

# Propriétés magnétiques et structure de la phase quadratique du ferrite de cuivre

L. Weil, F. Bertaut, L. Bochirol

► **To cite this version:**

L. Weil, F. Bertaut, L. Bochirol. Propriétés magnétiques et structure de la phase quadratique du ferrite de cuivre. *J. Phys. Radium*, 1950, 11 (5), pp.208-212. <10.1051/jphysrad:01950001105020800>. <jpa-00234241>

**HAL Id: jpa-00234241**

**<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00234241>**

Submitted on 1 Jan 1950

**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.

## PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES ET STRUCTURE DE LA PHASE QUADRATIQUE DU FERRITE DE CUIVRE

Par L. WEIL, F. BERTAUT et L. BOCHIROL.

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

**Sommaire.** — On montre que le ferrite de cuivre prend par refroidissement lent, une structure quadratique à grand champ coercitif, à saturation magnétique plus faible et dont le rapport des axes  $\frac{c}{a}$  atteint 1,06. A chaque température correspond un état d'équilibre caractérisé par une valeur différente de  $\frac{c}{a}$ , comprise entre 1 et 1,06.

L'étude aux rayons X, à l'aide du rayonnement  $\text{Co } K \alpha$ , montre que les variétés cubiques et quadratiques sont proches de l'état de ferrite inverse, mais que la fraction  $\lambda$  des ions  $\text{Fe}^{+++}$  croît sur les sites tétraédriques au fur et à mesure de la décroissance de la température. On propose une surstructure comportant une répartition ordonnée d'ions de Fe et Cu sur le sous-réseau des places octaédriques. Une telle surstructure, si elle existe, serait très difficile à mettre en évidence pour les autres ferrites, car les ions de Co, Ni, Mg, etc., déforment moins les réseaux que les ions de  $\text{Cu}^{++}$ . La variation de  $\frac{c}{a}$  aurait alors deux causes, d'une part, l'établissement d'un ordre entre les ions  $\text{Cu}^{++}$  et  $\text{Fe}^{+++}$  dans le sous-réseau des sites octaédriques et, d'autre part, la variation de  $\lambda$ , c'est-à-dire les changements de concentration des ions du sous-réseau : on sait en effet que, pour toutes les surstructures, les paramètres varient en fonction du titre.

**1. La structure des ferrites.** — Dans les ferrites, de formule générale  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MO}$ , où M est un métal bivalent, les ions d'oxygène, beaucoup plus gros que les autres, forment un empilement à peu près cubique compact; les ions métalliques viennent s'insérer dans les trous de cet empilement. Des considérations de valence conduiraient à penser que les ions bivalents devraient se placer sur les sites tétraédriques avec quatre atomes d'oxygène voisins alors que les ions ferriques iraient sur les sites octaédriques avec six atomes d'oxygène voisins. On obtiendrait alors un ferrite normal [1, 13]. Mais d'autres facteurs doivent intervenir puisque, à part le ferrite de Zn, les ferrites ont toujours une fraction  $\lambda$  des ions ferriques sur les sites tétraédriques A où ne reste donc qu'une fraction  $1 - 2\lambda$  des places disponibles pour les ions Cu. Une fraction  $2\lambda$  des ions Cu se trouve sur les places octaédriques B en même temps que la fraction  $\mu = 1 - 2\lambda$  des ions Fe restants. On dit que le ferrite est inverse lorsque  $\lambda = 0,5$ .

Nous avons pensé que c'est à des variations de  $\lambda$  qu'il fallait attribuer les changements de propriétés magnétiques qu'on observe sur de nombreux ferrites en changeant les conditions de traitement thermique : le ferrite de cobalt par exemple présente une forte augmentation du champ coercitif lors d'un recuit prolongé un peu en dessous de  $350^\circ\text{C}$ . Le ferrite de cuivre a un champ coercitif beaucoup plus grand lorsqu'on le refroidit lentement que lorsqu'on le

trempe depuis  $1000^\circ\text{C}$ . En même temps sa structure se modifie profondément : il devient quadratique [2] au lieu de rester cubique comme à l'état trempé. De plus, examinés avec la raie  $\text{Co } K \alpha$ , les ions de fer et de cuivre ont un pouvoir diffusant relativement différent, ce qui permet de les localiser dans la structure. C'est pour ces raisons que nous avons consacré cette étude au ferrite de cuivre.

