électrons par \AA^3 ; l'écart entre les courbes est de 0,2 \AA^3 .

L'examen des distances cation-anion à l'intérieur des polyèdres de coordination et le calcul des forces anisotropes de liaison de Pauling qui leur est lié, permet de calculer la charge effective des cations et des anions qui occupent les différents sites cristallographiques. Nous avons effectué ces calculs en utilisant la relation de Brown et Shannon (24); les résultats sont consignés dans le tableau III. La charge des cations Fe est voisine de 3 sur tous les sites, sauf celle de Fe (2) qui occupe les tétraèdres des blocs spinelles où l'on obtient 2,53. Les atomes de zinc occupent donc ce site; d'après la charge effective moyenne trouvée la population du site s'écrit par unité de formule, $Fe_{1,1}Zn_{0,9}$. La formule chimique du ferrite étudié en prenant donc $x = 0,9$ est:



Les valences calculées des autres ions sont correctes dans l'ensemble, à l'exception de celle de (K, Na) qui est trop faible. Ce désaccord n'est pas surprenant; en effet dans le cas des cations alcalins, les méthodes de calcul des forces de liaison utilisant des relations telles que celles de Brown ou de Zachariasen, ne donnent pas de bons résultats en général. D'autre part dans ce ferrite, comme dans tous les conducteurs ioniques, l'agitation thermique des cations alcalins est très élevée et la notion de distance interatomique moyenne n'est pas significative.

Il a été souvent remarqué que la longueur des liaisons cation-oxygène des sites té-

TABLEAU III
VALENCE DES IONS SUR CHAQUE SITE

Site	Ions	O1	O2	O3	O4	O5	Valence du cation
18 h	Fe1	(× 2) (× 2)0,383	(× 2) (× 2)0,580	(× 3) (× 1)0,434	(× 3) (× 1)0,554		2,91(2)
6 c	Fe2	(× 1) (× 3)0,636		(× 1) (× 1)0,621			2,53(2)
6 c	Fe3		(× 1) (× 3)0,729			(× 2) (× 1)0,908	3,09(3)
3 a	Fe4	(× 1) (× 6)0,497					2,98(2)
18 h	Na		(× 1) (× 2)0,074 (× 1) (× 1)0,042		(× 1) (× 1)0,103	(× 3) (× 2)0,033 (× 3) (× 1)0,014	0,373(3)
18 h	Na, K		(× 1) (× 2)0,089 (× 1) (× 1)0,052		(× 1) (× 1)0,123	(× 3) (× 2)0,041 (× 3) (× 1)0,019	0,455(3)
	Valence de l'anion occup. 6 Na	1,90(2)	2,00(2)	1,92(1)	1,76(1)	1,96(1)	
	Valence de l'anion 4,2 Na + 1,8 K occup. mixte		1,90(2)	2,03(2)	1,92(1)	1,78(1)	2,00(1)

Note. Les nombres entre parenthèses: (× N) représentent respectivement les coordinances du cation et de l'anion.

traédriques de blocs spinelles est anormalement grande dans les structures de type alumine β ou magnétoplombite, d'où une valence calculée du cation trop faible (25). Kamb a bien montré par ailleurs qu'une augmentation de la taille des tétraèdres, par rapport à celle des octaèdres, stabilise la structure spinelle (26). Ce phénomène conduirait d'après ce qui précède, à surestimer le taux de zinc présent dans le ferrite et en conséquence la population des sites (K, Na). Afin de corriger éventuellement cela nous avons comparé les distances moyennes cation-oxygène des sites tétraédriques spinelles, observées dans ce ferrite β'' et dans les ferrites $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (27) et ZnFe_2O_4 (28). Ces deux ferrites, respectivement de structure magnétoplombite et spinelle, sont affectés du même phénomène, et ne contiennent pas de cation Fe^{2+} dont la présence fausserait la comparaison. D'après la fig. 2, on constate que la distance moyenne observée dans le ferrite β'' (1,925 Å) est sensiblement plus grande que son homologue dans $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1,894 Å) déjà estimée grande sur ce site puisque sa valence calculée est 2,81 (27). On constate également, par interpolation sur la courbe, que 1,925 Å correspond à un taux de Zn sur les tétraèdres et donc à

