



**HAL**  
open science

## Sur quelques progrès récents dans la cristallographie des spinelles, en particulier des ferrites

E.F. Bertaut

► **To cite this version:**

E.F. Bertaut. Sur quelques progrès récents dans la cristallographie des spinelles, en particulier des ferrites. J. Phys. Radium, 1951, 12 (3), pp.252-255. 10.1051/jphysrad:01951001203025200 . jpa-00234377

**HAL Id: jpa-00234377**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234377>**

Submitted on 1 Jan 1951

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

## SUR QUELQUES PROGRÈS RÉCENTS DANS LA CRISTALLOGRAPHIE DES SPINELLES, EN PARTICULIER DES FERRITES

Par E. F. BERTAUT,

Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, Grenoble.

**Sommaire.** — L'auteur fait un exposé critique de la méthode qui permet de déterminer la répartition des ions métalliques des ferrites sur les sites A et B, au moyen des rayons X. Il expose les résultats de ses expériences, qui sont en accord avec les conclusions de l'étude magnétique. Notamment, en ce qui concerne le ferrite de cuivre et le ferrite de magnésium, il retrouve les déplacements des ions, prédits par L. Néel, en fonction de la température de trempe.

**Introduction.** — Depuis les travaux de Posnjak et Barth [1] et de Machatschki [2] on connaît deux types de spinelles, appelés les uns « normaux », les autres « inverses » (1). Les raisons de deux formes différentes de spinelles sont restées obscures. On a invoqué le principe de la meilleure saturation électrostatique locale pour expliquer l'existence de spinelles normaux tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  dans lesquels les forces de liaison électrostatiques seraient prépondérantes. On a invoqué le principe de coordination qui s'appliquerait aux spinelles inverses où le caractère ionique des liaisons serait moins prononcé. Or, très probablement la nature « normale » du spinelle  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  n'est pas due à des forces électrostatiques particulièrement marquées, mais à la préférence de l'élément Zn pour des voisinages tétraédriques, préférence qui traduit le caractère homéopolaire de la liaison Zn-O (Dans  $\text{ZnO}$ , type Wurtzite, le voisinage est encore tétraédrique).

Tout ce que l'on sait peut se résumer en un certain nombre de règles empiriques que l'on doit pour la plupart à Snoek [3], et à Verwey et ses collaborateurs [4]. Ces règles, basées sur des propriétés cristallographiques, magnétiques et de conductibilité électrique permettent en général de prédire la nature d'un spinelle synthétique selon la préférence que manifestent les cations constituants pour un site tétraédrique A ou octaédrique B. Les preuves cristallographiques de la structure, obtenues par des mesures d'intensités de réflexion aux rayons X sont évidemment les plus satisfaisantes pour l'esprit, parce qu'elles n'ont besoin d'aucune hypothèse supplémentaire. Malheureusement, pour les spinelles les plus intéressants au point de vue pratique et théorique, c'est-à-dire les ferrites des métaux Mn, Fe, Co, Ni et Cu, la preuve de leur structure est difficile à apporter en raison des différences très faibles des pouvoirs diffusants (facteurs atomiques) de leurs cations. D'ailleurs, détail amusant, pour la même raison la structure du spinelle

type  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  doit être considérée encore à l'heure actuelle comme inconnue.

Verwey et ses collaborateurs [4] ont pu montrer par une étude qualitative des intensités que le ferrite de Zn est « normal » alors que celui de Cu est inverse comme celui de Mg. La nature inverse des ferrites de Fe, Co et Ni n'a pu être établie directement. L'argument cristallographique de Verwey opère par analogie.

Lorsque l'on passe d'un chromite au ferrite de l'élément bivalent Fe, Co, Ni, Mg, la maille croît de 0,05 Å alors que l'accroissement est de plus du double, de 0,12 Å dans le cas de Zn et Cd. Cela prouve d'après Verwey que l'ion  $\text{Fe}^{++}$ , le plus petit, se loge de préférence dans les sites A, les moins spacieux tandis que la maille se dilaterait nécessairement lorsque les ions plus gros de Zn ou Cd viennent se loger en A. Cet argument n'est pas absolument probant. Les distances anions-cations  $d_A$  et  $d_B$  dépendent d'un paramètre  $u$  qui, voisin de  $\frac{3}{8}$ , fixe les positions des atomes d'oxygène dans la maille.

$$d_A = a \sqrt{3} \left( u - \frac{1}{4} \right);$$

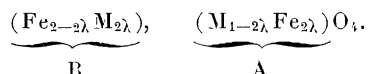
$$d_B = a \left[ \left( \frac{5}{8} - u \right)^2 + 2 \left( u - \frac{3}{8} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Un simple calcul montre que  $d_A < d_B$  lorsque  $u < \frac{31}{80}$ . Mais les sites A cessent d'être les moins spacieux dès que  $u > \frac{31}{80}$ . Or la précision des mesures d'intensité n'a pas encore permis de fixer  $u$  avec certitude. C'est là une tâche qui attend le cristallographe.