**2. Préparation et caractères généraux des échantillons.** — La préparation des ferrites a été faite soit suivant la méthode classique de mélange des oxydes suivi d'un traitement mécanique et thermique d'homogénéisation, soit par la méthode mise au point à notre laboratoire [3, 4], utilisant la décomposition, suivie d'oxydation, de sels organiques mixtes. On obtient la phase cubique par trempe à partir d'une température supérieure à  $800^\circ\text{C}$ ; un refroidissement lent fait apparaître la phase quadratique. Nous avons vérifié aux rayons X la pureté des produits obtenus; il faut seulement éviter que, dans un séjour d'homogénéisation à  $1000^\circ$  trop prolongé, ne se produise une ségrégation de  $\text{CuO}$ .

Indépendamment de sa structure aux rayons X, structure relativement longue à déterminer, la phase quadratique est caractérisée par ses propriétés magnétiques : le champ coercitif est plus grand [5] que dans la phase cubique. Pour deux des échantillons il a par exemple passé de 12 et 6,4 à 405 et  $190\text{ Oe}$

respectivement au cours d'un refroidissement lent. La perméabilité initiale, d'autre part, diminue de 4,5 à 1,3. Enfin la saturation magnétique, mesurée par M. Pauthenet, est très différente : égale à 42,9 et 54,1 C. G. S. à 294° K et 77° K respectivement pour la phase cubique, elle n'est que de 23,5 et 34,5 pour la phase quadratique; la loi d'approche est très différente; linéaire en  $\frac{1}{H}$  pour l'échantillon cubique dès 1 000 Oe, elle donne encore une forte courbure à 5 000 Oe pour la phase quadratique et traduit l'existence d'une très grande dureté magnétique.

C'est la mesure du champ coercitif que nous avons utilisée pour étudier les conditions de formation de la phase quadratique. Nous avons opéré avec des vitesses de refroidissement variées et, des prélèvements trempés à partir de diverses températures nous ayant montré une variation continue du champ coercitif (et du rapport  $\frac{c}{a}$  des axes de la phase quadratique), nous avons été amenés à rechercher s'il existait un état d'équilibre fonction de la température.

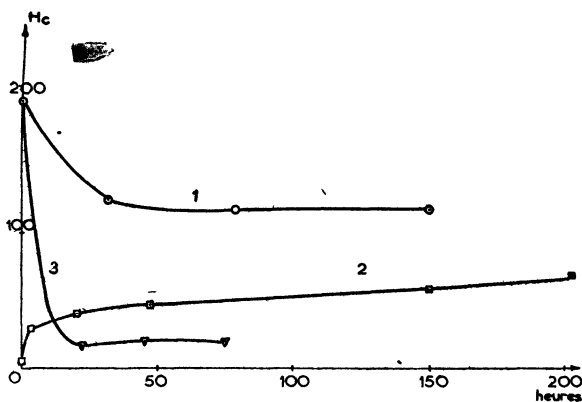


Fig. 1.

1. 400° C. Départ phase quadratique.
2. 400° C. » » cubique.
3. 700° C. » » quadratique.

Les courbes 1 et 3 de la figure 1 montrent par exemple, qu'à des températures supérieures à 300° C, on peut en des temps raisonnables, en partant d'un échantillon refroidi très lentement jusqu'à température ordinaire, obtenir un état d'équilibre. Il n'en serait pas de même en partant d'échantillons cubiques (courbe 2) : le refroidissement lent permet sans doute l'apparition de germes qui favorisent l'établissement de l'équilibre, alors que dans les échantillons trempés ces germes n'existent pas.