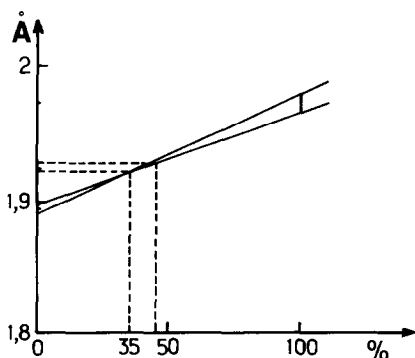


FIG. 2. Distance moyenne, cation-oxygène, observée dans les sites tétraédriques spinelles en fonction du taux de Zn. Les deux extrêmes correspondent respectivement à $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ et Fe_2ZnO_4 .

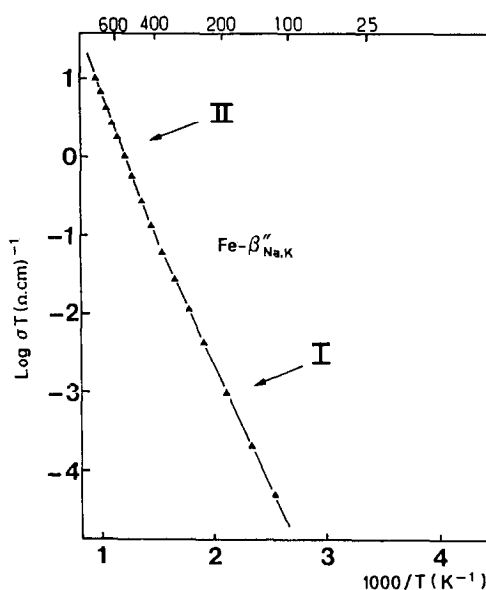


FIG. 3. Conductivité ionique du ferrite β'' de potassium-sodium étudié.

une formule $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{1,3}\text{Fe}_{10,2}\text{Zn}_{0,8}\text{O}_{17}$, très proche de celle proposée.

Conductivité ionique

$\text{K}_{0,6}\text{Na}_{1,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_{17}$ ne contient pas de cation Fe^{2+} ; c'est donc un isolant du point de vue électronique, ce que nous avons vérifié par des mesures de conductivité à l'ambiante en courant continu.

Nous avons mesuré par la méthode des impédances complexes la conductivité ionique de ce ferrite sur poudre et sur monocristal. La figure 3 montre la courbe $\text{Log}(\sigma T) = f(1/T)$ obtenue à partir d'une pastille polycristalline frittée à l'ambiante sous pression. On note un changement de pente au voisinage de 450°C , température voisine de celle de Curie du composé. Les énergies d'activation mesurées dans les deux domaines de température sont respectivement: $E_{a1} = 0,62 \text{ eV}$ et $E_{a2} = 0,79 \text{ eV}$; la conductivité observée à l'ambiante est $\sigma = 4,0 \times 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. L'étude de la conductivité ionique d'un monocristal mesurée

dans le plan de la plaquette jusqu'à 200°C, conduit à une énergie d'activation très proche $E_a = 0,63$ eV, mais à une conductivité à l'ambiante beaucoup plus forte $\sigma = 4,3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. La différence observée entre les deux valeurs de la conductivité ionique est probablement due à deux raisons: la densité de la pastille frittée à froid n'était que de 70% de celle d'un monocristal, d'autre part, comme pour les alumines β et β'' , la conduction s'effectue dans le plan de base (a , b) donc dans celui de la plaquette du cristal. La valeur obtenue à partir de la poudre est donc nécessairement plus faible; celle obtenue à partir du monocristal est certainement plus proche de la réalité.

