

Influence de la distribution cationique et de la nature des interactions magnetiques sur l'intensite des transitions de paires de l'ion Fe^{3+} dans quelques spinelles mixtes

M. LENGLET¹ ET M. BIZI

Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, INSA de ROUEN, BP N°08, 76131 Mont-Saint-Aignan Cedex, France

ET C. K. JØRGENSEN

Département de Chimie Minérale Analytique et Appliquée, Université de Genève, CH-1211 Genève 4, Suisse

Received September 21, 1989

Optical absorption and diffuse reflectance spectra of iron III (Td in $\text{MgGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, $x \leq 0,2$; Oh in $\text{ZnGa}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, $x \leq 1$) in the range 2500–200 nm are presented. Band assignments and optical parameters are in agreement with the results of recent SCF-X α -SW molecular orbital calculations of (FeO_6^{2-}) and (FeO_4^{2-}) coordination polyhedra. Ferrimagnetic couplings intensify pair excitations: the yellow to brown colors of these mixed oxides result from pair excitations and Fe^{3+} ligand field transitions.

© 1990 Academic Press, Inc.

I. Propriétés optiques de l'ion Fe^{3+} en coordination octaédrique

Le spectre de l'ion Fe^{3+} a été étudié intensivement dans les monocristaux (Al_2O_3 et MgO), dans l'hématite et différents silicates comme la nontronite. Enfin Sherman (3–5) a publié une étude très complète des spectres électroniques des oxydes et hydroxydes ferriques et présenté un modèle théorique (méthode SCF-X α -SW) des structures électroniques des clusters suivants $(\text{FeO}_6)^{9-}$ octaédrique et $(\text{FeO}_6)^{9-}$ trigonal.

A notre connaissance, les propriétés optiques de l'ion Fe^{3+} en environnement octaédrique dans la structure spinelle n'ont pas été analysées. Nous avons donc entre-

pris l'étude du spectre d'absorption du fer III dans le système $\text{ZnFe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ ($0,05 < x < 1$) où la substitution du fer au gallium s'effectue en sites octaédriques, le zinc bloquant les sites tétraédriques.

Le montage de la figure 1 révèle dans le domaine 5–27000 cm^{-1} quatre transitions fondamentales facilement identifiables (tableaux I et II).

L'ensemble Perkin-Elmer (spectrophotomètre lambda 9 et ordinateur 7300) est muni d'un programme de déconvolution permettant de déterminer la position des différentes composantes d'une bande (la validité de cette méthode de traitement des spectres a été testée en comparant les valeurs calculées des paramètres Dq et B de Cr_2O_3 à partir des spectres traités à l'ordinateur avec les données les plus fiables de la littérature:

¹ To whom correspondence should be addressed.

Energie des transitions (cm^{-1})							Ref.
${}^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$	${}^2T_{1g}$	${}^4T_{2g}^a$	${}^2T_{2g}$	${}^4T_{1g}^a$	Dq (cm^{-1})	B (cm^{-1})	
13700	14100	16500	19700	21800	1650	480	Cette étude (spectre traité)
13700	14200	16600	19600	21700	1660	480	
					1660	480	(6b)

^a Position du barycentre.

L'accord obtenu nous a incités à appliquer cette méthode à l'analyse des spectres du fer(III).

Le spectre du composé $\text{ZnFe}_{0,2}\text{Ga}_{1,8}\text{O}_4$ traité à l'ordinateur fait apparaître dans le domaine 350–600 nm différentes composantes que le spectre enregistré en cm^{-1} ne permet pas d'observer (tableau III).

Les bandes révélées par le traitement du spectre à l'ordinateur sont dues en raison des couplages magnétiques à l'excitation de paires d'ions Fe^{3+} par un seul photon. Ce processus observé dans l'étude de différents minéraux par d'autres auteurs (4, 7) peut intervenir à des énergies sensiblement égales, voire inférieures à la somme des énergies correspondantes de l'ion Fe^{3+} (un écart de 1000 à 2000 cm^{-1} est envisageable).

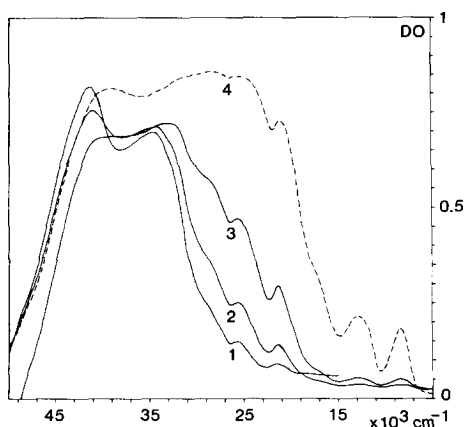


FIG. 1. Evolution du spectre du fer(III) octaédrique en fonction du taux de substitution dans le système $\text{ZnFe}_x\text{Ga}_{2-x}\text{O}_4$ (1, $x = 0,05$; 2, $x = 0,1$; 3, $x = 0,2$; 4, $x = 1$).