**3. La variation du champ coercitif.** — Nous avons reporté sur la figure 2, en fonction de la

température à laquelle on a laissé l'équilibre s'établir, les valeurs du champ coercitif. Les points à température ordinaire donnent les valeurs atteintes lors du refroidissement lent. Les différences entre les valeurs observées pour une même température, dans les deux séries, sont dues à une différence de granulométrie : le frittage des bâtonnets à 1 000° C a réduit leur porosité et donc leur champ coercitif de Néel. Les irrégularités de la courbe 2 sont associées à une ségrégation de CuO, visible aux rayons X.

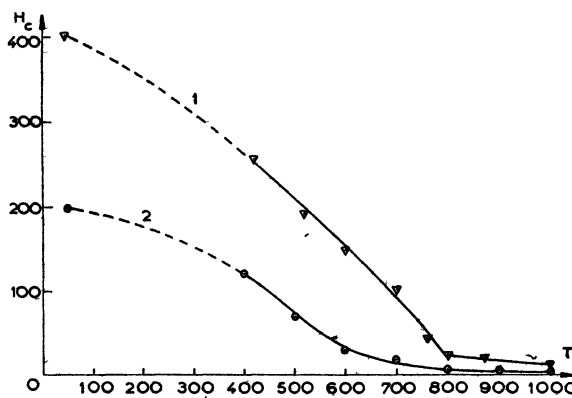


Fig. 2.

1.  $H_c / F(T)$  poudre.
2.  $H_c / F(T)$  bâtonnets.

**4. La variation du rapport  $\frac{c}{a}$ .** — La figure 3 (courbe 1) représente la variations du paramètre  $\left(\frac{c}{a} - 1\right)$  en fonction de la température. Partant de 1 pour une température un peu supérieure à 760° C,  $\frac{c}{a}$  atteint 1,06 à l'ambiante. On constate, d'une part, le fait très intéressant que  $\frac{c}{a}$  est une fonction de la température, et, d'autre part, que tout se passe comme si à température ordinaire la valeur d'équilibre n'était pas encore atteinte. Les énergies d'activation correspondant aux migrations d'atomes sont trop grandes pour qu'on puisse observer une évolution vers un  $\frac{c}{a}$  supérieur, à température plus basse.

La quantité  $s = \frac{c}{a} - 1$  peut être considérée comme ayant un rapport certain avec l'état d'ordre associé à l'établissement de la structure quadratique. L'allure générale de la courbe représentant  $s$  en fonction de  $t$  est bien celle qu'on a l'habitude de rencontrer lors de l'établissement de surstructures dans les alliages, mais il ne semble pas qu'on ait signalé jusqu'ici pour ces derniers une variation concomitante aussi importante [6] de  $\frac{c}{a}$ .

Nous donnerons dans la suite une interprétation possible de ce phénomène.

La courbe 2 de la figure 3 donne les valeurs de  $a$ , en fonction de la température; la dilatation de la maille suivant  $c$  est donc accompagnée par une contraction suivant  $a$ .