La conductivité ionique mesurée à l'ambiante est relativement faible; beaucoup plus faible que celle obtenue récemment (20) sur des échantillons polycristallins de ferrite β'' de potassium stabilisé par Cd^{2+} ($\sigma_{300\text{K}} \approx 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Cependant cette valeur est du même ordre que celle mesurée par Roth et Romanczuk (4) sur des monocristaux de ferrite β de potassium ($\sigma_{290\text{K}} \approx 3,73 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) après correction de la conductivité électronique; elle est supérieure à celle de ces mêmes cristaux recuits sous oxygène à 650°C, donc ne contenant plus de cations Fe^{2+} ($\sigma_{290\text{K}} = 3 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). La conductivité ionique à l'ambiante du ferrite β'' $\text{K}_{0,6}\text{Na}_{1,3}\text{Fe}_{10,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_{17}$ est également très proche de celles de ferrites dits de type alumine β (13), dopés par des cations Me^{2+} , et dont les formules chimiques sont voisines du ferrite β'' étudié ici ($\sigma_{300\text{K}} \approx 1,15 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour $1,4 \text{K}_2\text{O} \cdot 0,6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,8 \text{ZnO}$ c'est à dire $\text{K}_{2,3}\text{Fe}_{10}\text{Zn}_{0,7}\text{O}_{16,8}$ et $\sigma_{300\text{K}} \approx 1,15 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour $1,5 \text{K}_2\text{O} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{NiO}$ c'est à dire $\text{K}_{2,5}\text{Fe}_{10}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_{17}$). Notons que le taux de potassium de ces formules est trop élevé même pour des ferrites de type β'' dont le taux maximum en l'absence de défauts est de 2. L'occupation presque complète des sites (K, Na) dans les feuillettes de conduction du ferrite étudié, explique prob-

ablement la conductivité ionique relativement faible observée. Elle est environ $\sigma_{300\text{K}} \approx 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ dans les alumines β de Na où le taux de sodium est voisin de 1,6 Na par formule.

L'énergie d'activation $E_a = 0,62$ eV que nous avons observée est un peu plus élevée que celle des ferrites cités plus haut; elle est de $E_a \approx 0,27$ eV pour le ferrite β de potassium non recuit (4) et respectivement de $E_a = 0,47$ eV et $E_a = 0,53$ eV dans les ferrites de type β dopés au zinc et au nickel (13).

Propriétés magnétiques

Comme nous l'avons dit plus haut les monocristaux de ferrite β'' obtenus présentent, en général, une aimantation à l'ambiante, à l'exception des cristaux contenant très peu de zinc, et peut-être plus de potassium, qui sont purement antiferromagnétiques.

La figure 4 présente les courbes d'aimantation obtenues, à différentes températures suivant deux directions d'un champ magnétique intense, à partir de monocristaux magnétiques (m) issus de la même préparation. Ces cristaux avaient été orientés et collés au préalable de façon à constituer, après équarrissage, un cube de 3 mm de côté. Ces courbes mettent clairement en évidence une susceptibilité antiferromagnétique superposée. A partir d'une certaine valeur du champ, l'aimantation augmente linéairement avec le champ appliqué $M = M_0 + \chi H$. La figure 5 montre les évolutions de M_0 et de χ en fonction de T obtenues à partir des courbes précédentes. L'aimantation à saturation, extrapolée en champ nul, passe de 6 à 9 uem g^{-1} entre 300 et 4 K.

Les courbes d'aimantation de la figure 4 montrent aussi très clairement que le ferrite β'' étudié présente une anisotropie magnétique importante; le plan de base (a , b) est un plan de facile aimantation. Les constantes d'anisotropie magnétocristalline ont été dé-