La comparaison des spectres du fer(III) dans l'hématite (4) et dans ZnFeGaO_4 indique que l'existence de couplages antiferromagnétiques intenses entre les ions Fe^{3+} des sites octaédriques entraîne un développement important des transitions de paires ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1 + {}^4T_1$, ${}^4T_1 + {}^4T_2$, $({}^4E, {}^4A_1) + {}^4T_1$ (les massifs observés dans le domaine 20000–40000 cm^{-1}) sur le spectre de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ comprennent les transitions fondamentales de l'ion Fe^{3+} mais également les deux dernières transitions de paires évoquées, cidessus, mais non explicitement mentionnées par Sherman. Les bandes observées à 34500 cm^{-1} ($x = 0,05$) et vers 33000 cm^{-1} ($x = 0,2$) résultent de la combinaison des transitions ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(4P)$ (position calculée 33100 cm^{-1}) et ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow ({}^4E, {}^4A_1) + {}^4T_2$.

Pour $x = 1$, la bande à 39000 cm^{-1} (4,83 eV) peut être attribuée à la première bande de transfert en accord les données expérimentales (8) et théoriques (5).

Signalons en conclusion de cette étude des propriétés optiques de l'ion Fe^{3+} en environnement octaédrique dans la structure spinelle l'excellent accord entre les résultats expérimentaux (énergie des transitions et valeur des paramètres optiques) et ceux relatifs aux monocristaux $\text{Fe}^{3+} : \text{Al}_2\text{O}_3$ (tableau IV).

II. Propriétés optiques de l'ion Fe^{3+} en coordination tétraédrique

Les spectres d'absorption et de luminescence de l'ion Fe^{3+} dans un environnement

TABLEAU I
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES^a

Formule	a (nm) u	Distribution ionique		Structure magnétique à 300 K	Ref.	
		Td	Oh			
Système $ZnFe_xGa_{2-x}O_4$; $x =$	0	0,837	Zn	Ga_2O_4		
	0,1		Zn	$Fe_{0,1}Ga_{1,9}O_4$		
	1		Zn	$Fe_1Ga_1O_4$	Paramagnétique	(1)
	2	0,8416; 0,380	Zn	Fe_2O_4		
Système $MgFe_xGa_{2-x}O_4$; $x =$	0	0,8286; 0,382	$Mg_{0,33}Ga_{0,67}$	$Mg_{0,67}Ga_{1,33}O_4$		(1)
		0,8279	$Mg_{0,3}Ga_{0,7}$	$Mg_{0,7}Ga_{1,3}O_4$		(2)
	0,1	0,8280	$(Mg + Ga)_{0,9}Fe_{0,1}$	$(MgGa)_2O_4$	Paramagnétique	Cette étude
	0,2	0,8282				(2)
	1	0,8316	$Mg_{0,2}Fe_{0,4}Ga_{0,4}$	$Mg_{0,8}Fe_{0,6}Ga_{0,6}O_4$		(2)
	1,2	0,8329			Ferrimagnétique	(2)
	2	0,8363; 0,382	$Mg_{0,07}Fe_{0,93}$	$Mg_{0,93}Fe_{1,07}$	Ferrimagnétique	(2)

^a Température de Curie: $x = 1$, $\theta_c \sim -110^\circ C$; $x = 1,2$, $\theta_c = 30^\circ C$; $x = 2$, $\theta_c = 375^\circ C$.

TABLEAU II
INTERPRÉTATION DU SPECTRE DU FER(III) OCTAÉDRIQUE

Composé	Energies des transitions (cm^{-1})				Paramètres (cm^{-1})		
	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$	${}^4T_2({}^4G)$	${}^4E, {}^4A_1({}^4G)$	${}^4E({}^4D)$	Dq	B	C
$x = 0,05$	8400	12900	21600	25800	1575	600	3120
0,2	8500	12900	21500	25700	1565	600	3100
1	8500	13000	21300	25800	1540	640	2980

TABLEAU III
MISE EN EVIDENCE DES TRANSITIONS DE PAIRES

Energie en cm^{-1} et position en nm des transitions observées	Spectre enregistré		Spectre traité		Attribution proposée
	(cm^{-1})	(nm)			
	~17500	571	17500	572	$2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1({}^4G))$
			19900	503 ép.	
			20500	488	$2({}^6A_1) \rightarrow ({}^4T_1 + {}^4T_2)$
	21500	465	21600	463	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1, {}^4A_1({}^4G)$
			23250	439 ép.	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2({}^4D)^a$
	25700	389	25650	390	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$
	~28500		28500	351	$2({}^6A_1) \rightarrow ({}^4E_1, {}^4A_1) + {}^4T_1$

^a Énergie calculée.

