

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une phase oxyfluorée de type spinelle*  $\text{Fe}_3\text{O}_{4-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,50$ ). Note (\*) de MM. **JOSIK PORTIER**, **JEAN CLAVERIE**, **HERVÉ DEXPERT**, **ROGER OLAZCUAGA** et **PAUL HAGENMULLER**, présentée par M. Henri Moureu.

La magnétite oxyfluorée  $\text{Fe}_{3-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 0,50$ ) dérive de son homologue oxygéné  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par substitution d'une partie des ions  $\text{O}^{2-}$  par des ions  $\text{F}^-$ , la compensation de charge cationique étant assurée par le remplacement partiel des ions  $\text{Fe}^{3+}$  par des ions  $\text{Fe}^{2+}$ . La variation thermique de l'aimantation à saturation montre que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  introduits se placent en sites B. Les mesures de conductivité confirment indirectement un certain nombre d'hypothèses antérieures relatives à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Des mémoires antérieurs signalent la préparation et la détermination au laboratoire de nouveaux oxyfluorures à structure rutile <sup>(1)</sup>, fluorine [<sup>(2)</sup>, <sup>(3)</sup>], grenat <sup>(4)</sup> ou perovskite <sup>(5)</sup>. Nous avons étendu cette étude au cas des spinelles. Cette Note est relative à un oxyfluorure dérivé de la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

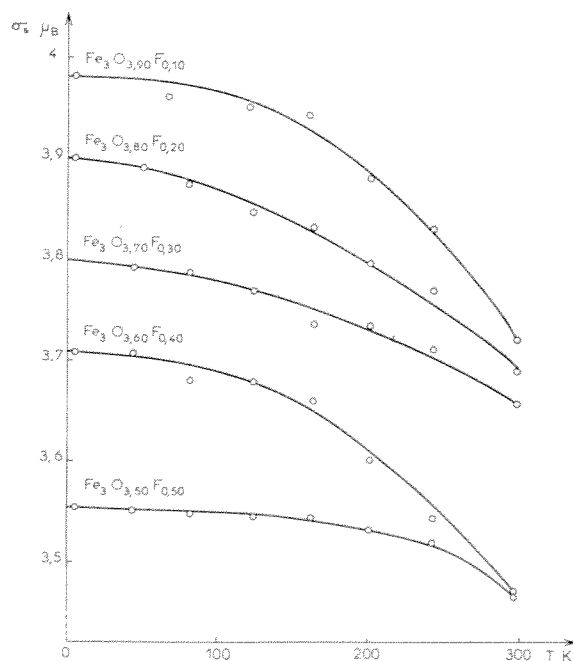


Fig. 1.

Le premier spinelle oxyfluoré de formule  $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), a été signalé par Robbins, Lerner et Banks <sup>(6)</sup>. Plus récemment Schieber a obtenu des spinelles lacunaires  $\text{M}_a^{2+}\text{Fe}_b^{2+}\text{Fe}_c^{3+}\square_d\text{O}_{3,3}\text{F}_{0,7}$  par action de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur un fluorure divalent  $\text{MF}_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) <sup>(7)</sup>.

En 1964 Chamberland a préparé des oxyfluorures stœchiométriques  $M^{2+}Fe^{2+}Fe^{3+}O_3F$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni$ ) <sup>(8)</sup>, tandis que Okazaki, Hirota et Neichi s'intéressaient plus spécialement aux propriétés magnétiques de la série  $M_{1-x}^{2+}Li_x^+Fe_2^{3+}O_{4-x}F_x$  ( $0 \leq x \leq 1$  et  $M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni$ ) <sup>(9)</sup>. Le terme extrême de cette série  $LiFe_2O_3F$  n'a toutefois pas pu être retrouvé par Harrison et Lang, qui en ont démenti l'existence <sup>(10)</sup>. Les mesures physiques effectuées sur les produits obtenus étaient fragmentaires, voire inexistantes pour certains.