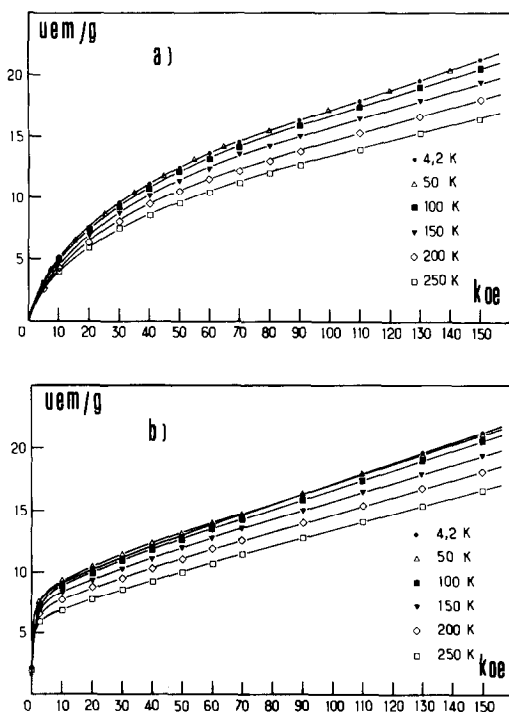


FIG. 4. Aimantation d'un monocristal de type (m), mesurée en fonction du champ magnétique à basse température. (a) Le champ est appliqué suivant C; (b) le champ est perpendiculaire à C.

terminées par la méthode de Sucksmith et Thompson (31) en fonction de la température: $K_1 = -1,1 \times 10^6$ ergs cm^{-3} et $K_2 = 0,47 \times 10^6$ ergs cm^{-3} à 4,2 K, par exemple, vérifient les inégalités $K_1 < 0$, $K_2 > 0$ et $K_1 < -2K_2$ en bon accord avec l'anisotropie

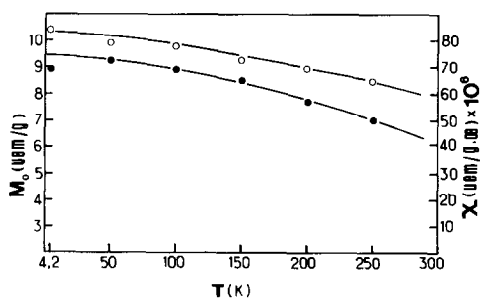


FIG. 5. Evolution, à basse température, de l'aimantation à saturation extrapolée en champ nul et de la susceptibilité superposée.

planaire observée. Le champ d'anisotropie correspondant vaut $H_a = 8,3$ Koe à 4,2 K (19).

L'aimantation spontanée et la susceptibilité magnétique d'un échantillon constitué de quelques cristaux (m), ont été étudiées à haute température à l'aide d'une balance de torsion. La figure 6 présente les courbes $M(T)$ et $1/\chi(T)$ obtenues. La température d'ordre de ces cristaux (m) est $T_c = 470(5)^\circ\text{C}$; l'allure apparemment hyperbolique de la susceptibilité inverse rappelle celle d'un composé ferrimagnétique. L'appareillage utilisé ne permettant pas de travailler à plus haute température, la constante de Curie n'a pas pu être déterminée.

Le même type d'étude a été effectué sur un cristal non magnétique (nm) à l'ambiante. La figure 7 montre les courbes d'aimantation mesurées dans le plan de la plaquette du cristal, à basse température, à l'aide d'un magnétomètre SQUID. Le comportement linéaire observé est typiquement celui d'un composé paramagnétique ou antiferromagnétique. La faible valeur de la susceptibilité observée $\chi = 0,66 \times 10^{-4}$ uem $\text{g}^{-1} \text{oe}^{-1}$, à 300 K monte que l'échantillon étudié est antiferromagnétique à cette température. En effet si le ferrite $\text{Na}_{1,3}\text{K}_{0,6}\text{Fe}_{10,1}\text{Zn}_{0,9}\text{O}_{17}$ était paramagnétique à l'ambiante, sa susceptibilité, en considérant les atome de fer à l'état Fe^{3+} , serait plus élevée.

L'étude de la susceptibilité d'un échantillon de quelques cristaux à la balance de torsion à haute température confirme l'ordre antiferromagnétique observé dans ce domaine de température. La température de Néel des cristaux (nm) étudiés est un peu plus élevée que la température d'ordre des cristaux (m), $T_n = 510(5)^\circ\text{C}$. La présence plus importante de zinc dans les blocs spinelles des cristaux (m), affaiblit les interactions d'échange magnétiques dans ces blocs et diminue donc la température d'ordre.