TABLEAU IV
DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES RELATIVES AU SPECTRE DU FER(III) OCTAEDRIQUE

Niveau	Fe ³⁺ : Al ₂ O ₃	Fe ³⁺ : MgO	αFe ₂ O ₃		γFe ₂ O ₃	Nontronite
⁴ T ₁ (⁴ G)	9.45	10.0	11.6	11,3	10,7	10.6
⁴ T ₂ (⁴ G)	14.35	13.5	—	15,4	15	16.1
⁴ E, ⁴ A ₁ (⁴ G)	22.27	21.74	23.8	22,5	23	22.5
⁴ T ₂ (⁴ D)	25.51	25.12	—	24,7	—	26.0
⁴ E(⁴ D)	26.8	27.5	26.7	26,3	27	27.2
⁴ T ₁ (⁴ P)	32.5	30.97	31.8	31,3	31,7	—
⁴ A ₂ (⁴ F)	—	—	—	—	—	—
⁶ t _{1u} ^β → ² t _{2g} ^β	38.6	35.8	38.9	37,0	40	38.2
¹ t _{2u} ^β → ² t _{2g} ^β	—	40.5	44.8(?)	—	—	—
⁶ t _{1u} ^β → ⁴ e _g ^β	51.5	46.2	—	—	—	50.0
10 Dq ^a	15.27	13.4	15.9	14.0	15,41	14.2
B ^a	0.65	0.48	0.41	0,54	0,56	0.67
C ^a	3.16	3.38	3.93	3,41	3,51	3.12
Référence	(7, 9, 10)	(11, 12)	(13)	(4)	(4)	(14)

^a 10³ cm⁻¹.

tétraédrique d'oxygène ont été très étudiés. Cependant il semble que de nombreuses interprétations parmi les premiers travaux soient sujettes à caution (15, 16); aussi avons nous limité la bibliographie aux publications les plus récentes (tableau V).

Nous avons retenu le système MgGa_{2-x}Fe_xO₄ pour étudier le spectre de fer(III)

tétraédrique ($x \leq 0,1$) et le spectre d'absorption de composés où le fer se trouve dans les deux environnements ($x = 1,2$: [Fe³⁺]_{tetra} = 0,45; [Fe³⁺]_{octa} = 0,75).

Les figures 2a et 2b présentent le spectre d'absorption caractéristique d'un ion Fe³⁺ coordonné tétraédriquement (précisions qu'une fraction minoritaire du fer(III) dans

TABLEAU V
INTERPRETATION DU SPECTRE DU FER(III) TETRAEDRIQUE

Composé	Energies des transitions						Bande de transfert de charge	Paramètres (cm ⁻¹)			Ref.
	⁶ A ₁ → ⁴ T ₂	⁴ E, ⁴ A ₁	⁴ T ₂ (⁴ D)	⁴ E(⁴ D)	⁴ T ₁ (⁴ P)			Dq	B	C	
MgFe _{0,1} Ga _{1,9} O ₄	^a 18200	19200	21300	22200	~25800		39000-40000	890	670	2900	^d
	^b 18200	19400	21150	22300	25850	30300					
	^c		(23200)		(33000)						
Fe ³⁺ : LiAl ₂ O ₃	⁶ A ₁ → ⁴ T ₁										
	15255 ^e	18695	21300	22550	25720	34150	800				(17)
	15130 ^f	18830	22650	25520	~30000		800				(17)
	15748	19080	21110	22222	25510		770	605	3046		(19)

^a Spectre enregistré.

^b Spectre traité à l'ordinateur.

^c Valeur calculée.

^d Cette étude.

^e Forme ordonnée.

^f Forme désordonnée d'après référence (17).