**Aperçu sur la méthode de mesure** — Nous nous sommes proposé de montrer par la méthode directe des mesures d'intensité — et c'est la seule qui soit réellement concluante pour le cristallographe — qu'il est possible de distinguer non seulement des spinelles inverses et normaux, mais aussi

(1) Cf. NÉEL L. et SNOEK J. L.

des états intermédiaires, même lorsque les pouvoirs diffusants des cations sont voisins. Cette dernière possibilité permet de vérifier directement la théorie du ferrimagnétisme de Néel [5] dans laquelle les variations de la saturation en fonction de la composition ou de la température dépendent principalement de la répartition des cations sur les sites A et B. Notons avec Verwey et Heilmann [4] les ferrites



Ici  $\text{M}^{++}$  est un ion bivalent,  $\lambda$  est la fraction d'ions  $\text{Fe}^{++}$  sur les sites A. Les valeurs 0,0; 0,333 et 0,5 de  $\lambda$  correspondent respectivement aux spinelles normal, statistiquement désordonné et inverse.

La méthode habituelle consiste à comparer une raie dont l'intensité varie avec  $\lambda$  à une raie invariante. Malheureusement l'intensité en général faible ou moyenne des premières et très forte des dernières, interdit une comparaison photométrique rigoureuse. Notre méthode, exposée en plus de détail aux *Comptes rendus* [6] est basée sur la comparaison de raies d'intensité moyennes dont l'une augmente et l'autre diminue avec  $\lambda$ . De plus, on peut accroître la différence des pouvoirs diffusants en opérant avec une radiation, voisine de l'arête d'absorption de l'élément le moins diffusant, par exemple la radiation du cobalt dans le cas du ferrite de Cu. On augmente ainsi la sensibilité de la méthode. Dans le Tableau I figurent les rapports d'intensité des raies (400) et (422) auxquels on doit s'attendre suivant que le spinelle est normal, complètement désordonné ou inverse, et quelques valeurs expérimentales.

TABLEAU I.

Substance.	$\frac{I(400)}{I(422)}$ calculé pour			$\frac{I(400)}{I(422)}$ expérimental.	Radiation utilisée.
	$\lambda = 0,0$ .	$\lambda = 0,333$ .	$\lambda = 0,5$ .		
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{FeO} \dots$	1,49	1,64	1,73	-	Cobalt
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CoO} \dots$	0,93	1,45	1,98	-	"
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NiO} \dots$	0,74	1,53	2,12	2,03	"
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CuO} \dots$	0,70	1,62	2,45	1,64 à 2,11	"
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO} \dots$	0,59	1,58	2,59	0,57 0,68	"
$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{MgO} \dots$	6,96	1,81	0,95	1,05 1,45	Fer

**Résultats expérimentaux.** — Nous avons déterminé le paramètre  $\lambda$  dans les ferrites de Zn, Cu et Mg en fonction de la température de recuit d'échantillons trempés.

$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{ZnO}$  : A l'intérieur de la précision expérimentale  $\lambda$  varie de zéro pour un ferrite de Zn, refroidi lentement, à 0,05 pour un ferrite, trempé de 1000° C. Cette variation, bien que faible, montre que Zn peut migrer d'un site A à un site B.

$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{NiO}$  : Quelle que soit la température

(0 à 1200 °C),  $\lambda$  reste toujours voisin de 0,50; cela prouve que l'énergie d'activation nécessaire pour faire passer un ion bivalent d'un site octaédrique B en un site tétraédrique A est très grande et positive pour Ni et grande et négative pour Zn, ce que Néel [5] avait déjà déduit de leurs propriétés magnétiques.