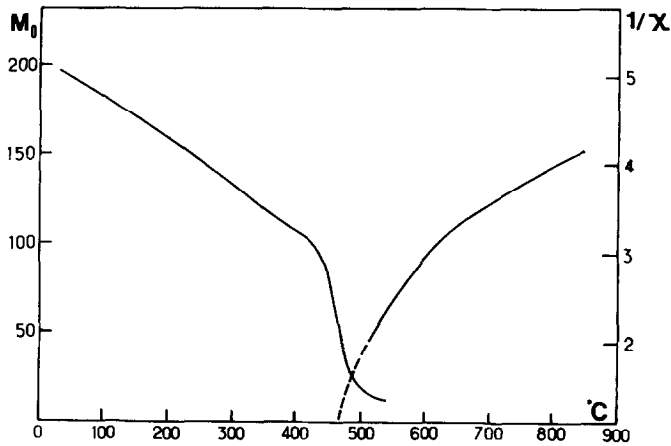


FIG. 6. Evolution, à haute température, de l'aimantation spontanée et de la susceptibilité inverse. Les unités portées en ordonnées sont arbitraires.

Il est possible, également, que ce soit la présence du zinc qui perturbe l'ordre purement antiferromagnétique entre blocs spinelles consécutifs que propose Gorter (12), dans le ferrite β . Ce modèle, parce que les structures β et β'' sont très voisines, peut très bien être appliqué au ferrite β'' étudié en considérant une maille magnéti-

que doublée suivant l'axe c . La non colinéarité de l'arrangement des spins pourrait faire apparaître une composante ferromagnétique superposée. L'étude de la structure magnétique par diffraction des neutrons, que nous avons entreprise, devrait permettre de vérifier cette hypothèse.

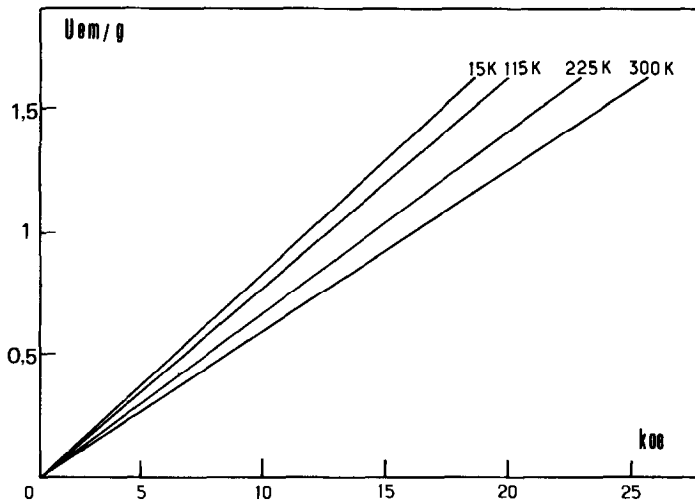


FIG. 7. Aimantation d'un monocristal de type (nm), mesurée en fonction du champ à basse température.

Conclusion

Des monocristaux d'un ferrite nouveau de type alumine- β ' contenant du potassium, sodium et du zinc ont été préparés. Leur structure cristalline, leur conductivité ionique, leurs propriétés magnétiques ont été étudiées. Selon sa composition chimique exacte ce ferrite antiferromagnétique présente une composante ferromagnétique superposée plus ou moins importante.

Remerciements

Nous remercions vivement MM. G. Fillion et M. Maeder du Laboratoire Louis Néel, M. J. C. Picoche du Service National des Champs Intenses ainsi que M. G. Delabouglise du Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique d'avoir mis leurs appareillages à notre disposition et de nous avoir aidés de leurs conseils.