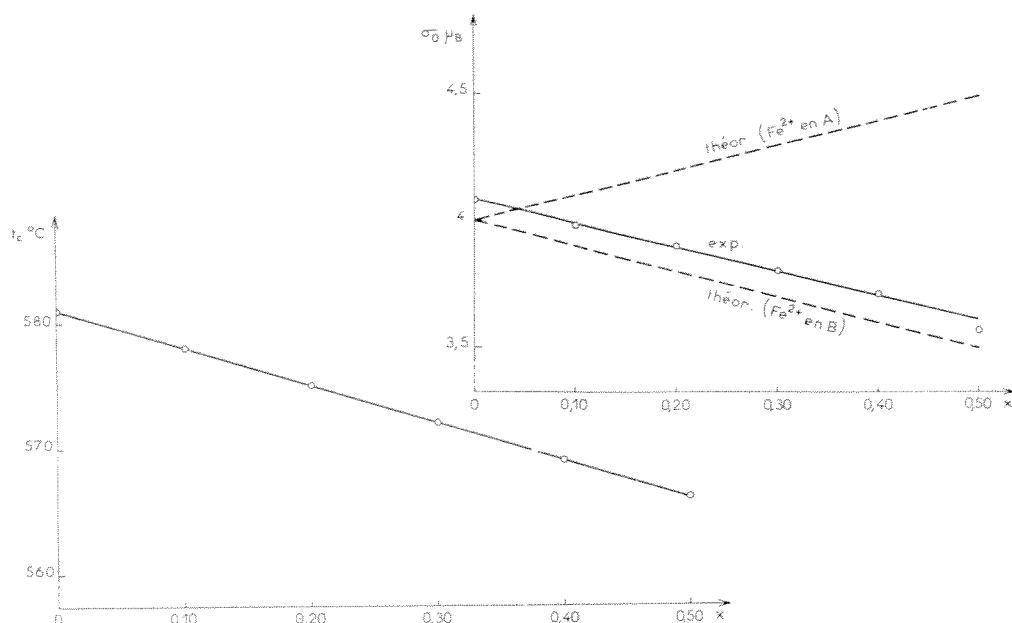


Fig. 2 et 3.

La magnétite, dont les propriétés physiques sont bien connues, nous a semblé le point de départ le plus favorable pour l'étude d'une substitution oxygène-fluor. La compensation de charge cationique est obtenue par passage du fer du degré d'oxydation 3+ au degré 2+, conformément à la formule  $Fe_{1+x}^{2+}Fe_{2-x}^{3+}O_{4-x}F_x$ .

PRÉPARATION ET ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Les échantillons sont obtenus après broyage intime en proportions stœchiométriques d'oxyde  $Fe_2O_3$ , de wustite, de fer et de fluorure ferreux  $FeF_2$ . Les réactions sont effectuées à 1200°C en tubes scellés de platine. Après 15 h de traitement, le tube est trempé à l'air. L'étude radio cristallo graphique montre que la phase de type spinelle apparaît seule pour  $0 \leq x \leq 0,50$ . Au-delà de la composition limite  $Fe_3O_{3,50}F_{0,50}$  le spectre X indique la présence de wustite et de fluorure ferreux résiduels. La phase  $Fe_3O_3F$  obtenue par Chamberland sous pression n'a donc pas été retrouvée : son spectre X semble

d'ailleurs correspondre à un mélange de spinelle oxyfluoré, de wustite et de  $\text{FeF}_2$  (8).

La substitution entraîne une variation du paramètre, avec un écart positif à la loi de Végard :

|                     |       |       |       |       |       |       |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $x$ .....           | 0     | 0,10  | 0,20  | 0,30  | 0,40  | 0,50  |
| $a(\text{Å})$ ..... | 8,392 | 8,411 | 8,413 | 8,414 | 8,414 | 8,416 |

L'accroissement du paramètre résulte de la diminution des charges, l'écart à la linéarité de la variation simultanée du paramètre d'oxygène  $u$  qui passe de 0,379 pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à 0,377 pour  $\text{Fe}_3\text{O}_{3,50}\text{F}_{0,50}$ .