$\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CuO}$  : Le fait remarquable que le ferrite de Cu devient quadratique à la température de 760° C [3], [7] indique clairement qu'une migration

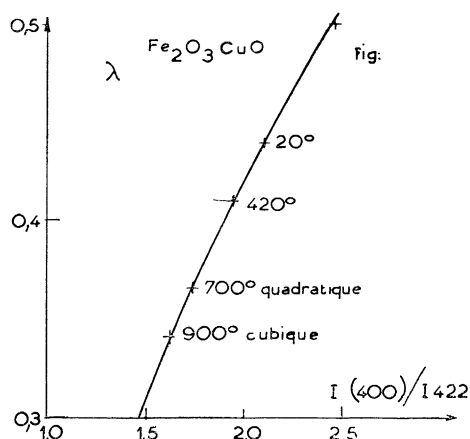


Fig. 1.

d'ions, un processus d'ordre a lieu. (Néel avait d'ailleurs prévu qu'une migration d'ions devrait pouvoir se mettre en évidence ici plus facilement qu'ailleurs, l'énergie d'activation de Cu étant probablement intermédiaire entre celle de Zn et Ni, donc faible en valeur absolue). Dans le graphique I

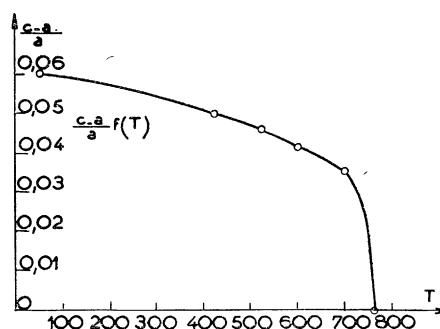


Fig. 2.

nous avons tracé  $\lambda$  en fonction du rapport d'intensités des raies (400) et (422) et nous avons porté les points expérimentaux et températures de trempé. On remarque que dans la transition cubique-quadratique, le ferrite de Cu évolue vers la structure de spinelle inverse sans cependant atteindre l'état

d'équilibre  $\lambda = 0,5$ . De même dans la variation du paramètre  $\left(\frac{c}{a} - 1\right)$ , représentée dans le graphique II qui ressemble aux courbes bien connues des transformations ordre-désordre, une valeur limite du paramètre  $\frac{c}{a}$ , rapport des axes, n'a pu être mise en évidence parce que l'énergie d'activation est encore trop grande pour que la réaction puisse évoluer vers les basses températures. Signalons que la variation  $\Delta\lambda = 0,1$  cadre assez bien avec celle, trouvée magnétiquement par Pauthenet, mais que les valeurs absolues de  $\lambda$  trouvées aux rayons X, sont légèrement trop faibles.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO : Dans l'étude de la ferrite de Mg dont le caractère inverse était déjà connu depuis Posnjak et Barth [1] nous avons employé la radiation du fer. Le graphique III ressemble à celui qui corres-

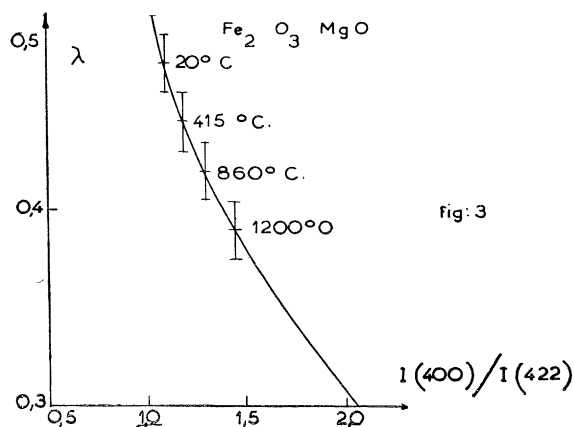


Fig. 3.

pond au ferrite de cuivre; le spinelle tend encore vers l'état de spinelle inverse aux basses températures à ceci près qu'il reste cubique.  $\lambda$  varie de 0,39 pour un échantillon trempé de 1200° C jusqu'à une valeur voisine de 0,5 dans un refroidissement lent. Ici les valeurs de  $\lambda$  sont supérieures à celles trouvées magnétiquement par Pauthenet.

Une question digne d'intérêt est celle de savoir si lors de la migration d'ions Mg dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO ou d'ions Cu dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO vers les sites B il s'établit un ordre sur ces sites B. La transformation cubique-quadratique dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO semble le suggérer, mais jusqu'ici nous n'avons trouvé de raies de surstructure ni dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO, ni dans Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO. La question reste donc ouverte.