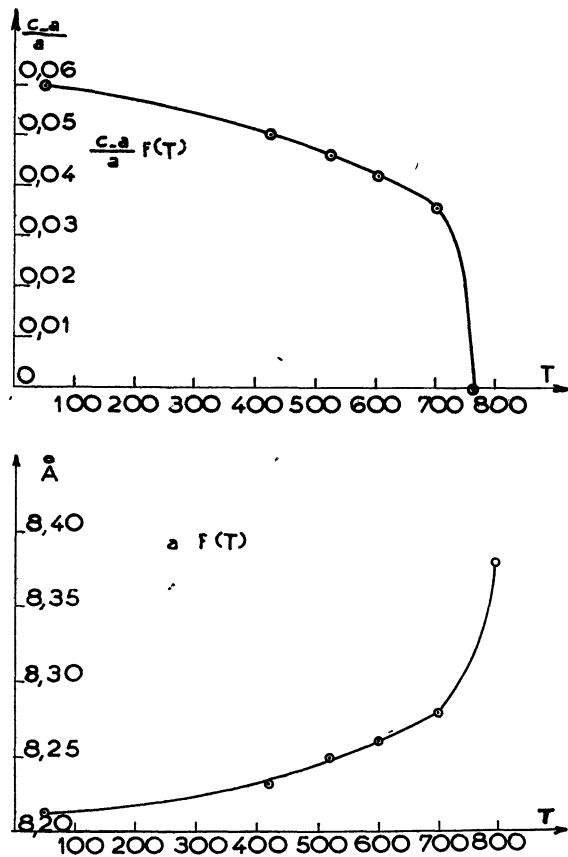


Fig. 3.

5. La valeur de  $\lambda$ . — Les intensités de réflexion dépendent de  $\lambda$ . L'influence de  $\lambda$  se fait évidemment d'autant plus sentir que les pouvoirs diffusants des ions  $\text{Fe}^{+++}$  et  $\text{Cu}^{++}$  sont plus différents. Avec le rayonnement de  $\text{Co } K\alpha$  cette différence correspond à environ 5 électrons. Dans le calcul des intensités, le paramètre  $u$  qui fixe la position des atomes d'oxygène [11] a été supposé être égal à  $\frac{3}{8}$ . Naturellement un écart  $\varepsilon$  par rapport à cette valeur joue un rôle; nous avons choisi des plans pour lesquels l'influence de l'écart  $\varepsilon$  est du second ordre sur les intensités. Pour le dosage de  $\lambda$  nous avons comparé des raies dont les intensités varient l'une dans le même sens, l'autre en sens contraire de  $\lambda$ . Enfin, pour nous placer dans des conditions optimum de photométrie, nous avons comparé des raies d'intensité voisine.

On trouvera en annexe un tableau de classification des facteurs de structure.

En définitive, les couples de plans suivants ont été comparés : pour la phase cubique (400) et (220), (400) et (422); pour la phase quadratique (400)+(004) et (220)+(202) d'une part, et (004) et (422), d'autre part. Le tableau ci-dessous donne les valeurs moyennes obtenues.

Température d'équilibre (°C)	Structure.	$\lambda$ .
960.....	Cubique	0,34
800. . . . .	Cubique	0,33
700. . . . .	Quadratique	0,35
420. . . . .	»	0,39
20. . . . .	»	0,43

Ces valeurs ont été obtenues en corrigeant les facteurs atomiques d'après Hönl [7]. La correction de Bradley et Hope [8] aurait donné des valeurs différentes. Nous avons donc vérifié notre méthode sur le ferrite de Zn qu'on est d'accord pour considérer comme normal. Nous avons obtenu  $\lambda = 0,06$ . En conclusion, si l'on ne peut accorder une confiance très grande aux valeurs mêmes données dans le tableau en raison de la mauvaise détermination actuelle des pouvoirs diffusants, du moins peut-on considérer que ce tableau donne un classement des valeurs de  $\lambda$  et affirmer qu'au fur et à mesure que la température s'abaisse le nombre d'atomes de Cu sur les sites A diminue, autrement dit que le ferrite de cuivre tend vers l'état de ferrite inverse.

L'évolution de  $\lambda$  que nous constatons concorde bien avec la variation du moment magnétique : à l'état inverse, les ions ferriques des sites A et B, à coefficient d'interaction négatif, donneraient un moment résultant nul et seul resterait le moment du cuivre qui est faible. A l'état normal, au contraire, les ions ferriques additionneraient leurs moments et le faible moment du cuivre s'en retrancherait. On conçoit que le moment soit plus petit quand  $\lambda$  est plus grand (cf. § 2).

6. Conclusion. — Il nous reste à comprendre quelle est la surstructure dont la formation donne lieu à la phase quadratique. Nous pensons que l'ordre s'établit sur le sous-réseau B entre les ions ferriques et cuivriques. La figure 4 montre en projection suivant l'axe  $c$ , dans l'hypothèse de  $\lambda = 0,5$ , la structure que nous proposons : sur le sous-réseau B, les plans de cuivre alternent avec des plans de fer; dans chacun des plans les atomes forment des files parallèles et, dans deux plans consécutifs, ces files sont perpendiculaires. On trouvera en annexe les données cristallographiques.