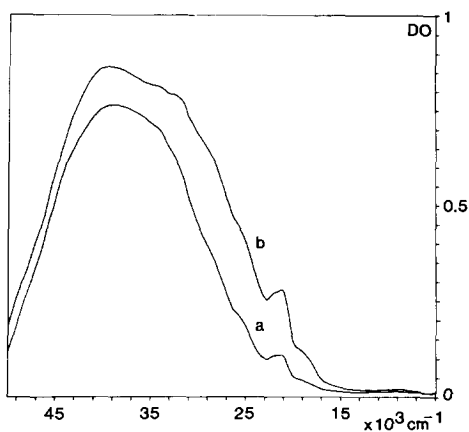


FIG. 2. Spectre du fer(III) tétraédrique dans MgFe_{0,1}Ga_{1,9}O₄ (a) et dans MgFe_{0,2}Ga_{1,8}O₄ (b).

le composé MgFe_{0,2}Ga_{1,8}O₄ occupe les sites octaédriques). Les spectres traités à l'ordinateur (fig. 3a et 3b) mettent en évidence dans le domaine 600–380 nm (16000–26500 cm⁻¹), les transitions fondamentales qui s'avèrent être en bon accord avec les données expérimentales de la bibliographie. La bande à 330 nm (30300 cm⁻¹) également observée par Pott et McNicol (17) à 77 K sur le spectre d'excitation de monocristaux Fe³⁺:LiAl₅O₈ désordonnés pourrait correspondre à la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1(P)$ que le calcul situe à 33000 cm⁻¹ ou à 32500 cm⁻¹ dans l'orthoclase (18).

Enfin, le spectre du composé MgFe_{0,2}Ga_{1,8}O₄ présente à 27500 cm⁻¹ et à 29000

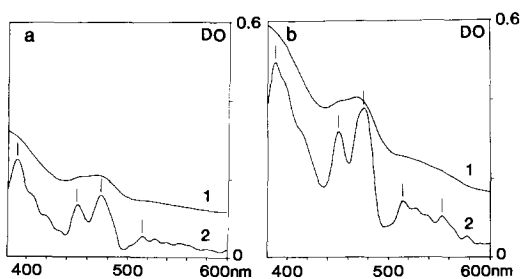


FIG. 3. Mise en évidence des composantes du spectre dans le domaine 380–600 nm par traitement à l'ordinateur (courbe 1, spectre enregistré; courbe 2, spectre traité). MgFe_{0,1}Ga_{1,9}O₄ (a); MgFe_{0,2}Ga_{1,8}O₄ (b).

cm⁻¹ deux composantes non identifiées. Nous estimons que la première pourrait être la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$ de l'ion Fe³⁺ octaédrique (le spectre en nombre d'ondes met en évidence à 9200 cm⁻¹ la transition ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1({}^4G)$ de cette espèce. La seconde correspond à la transition de paires ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow ({}^4E, {}^4A_1) + {}^4T_1(G)$.

III. Conclusion

Le tableau VI présente les données les plus actuelles sur les plans cristallographique (étude EXAFS: Refs. (20, 21)) et optique de différents systèmes spécifiques des deux coordinations octaédrique et tétraédrique de l'ion Fe³⁺. L'accord remarquable entre les données expérimentales et celles issues des modèles théoriques de Sherman (5) justifie pleinement les attributions retenues.

Nous achèverons cette première étude des propriétés optiques du fer(III) dans les spinelles du type 3-2, en signalant que contrairement aux conclusions de Sherman et Waite (4) relatives à la maghémite (γ-Fe₂O₃), l'étude des propriétés optiques de composés tels MgFeGaO₄ (figure 4) permet de mettre en évidence les deux en-

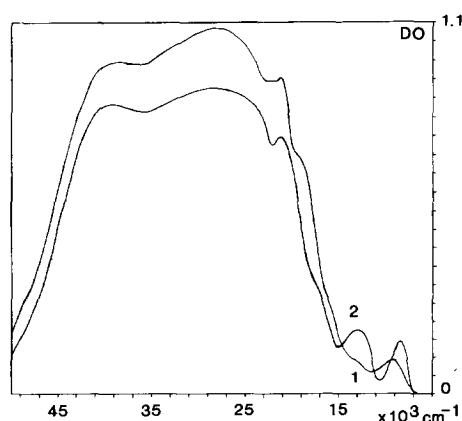


FIG. 4. Mise en évidence de l'influence des couplages ferrimagnétiques sur les transitions de paires de fer(III) octaédrique (1, MgFe_{1,2}Ga_{0,8}O₄; 2, ZnFeGaO₄).