**Critique de la précision.** — La précision à laquelle peuvent prétendre les mesures aux rayons X intéresse probablement le plus les spécialistes du magnétisme. Les erreurs sur  $\lambda$  peuvent se classer en deux catégories, les erreurs *pratiques* concernant

la mesure de l'intensité et les erreurs *théoriques* concernant le calcul des pouvoirs diffusants des atomes. Nous discutons ici le cas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO aux environs de  $\lambda = 0,5$ . On admet que dans la technique habituelle de photométrie, l'erreur sur l'intensité mesurée est de 3 à 5 pour 100. Il en résulte une erreur  $\Delta\lambda < \pm 0,025$ . L'intensité mesurée est corrigée d'abord d'une fonction d'angle, comprenant le facteur de Lorentz et de polarisation, fonction universelle, donc bien connue, et ensuite d'un « facteur d'absorption », qui est moins bien connu, car il dépend essentiellement de conditions géométriques telles que la forme de l'échantillon, la section du faisceau et la répartition d'intensité dans le faisceau. Si les conditions expérimentales ne sont pas parfaitement définies, l'erreur sur le rapport des intensités corrigées, due à une mauvaise estimation du facteur d'absorption peut dépasser 10 pour 100. L'erreur sur  $\lambda$  est alors de  $\Delta\lambda_a \geq 0,025$ . Nous pensons que dans une bonne technique expérimentale, l'erreur « pratique » totale peut être réduite à  $\Delta\lambda = \pm 0,015$ .

Les erreurs « théoriques » pourraient avoir pour cause l'incertitude sur la correction  $\Delta f$  à appliquer au pouvoir diffusant  $f$  d'un atome lorsque la radiation incidente  $K_\alpha$  se trouve dans le domaine de la dispersion anormale. Mais la théorie quantique de Hœnl [8], d'ailleurs vérifiée par l'expérience [9], est suffisamment sûre pour qu'on lui accorde confiance. Il est donc fort probable qu'une grande part d'erreur vienne de notre ignorance des valeurs exactes des pouvoirs diffusants eux-mêmes. Ceux-ci sont reliés à la densité électronique par une formule du type

$$f = \int_0^\infty \rho(r) \frac{\sin Kr}{Kr} dr.$$

Pour les atomes et les ions légers ( $Z < 20$ ) la densité électronique  $\rho(r)$  est assez bien connue d'après la méthode de Hartree, pour les atomes lourds et neutres d'après celle de Thomas-Fermi. Quant aux atomes moyens tels que le fer et ses voisins ni l'une ni l'autre ne sont particulièrement favorables. La méthode de Thomas-Fermi qui conduit à des difficultés dans le cas des ions a été modifiée par Lentz [10] et Jensen [11] par une extension de la méthode variationnelle de Ritz. Leur méthode, surtout applicable aux ions ayant une configuration de gaz noble, a servi à Nagy [12] et Dascola [13] pour le calcul des facteurs atomiques du fer et de ses voisins. Ce sont leurs valeurs que nous avons utilisées. Signalons que les écarts entre les valeurs calculées par différents auteurs suivant des méthodes différentes sont de l'ordre de 0,2 à 0,7 électrons dans le groupe du fer.

Mais quelle que soit la méthode employée, un certain scepticisme est permis du fait que dans toutes les méthodes les atomes ou ions sont considérés comme *libres*. L'accroissement de l'énergie de

liaison et aussi de la densité électronique, dû aux phénomènes d'échange dans les structures à caractère homéopolaire et de polarisation dans celles à caractères ioniques laisse prévoir que les électrons extérieurs fournissent une contribution plus forte aux facteurs atomiques que dans l'approximation des atomes ou ions libres. En d'autres termes, aux petits angles le facteur atomique décroît moins vite dans l'atome lié que dans l'atome libre.

Le fait que nos valeurs de  $\lambda$  sont systématiquement inférieures aux valeurs résultant de mesures magnétiques dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  et systématiquement supérieures dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  peut avoir pour cause commune la sous-estimation du facteur atomique du fer. Au voisinage de  $\lambda = 0,5$  on a sensiblement :

$$d\lambda \left[ \left( \frac{\Delta}{F} \right)_{160} + \left( \frac{\Delta}{F} \right)_{122} \right] = -0,5 \left( \frac{y}{F} \right)_{122},$$

où  $\Delta$  est la différence des facteurs atomiques de  $\text{Fe}^{+++}$  et de l'élément bivalent,  $F$  est le facteur de structure et  $y$  est l'incertitude sur le facteur atomique de  $\text{Fe}^{+++}$  dans la réflexion (422). Le facteur qui accompagne  $d\lambda$  est négatif dans le cas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  et positif dans celui de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . Pour une incertitude de  $y = 0,5$  on a environ  $d\lambda = -0,04$  dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ . Cette erreur est non négligeable.

**Conclusion.** — En résumé, la précision qu'il est permis d'espérer de mesures de rayons X est bien inférieure à celle résultant de mesures magnétiques. La situation est donc telle que, une fois acquise la vérification qualitative et directe aux rayons X de la théorie du ferrimagnétisme de Néel, on doit accorder aux mesures magnétiques une signification quantitative.