On peut se demander pourquoi pareille structure quadratique, qui est supposée exister à basse température pour  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [13] n'apparaît pas pour d'autres ferrites ayant des caractéristiques magnétiques

comparables. Un raisonnement par analogie peut en fournir une explication. Dans des chlorures tels que  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ , etc., les cations sont entourés d'un octaèdre d'ions Cl, tous équidistants du cation central, alors que dans  $\text{CuCl}_2$  [9], le rapport des distances des Cl, voisins proches est de 1,28. Il y a tout lieu de penser qu'une structure ordonnée peut également exister pour d'autres ferrites, mais que, les ions bivalents étant plus symétriques que ceux de  $\text{Cu}^{++}$ , elle n'est pas quadratique.

de la forme

$$|F| = A_{(hkl)} + \lambda \Delta B_{(hkl)},$$

où

$$\Delta = \text{Cu}^{++} - \text{Fe}^{+++}.$$

Dans le Tableau I les différentes catégories de  $|F|$  sont abrégées par les lettres *a* à *f* de la première colonne. La deuxième colonne contient les valeurs de la somme  $h^2 + k^2 + l^2$  caractérisant les raies dont les  $|F|$  ont même expression. Les valeurs de  $A_{(hkl)}$  et  $B_{(hkl)}$  sont consignées dans la troisième et quatrième colonne respectivement.

TABLEAU I.

Catégorie	$h^2 + k^2 + l^2$ .	$A_{(hkl)}$ .	$B_{(hkl)}$ .
<i>a</i> ....	$32n$	$4\text{O} + 2\text{Fe} + \text{Cu}$	0
<i>b</i> ....	$16n + 11$	$\text{Fe} + \frac{\text{Cu}}{\sqrt{2}}$	$-(\sqrt{2} - 1)$
<i>c</i> ...	$16(2n + 1)$	$4\text{O} + \text{Fe} - \text{Cu}$	4
<i>d</i> ....	$32n + 12$	$-4\text{O} + 2\text{Fe}$	2
<i>e</i> ....	$16n + 8$	Cu	-2
<i>f</i> ....	$16n + 3$	$\text{Fe} - \frac{\text{Cu}}{\sqrt{2}}$	$(\sqrt{2} + 1)$

( $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ )

Cette classification permet d'interpréter qualitativement les différences d'intensité entre raies Debye-Scherrer de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  cubique et de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$  (spinnelle normal  $\lambda = 0$ ).

Les raies *f*, éteintes dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$  [ $A_{(hkl)} = 0$ ] apparaissent nettement dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$  [ $\lambda > 0$  et  $B_{(hkl)} \neq 0$ ]; raies (111), (331), (531), (551), (711).

Les raies *e* sont plus fortes que leurs voisines de la catégorie *c* dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ; raies (220) > (400), (422) > (400), (620) > (444), (660) + (822) > (840). Dans  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$  par contre, les raies *e* sont affaiblies [ $B_{(hkl)} < 0$ ] et les raies *c* renforcées [ $B_{(hkl)} > 0$ ], de telle manière que les inégalités ci-dessus sont renversées.