TABLEAU VI
CORRELATION ENTRE DONNEES EXAFS ET PARAMETRES OPTIQUES

Systèmes	R ₁ ou d _B (Å)	CN ₁	Méthode	Energies des transitions (kK)					Paramètres (kK)			
				⁶ A ₁ → ⁴ T ₁	⁴ T ₂	(⁴ E, ⁴ A ₁)	⁴ T ₂ (D)	⁴ E(D)	LMCT (⁶ t _{1u} ^g → ² t _{2g} ^g)	10 Dq	B	C
LiFeO ₂	2,014	5,65	EXAFS	9,2	14	20			38	13,1	0,58	2,85
Li _{0,1} Fe _{0,1} Mg _{1,8} O	2,029	6,05	EXAFS									
Fe ³⁺ Oh, Fe ³⁺ : MgO	2,01		EXAFS	10	13,3	21,7		27,5		13,4	0,48	3,38
ZnFe ₂ Ga _{2-x} O ₄ cluster	~2,05		Diffraction ×	8,5	12,9	21,5		25,7	39-40	15,65	0,60	3,1
(FeO ₆) ⁹⁻	2,05			11,1				25,4	38,1	15,8	0,64-0,73 (C/B = 4,7)	
	R ₁ ou d _A (Å)								(¹ t ₁ ^g → ² e _g)			
Fe ³⁺ : γLi ₂ O ₂	1,871	4,2	EXAFS	14,5-16,3	18,5-19,6	21,6	22,3	25,6		8,35	0,57	3,18
Fe ³⁺ Td, MgFe ₂ Ga _{2-x} O ₄ cluster	1,89		Diffraction ×		18,2-19,4	21,15	22,3	25,85	39-40	8,9	0,67	2,9
(FeO ₆) ⁹⁻	1,865			16,2		23		26	40,4	8,23	0,58-0,62	

vironnements de l'ion Fe³⁺ (l'existence de couplages ferrimagnétiques accroît l'intensité des transitions de paires (⁶A₁ + ⁶A₁) → (⁴T₁ + ⁴T₁) et (⁴E, ⁴A₁) + ⁴T₁(G)).

References

1. LANDOLT-BORNSTEN, "Groupe III: Crystal and Solid State Physics," Vol. 4, Part b, Springer-Verlag, New York/Berlin (1970).
2. J. C. TELLIER, Thèse de doctorat d'état, Paris (1966).
3. D. M. SHERMAN ET R. G. BURNS, *J. Geophys. Res.* **87**, 169 (1982).
4. D. M. SHERMAN ET T. O. WAITE, *Amer. Mineral.* **70**, 1262 (1985).
5. D. M. SHERMAN, *Phys. Chem. Mineral.* **12**, 161 (1985).
6. C. K. JORGENSEN, "Oxidation Numbers and Oxidation States," Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg (1969) (a) ET D. REINEN, *Struct. Bonding* **6**, 30 (1969) (b).
7. J. FERGUSON ET P. E. FIELDING, *Aust. J. Chem.* **25**, 1371 (1972).
8. H. TIPPINS, *Phys. Rev. B* **1**, 126 (1970).
9. J. J. KREBS ET W. G. MAISCH, *Phys. Rev. B* **4**, 75 (1971).
10. G. LEHMAN ET H. HARDER, *Amer. Mineral.* **55**, 98 (1970).
11. J. C. CHENG ET J. C. KEMP, *Phys. Rev. B* **4**, 2841 (1971).
12. K. W. BLAZY, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 671 (1977).
13. L. A. MARUSAK, R. MESSIER, ET W. B. WHITE, *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 981 (1980).
14. S. W. KARICKHOFF ET G. W. BAILEY, *Clays Clay Miner.* **21**, 59 (1973).
15. N. T. MELAMED, F. DE SOUZA BARROS, P. J. VICCARO, ET J. O. ARTMAN, *Phys. Rev. B* **5**, 3377 (1972).
16. J. M. NETO, T. ABRITTA, F. DE S. BARROS, ET N. T. MELAMED, *J. Lumin.* **22**, 109 (1981).
17. G. T. POTT ET B. D. McNICOL, *J. Chem. Phys.* **56**, 5646 (1972).
18. W. B. WHITE, M. MATSUMURA, D. B. LINNEHAM, T. FURUKAWA, ET B. K. CHANDRASEKHAR, *Amer. Mineral.* **71**, 1415 (1986).
19. T. ABRITTA ET F. DE SOUZA BARROS, *J. Lumin.* **40/41**, 187 (1988).
20. G. A. WAYCHUNAS, G. E. BROWN, ET M. J. APTED, *Phys. Chem. Mineral.* **13**, 31 (1986).
21. G. A. WAYCHUNAS, *J. Mater. Sci.* **18**, 212 (1983).