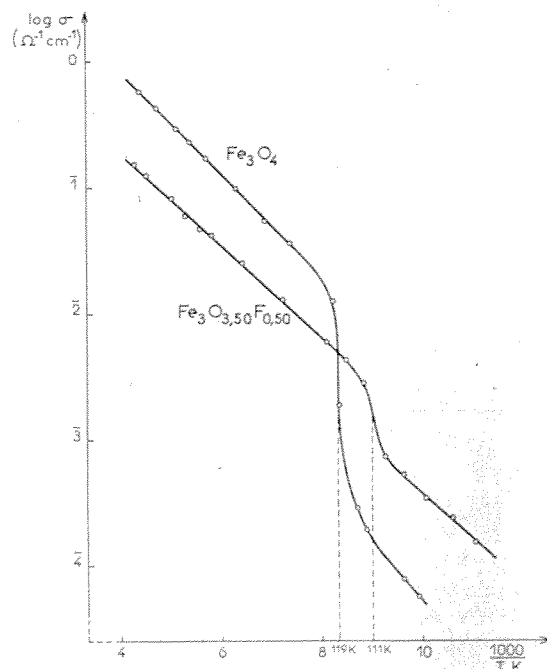


Fig. 4.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE. — L'aimantation spontanée a été mesurée entre 4,2 et 300 K dans un champ magnétique atteignant 22 kOe (fig. 1). Dans la mesure où la substitution ne modifie pas l'orientation des moments (couplages ferromagnétiques en sites B, couplages antiferromagnétiques entre sous-réseaux A et B) et en attribuant aux ions à spins élevés  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  des moments à saturation de 5 et de  $4\mu_B$ , le moment à saturation résultant correspondra à  $(4-x)\mu_B$  dans le cas où le fer divalent formé occupera les sites octaédriques et à  $(4+x)\mu_B$  dans le cas où il se placera en sites tétraédriques. L'expérience tranche nettement en faveur d'une substitution en sites B (fig. 2).

La substitution entraîne un abaissement de la température d'ordre magnétique qui résulte à la fois de la charge décroissante du fer et du remplacement de l'oxygène par le fluor moins polarisable (fig. 3).

ÉTUDE ÉLECTRIQUE. — Les mesures de conductivité ont été effectuées entre 80 et 300 K (fig. 4). Dans  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , les sites B sont occupés par un nombre égal d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ , propriété qui favorise la conduction par sauts et justifie la valeur élevée de la conductivité <sup>(11)</sup>. Les distances Fe-Fe ( $\sim 3 \text{ \AA}$ ) étant très courtes, puisque les octaèdres de coordinence ont des arêtes communes, on peut prévoir que les sauts de porteurs s'effectuent directement et que les anions n'interviennent pas dans le mécanisme de conduction. Ce schéma est confirmé par le fait qu'au-dessus du point de transformation situé à 1111 K  $\text{Fe}^{2+}[\text{Fe}_{1,50}^{2+} \text{Fe}_{0,50}^{3+}]\text{O}_{3,50}\text{F}_{0,50}$  est moins conducteur que  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sans que soit modifiée l'énergie d'activation. Cette conclusion est à rapprocher de celle formulée par Verwey <sup>(12)</sup> lors de l'étude des solutions solides qui se forment entre  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$  : la conductivité diminue lorsque décroît la probabilité de trouver côte à côte un ion  $\text{Fe}^{2+}$  et un ion  $\text{Fe}^{3+}$ .

Le point de transformation cubique  $\rightleftharpoons$  orthorhombique de la magnétite est abaissé de 1119 à 1111 K pour  $x = 0,50$ . Bickford <sup>(13)</sup> a montré qu'en dessous de ce point les couplages  $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$  au sein du sous-réseau B étaient antiferromagnétiques. Il est compréhensible que l'affaiblissement de ces couplages entraîne une diminution de la température de transition.

Ce travail est étendu actuellement à l'étude de ferrites de nickel et de zinc oxyfluorés <sup>(14)</sup>.

(\*) Séance du 15 juin 1970.

(1) P. HAGENMULLER, J. PORTIER, J. CADIOU et R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4768.

(2) J. GRANNEC, J. PORTIER, R. VON DER MÜHLL, G. DEMAZEAU et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 5, 1970, p. 185.

(3) J. PORTIER, B. TANGUY, A. MORELL et M. POUCHARD, *Les éléments des terres rares*, C. N. R. S., 1970.

(4) J. PORTIER, B. TANGUY, A. MORELL, R. PAUTHENET, R. OLAZCUAGA et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 821.

(5) G. DEMAZEAU, J. GRANNEC, A. MARBEUF, J. PORTIER et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 987.

(6) M. ROBBINS, S. LERNER et E. BANKS, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 759.

(7) M. SCHIEBER, *J. Appl. Phys.*, 35-3, 1964, p. 1072.

(8) L. CHAMBERLAND, Brevet U. S. n° 396.355, 1964.

(9) C. OKAZAKI, E. HIROTA et Y. NEICHI, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 1966, p. 199.

(10) F. W. HARRISON et G. K. LANG, *J. Phys. Soc. Japan*, 25, 1968, p. 1609.

(11) L. G. VAN UITERT, *Proc. I. R. E.*, 44, 1956, p. 1294.

(12) E. J. W. VERWEY et P. W. HAALJMAN, *Physica*, 8, 1941, p. 979.

(13) L. R. BICKFORD Jr, J. M. BROWNLOW et R. F. PENoyer, *Proc. Inst. Elec. Engrs.* (London), 104 B, suppl. n° 5, 1957, p. 238.

(14) La Direction des Recherches et Moyens d'Essais nous a aidés matériellement pour ce travail.

(Service de Chimie minérale structurale  
de la Faculté des Sciences  
de Bordeaux  
associé au C. N. R. S.,  
351, cours de la Libération,  
33-Talence, Gironde.)