**Dosage de  $\lambda$ .** — En posant  $u = \frac{3}{8} + \epsilon$  ( $u$  est le paramètre de position des atomes d'oxygène [11]), l'incertitude sur  $A_{(hkl)}$  due à l'écart  $\epsilon$  est, aux faibles indices, du premier ordre en  $\epsilon$  pour les raies *b* et *f* et du deuxième ordre, donc négligeable pour les raies *c*, *d*, *e*, utilisées pour doser  $\lambda$ . Les intensités sont définies par

$$I_{(h,k,l)} = p |F|^2,$$

où  $p$  est la multiplicité du plan (*hkl*). L'intérêt de la méthode réside en ce que le rapport d'intensités de raies telles que *c* et *e* ou *d* et *e* varie largement avec  $\lambda$ . Dans l'exemple numérique suivant, il varie de 0,7 à 2,45 pour  $0 < \lambda < 0,5$  [raies (400) et (422) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$  cubique] :

$$\frac{I_{(400)}}{I_{(422)}} = \frac{6(27,1 + 19,4\lambda)^2}{24(16,2 - 8,8\lambda)^2}.$$

Les intensités observées sont corrigées de la manière usuelle des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption (Claassen).

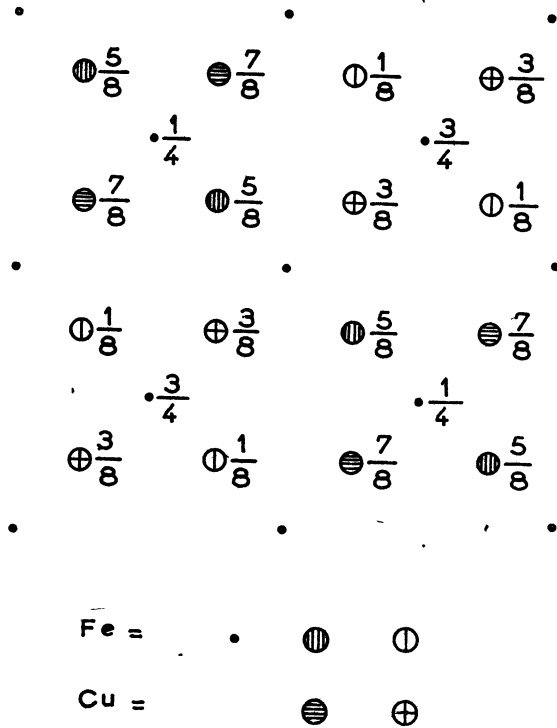


Fig. 4. — Projection de la maille suivant l'axe *c*.

Dans ce schéma, la variation de  $\frac{c}{a}$  a deux causes : on observe une variation du rapport des axes en fonction de l'établissement de l'ordre et, simultanément en fonction d'une véritable variation de la concentration, puisque les ions Cu viennent remplacer les ions Fe dans le sous-réseau B au fur et à mesure de l'abaissement de la température. Cette variation des paramètres en fonction de l'ordre et de la concentration est également classique dans les surstructures métalliques [10].

ANNEXE CRISTALLOGRAPHIQUE.

**Classification des facteurs de structure.** — Les facteurs atomiques sont notés par leur symbole chimique. Les facteurs de structure en module sont

**Le ferrite de cuivre quadratique.** — Le Tableau II résume les valeurs de  $\sin^2 \theta$  observées et calculées ( $K \alpha$  de cobalt) et la catégorie des raies de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  quadratique, décrit ici pour des raisons de commodité comme un spinelle pseudo-cubique. Les atomes d'oxygène dépendent alors de deux paramètres  $u$  et  $v$ , voisins de  $\frac{3}{8}$ .

TABLEAU II.  
*Ferrite de cuivre quadratique.*

$$a = 8,216 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 1,060.$$

Indice ( <i>hkl</i> )	$\sin^2 \theta$ (obs)	$\sin^2 \theta$ (calc)	Intensité.	Facteur de structure.
(111).....	0,0321	0,0341	m	f
(202).....	0,0879	0,0894	m	e
(220).....	0,0939	0,0946	f	e
(113).....	0,1171	0,1183	F	b
(311).....	0,1276	0,1287	FF	b
(222).....	0,1353	0,1367	f+	d
(004).....	0,1670	0,1683	m	c
(400).....	0,1880	0,1891	m+	c
(313).....	0,2120	0,2129	ff	f
(331).....	0,2225	0,2233	fff	f
(224).....	0,2626	0,2629	f	e
(422).....	0,2774	0,2785	m	e
(115).....	0,2877	0,2867	m+	b
(333).....	0,3087	0,3075	m	b
(511).....	0,3183	0,3179	F	b
(404).....	0,3580	0,3575	FF	a
(440).....	0,3791	0,3783	F	a
(531).....	0,4130	0,4124	ff	f
(206).....	0,4265	0,4261	ff	e
(620).....	0,4719	0,4728	ff	e
(335).....	0,4742	0,4758	f+	b
(533).....	0,4976	0,4966	m+	b
(622).....	0,5159	0,5149	m	d
(444).....	0,5481	0,5466	m+	c
(515).....	0,5711	0,5704	f	f