Références

1. V. CIRILLI ET C. BRISI, *Gazz. Chim. Ital.* **81**, 50 (1951).
2. Y. OHTSUBO ET K. YAMAGUCHI, *Nippon Kagaku Zasshi* **82**, 671 (1961).
3. R. SCHOLDER ET M. MANNSMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **321**, 246 (1963).
4. W. L. ROTH ET R. J. ROMANCZUK, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 975 (1969).
5. T. TAKAHASHI, K. KUNABARA, ET Y. KASE, *Denki Kagaku* **43**(5), 273 (1975).
6. J. P. BOILOT, PH. COLOMBAN, G. COLLIN, ET R. COMES, *Solid State Ionics* **1**, 69 (1980).
7. G. J. DUDLEY, B. C. STEELE, ET A. T. HOWE, *J. Solid State Chem.* **18**, 141 (1976).
8. G. J. DUDLEY ET B. C. STEELE, *J. Solid State Chem.* **21**, 1 (1976).
9. A. T. HOWE ET G. J. DUDLEY, *J. Solid State Chem.* **18**, 149 (1976).
10. K. KUWABARA ET T. TAKAHASHI, *J. Appl. Electrochem.* **7**, 339 (1977).
11. A. T. HOWE ET G. J. DUDLEY, *J. Solid State Chem.* **30**, 157 (1979).
12. E. W. GORTER, *J. Appl. Phys.* **33**, 1253 (1963).
13. T. TAKAHASHI ET KUWABARA, *J. Solid State Chem.* **29**, 27 (1979).
14. S. ITO, N. KUBO, ET N. YONEDA, *J. Crystal Growth* **71**, 253 (1985).
15. C. J. ROYMANS, C. LANGEREIS, ET J. A. SCHULKES, *Solid State Commun.* **4**, 85 (1965).
16. K. O. HEVER, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 826 (1968).
17. H. VINCENT, A. BEKKA, M. ANNE, J. C. JOUBERT, ET J. GONZALEZ, "XIX^{ème} Inter. Conf. Cryst. Perth, Aout (1987).
18. A. BEKKA, H. VINCENT, S. NICOLOPOULOS, ET J. C. JOUBERT, "E.M.M.A. 87 Conference, Salford, Septembre 1987."
19. A. BEKKA, H. VINCENT, S. NICOLOPOULOS, ET J. C. JOUBERT, *IEEE Trans. Magn.* **24**(2), 1844 (1988).
20. S. NARIKI, S. ITO, ET N. YONEDA, *Amer. Soc. Ceram. Bull.* **66**, 1250 (1987).
21. J. B. BATES, J. C. WANG, N. J. DUDNEY, ET W. E. BRUNDAGE, *Solid State Ionics* **10**, 237 (1983).
22. G. H. STOUT ET L. H. JENSEN, "X-ray Structure Determination," 4^{ème} ed., MacMillan Co., New York (1970).
23. W. L. ROTH, M. ANNE, D. TRAN QUI, ET A. HEIDEMANN, "Fast Ions Transport in Solids" (Vashishta, Mundy, et Shenoy, Eds.), North-Holland, Amsterdam (1979).
24. I. D. BROWN ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **29**, 266 (1973).
25. T. R. WAGNER ET M. O'KEEFFE, *J. Solid State Chem.* **73**, 211 (1988).
26. B. KAMB, *Amer. Miner.* **53**, 1439 (1968).
27. X. OBRADORS, A. COLLOMB, M. PERNET, D. SAMARAS, ET J. C. JOUBERT, *J. Solid State Chem.* **56**, 171 (1985).
28. M. BALANDA, A. SZYTULA, S. DIMITRIJENIC, ET J. TODOROVIC, *J. Phys. Status Solidi* **32**, K91 (1969).
29. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).
30. D. LE ROUX, H. VINCENT, J. C. JOUBERT, ET M. VALLET-REGI, *Mater. Res. Bull.* **23**, 299 (1988).
31. W. SUCKSMITH ET F. R. S. THOMPSON, *Proc. R. Soc. London* **225**, 362 (1954).
32. L. C. DE JONGHE, *Mater. Res. Bull.* **12**, 667 (1977).
33. Y. MATSUI, Y. BRANDO, ET Y. KITAMI, *Acta Crystallogr. Sect. B* **41**, 27 (1985).