*Remarque de M. Casimir.* — Si mes souvenirs sont exacts, il existe une difficulté fondamentale dans la méthode de Lentz et Jensen : l'équation de Fermi ne possède pas de solution pour les ions négatifs. Cependant, en appliquant la méthode de

Ritz, on trouve des résultats : le nombre des constantes étant fini, et même très petit, il est évident qu'on peut les faire varier de façon à obtenir un minimum de l'énergie. Il me semble très douteux qu'un tel résultat ait une signification physique.

*Réponse de M. Bertaut.* — Lentz et Jensen, au lieu de rechercher la solution rigoureuse et divergente qui n'a pas de sens physique, la remplacent par une solution approchée et convergente qui *peut* avoir un sens physique. Leur procédé ressemble à celui des « coupures » des théories quantiques actuelles ou encore à celui des méthodes de perturbation dans lesquelles la première approximation est utilisable et les suivantes divergentes. Comme M. Casimir, je pense que ce n'est pas très satisfaisant du point de vue théorique. Cependant cette difficulté n'existe que pour les anions.

*Remarque de M. Van Santen.* — Dans le calcul de la contribution électrostatique à l'énergie réticulaire d'un spinelle inverse, on avait supposé d'abord que les ions sur les places octaédriques étaient complètement désordonnés, leur valence moyenne étant de 2,5 dans  $\text{Fe}^{+++}(\text{Fe}^{+++}\text{Me}^{++})\text{O}_4^{--}$  [14], [15] par exemple. Récemment, nous avons montré qu'il faut s'attendre à un ordre à petite distance dans les spinelles inverses [16], [17]. En tenant compte de cet effet on trouve que, pour les valeurs du paramètre  $u$  expérimentalement connues, les énergies des deux types de ferrites sont à peu près égales, de sorte que les effets secondaires peuvent jouer un rôle décisif.

*Réponse de M. Bertaut.* — L'absence de raies de surstructure signifie ou bien qu'il n'y a pas d'ordre, ou bien que l'ordre est à très petite distance : c'est ce que j'ai supposé pour le ferrite de cuivre (cf. réf. 7 du rapport). J'ajoute que, si l'ordre dans le ferrite de cuivre était à longue distance, on verrait non seulement des raies de surstructure, mais encore cette substance deviendrait orthorhombique (avec  $a$  très voisin de  $b$ ).

#### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] POSNJAK E. et BARTH T. F. W. — *Z. Krist.*, 1937, **82**, 325.  
 [2] MACHATSCHKI, F. — *Ibid.*, 1932, **82**, 348.  
 [3] SNOEK J. L. — *Rev. Techn. Philips*, 1946, **8**, 359.  
 [4] VERWEY E. J. W., HAAYMANN P. W. et HEILMANN E. L. — *Rev. Techn. Philips*, 1947, **9**, 186. — VERWEY E. J. W., HAAYMANN P. W. et ROMEYN F. C. — *Ibid.*, 1947, **9**, 239. — VERWEY E. J. W. et HEILMANN E. L. — *J. of Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174-187.  
 [5] NÉEL L. — *Ann. Physique*, 1948, **3**, 137; *Ann. Inst. Fourier*, 1949, **1**, 163-183.  
 [6] BERTAUT E. F. — *C. R. Acad. Sc.*, 1950, **230**, 213.  
 [7] WEIL L., BERTAUT E. F. et BOCHIROL L. — *J. Phys. Rad.*, 1950, **11**, 208.  
 [8] HOENL H. — *Ann. Physik*, 1933, **18**, 625.  
 [9] COMPTON A. et ALLISON S. — *X-Rays*; Mac Millan, 1935, p. 301.  
 [10] LENTZ W. — *Z. Physik*, 1932, **77**, 713.  
 [11] JENSEN H. — *Ibid.*, 1932, **77**, 722.  
 [12] NAGY B. VON. — *Ibid.*, 1934, **91**, 105; 1935, **94**, 229.  
 [13] DASCOLA G. — *Z. Krist.*, 1939, **100**, 538.  
 [14] VERWEY E. J. W. et HEILMANN E. L. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.  
 [15] VERWEY E. J. W., BOER F. DE et VAN SANTEN J. H. — *Ibid.*, 1948, **16**,  
 [16] BOER F. DE, VAN SANTEN J. H. et VERWEY E. J. W. — *Ibid.*, 1950, **18**,  
 [17] VAN SANTEN J. H. — *Philips Research Rep.*, 1950, **5**.