Indice ( <i>hkl</i> )	$\sin^2 \theta$ (obs)	$\sin^2 \theta$ (calc)	Intensité.	Facteur de structure.
(551, 711)...	0,6020	0,6016	f	f
(426).....	0,6148	0,6152	f	e
(317).....	0,6336	0,6338	m	b
(642).....	0,6570	0,6568	f	e
(535).....	0,6660	0,6649	m	b
(008).....	0,6740	0,6734	f	a
(553, 713)...	0,6863	0,6857	m+	b
(731).....	0,6964	0,6961	f	b
(800).....	0,7570	0,7565	m+	a
(137).....	0,8230	0,8229	m	b
(660).....	0,8510	0,8511	ff	e
(555, 715)...	0,8541	0,8541	F	b
(408).....	0,8627	0,8625	m	c
(751).....	0,8849	0,8852	m	c
(804).....	0,9245	0,9249	m	c
(840).....	0,9455	0,9456	m	c

Notations des intensités : f = faible, ff = très faible, m = moyen, F = fort, FF = très fort.

La structure ordonnée, proposée ici (*fig. 4*), dérive du groupe d'espace  $D_{4h}^{19} - I \frac{4}{amd}$  [12] (ou  $F \frac{4}{ddm}$ ) par le dédoublement du complexe de réseau en 8 d. Le vrai groupe d'espace serait  $C_{2h}^{20} - I mm$ . La plus petite maille est celle formée par  $c$  et les moitiés des diagonales de la figure  $4 \alpha' = \frac{a}{2} \sqrt{2}$ .

Les raies de surstructure auxquelles le dédoublement des sites B donnerait lieu n'ont pas encore été observées, soit à cause de leur très faible intensité, soit parce que l'ordre à grande distance n'est pas établi.

L'existence de plusieurs états ordonnés au-dessous de  $\lambda = 0,5$  ne peut être exclue *a priori*.

Manuscrit reçu le 3 janvier 1950.

#### BIBLIOGRAPHIE.

- [1] NÉEL L. — *Ann. de Physique*, 1948, **3**, 137.
- [2] SNOEK J. L. — *Rev. Tech. Philips*, 1946, **8**, 359.
- [3] NÉEL L., WEIL L. et AUBRY J. — Brevet français, 21 août 1943.
- [4] WEIL L. et SUCHET J. — *Comm. Soc. Fr. de Phys.*, octobre 1949.
- [5] FÖRRER R., BAFFIE R. et FOURNIER P. — *J. Phys. Rad.*, 1945, **6**, 80.
- [6] BETTERIDGE W. — *J. Inst. of Metals*, 1949, **12**, 559.
- [7] HÖNL H. — *Z. f. Physik*, 1933, **84**, 1.
- [8] BRADLEY A. J. et HOPE W. — *Proc. Roy. Soc. (A)* London, 1932, **136**, 272.
- [9] WELLS A. F. — *Acta cristall.*, 1949, **2**, 175.
- [10] NIX F. C. et SCHOCKLEY W. — *Rev. of Mod. Phys.*, 1938, **10**, 1.
- [11] *Strukturberichte*, 1913-1928, **1**, 350.
- [12] *Tables internationales pour la détermination des structures*, Berlin, Borntraeger, 1935, **1**, 228.
- [13] VERWEY E. J. et HEILMANN E. L. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.