Caractérisation d'oxydes ferriques mixtes du type $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, y H_2O

H. Georges-Gibert, Chr. Janot, Lj. Nalovic

► To cite this version:

H. Georges-Gibert, Chr. Janot, Lj. Nalovic. Caractérisation d'oxydes ferriques mixtes du type $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)\text{O}_3$, y H_2O . Revue de Physique Appliquée, 1980, 15 (6), pp.1123-1132. 10.1051/rphysap:019800015060112300 . jpa-00244830

HAL Id: jpa-00244830

<https://hal.science/jpa-00244830>

Submitted on 1 Jan 1980

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.

Classification
Physics Abstracts
33.40 — 61.50C — 76.80 — 91.90

Caractérisation d’oxydes ferriques mixtes du type (Fe_{1-x}M_x)₂O₃, γ H₂O

H. Georges-Gibert (*), Chr. Janot (*) et Lj. Nalovic (**)
(*) Laboratoire de Physique du Solide (L.A. 155), Faculté des Sciences, C.O. n° 140, 54037 Nancy Cedex, France
(**) Centre O.R.S.T.O.M., B.P. 165, 97301 Cayenne Cedex, Guyane

(Reçu le 16 novembre 1979, révisé le 4 février 1980, accepté le 11 février 1980)

Résumé. — Des oxydes mixtes (Fe_{1-x}M_x)₂O₃, γ H₂O avec M = Cr, Ni, Cu préparés par précipitation aqueuse sont étudiés par spectrométrie Mössbauer, mesures magnétiques et microscopie électronique. Les résultats les plus significatifs sont obtenus avec M = Cr. Ces composés cristallisent en formes polygonales avec de l’eau adsorbée en surface. La taille des micro-grains décroît lorsque la teneur en chrome augmente et devient de moins en moins uniforme. On met en évidence l’apparition d’une phase désordonnée à antiferromagnétisme dispersé qui est seule présente pour x > 0,13. Dès les plus faibles taux de substitution, la transition de Morin est inhibée.

Abstract. — (Fe_{1-x}M_x)₂O₃, γ H₂O compounds with M = Cr, Ni, Cu have been prepared by precipitation in solution and then studied by Mössbauer spectroscopy, magnetic measurements and electron microscopy. Significant data have been obtained with M = Cr. These compounds crystallize in polygonal shapes with adsorbed water on surfaces. The size of the micrograins decreases when Cr concentration increases and becomes less and less uniform. Evidences are obtained for the appearance of a disordered phase with canted antiferromagnetism which remains alone when x > 0.13. Even for the smallest Cr concentration the Morin transition does not take place any more.

1. **Introduction.** — L’oxyde ferrique Fe₂O₃, et plus généralement les composés du fer, voient leurs propriétés assez profondément conditionnées par les paramètres physico-chimiques qui interviennent au cours de leur élaboration naturelle ou préparation en laboratoire. Inversement, l’étude, par exemple, des propriétés magnétiques ou de la morphologie cristallographique de tels composés finis, peut être riche d’informations sur la pédogenèse des sols dont ils sont issus [1].

Ce travail est une étude systématique des propriétés magnétiques et cristallographiques de composés mixtes du fer de type (Fe_{1-x}M_x)₂O₃, γ H₂O préparés en laboratoire avec le souci de rester très près des conditions existant naturellement au cours de l’altération des sols. Le cas de M = Cr sera plus particulièrement analysé en raison de l’étendue du système mixte homogène sur toute l’échelle des concentrations et aussi pour l’intérêt qu’il peut y

avoir à suivre l’évolution de la structure magnétique entre celles de Fe₂O₃ et de Cr₂O₃ [2]. Des résultats partiels seront mentionnés pour M = Ni et Cu.

L’approche expérimentale est essentiellement réalisée par spectrométrie Mössbauer dont les données sont comparées à celles obtenues en microscopie électronique et par mesures magnétiques classiques.

2. **Description des échantillons étudiés et caractéristiques physiques des oxydes mixtes.** — 2.1 PRÉPARATION ET COMPOSITION CHIMIQUE. — Les ions métalliques (Fe + M) sont mis en solution par l’acide perchlorique jusqu’à une concentration de l’ordre de 0,1 Mol/l. Les oxydes sont ensuite précipités en ajoutant de la soude jusqu’à obtenir un pH voisin de 7. Les précipités sont séparés de la solution résiduelle par filtrage, puis séchés à 60 °C et enfin abondamment lessivés à l’eau percolante à 60 °C jusqu’à complète élimination des ions Na⁺ ou ClO₄⁻.

Tableau I.

Nomenclature	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈	Y ₉
x	0	0,008	0,014	0,038	0,049	0,070	0,13	0,30	0,59
y	1,26	0,88	1,11	1,22	1,26	1,51	2,27	3,60	6,46

On a ainsi préparé, en particulier, neuf échantillons de la série $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$, $y \text{ H}_2\text{O}$ ayant les caractéristiques (résultant de l'analyse chimique) rassemblées dans le tableau I.

L'étude aux rayons X donne des clichés de diffraction avec quatre raies fines indiscernables de celles de Fe_2O_3 pour les échantillons de Y_1 à Y_6 . Pour Y_7 , Y_8 et Y_9 on obtient seulement un fond continu. Des échantillons analogues ont été obtenus avec

$M = \text{Ni}$ ($0 \leq x \leq 0,15$) et $M = \text{Cu}$ ($0 \leq x \leq 0,50$).

2.2 STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES ET MAGNÉTIQUES DE Fe_2O_3 ET Cr_2O_3 . — Ces deux oxydes cristallisent dans le même système (rhomboédrique de groupe spatial $\bar{3}m$) avec des mailles presque identiques (paramètres 5,42 Å et 5,33 Å respectivement; angles caractéristiques $55^\circ 17'$ et $55^\circ 9'$). La maille est un empilement hexagonal compact d'oxygène, les ions M^{3+} occupant $2/3$ des sites octaédriques. Dans la maille hexagonale de volume triple de la maille rhomboédrique les cations M^{3+} sont distribués en 6 feuillets, non parfaitement plans, en moyenne perpendiculaires à l'axe [111] d'ordre 3 du rhomboèdre (Fig. 1).

Fig. 1. — Structure des oxydes Fe_2O_3 (a) au-dessus de T_M et Cr_2O_3 (b).

[Structure of (a) Fe_2O_3 above T_M (b) Cr_2O_3 .]

Les oxydes Fe_2O_3 et Cr_2O_3 sont antiferromagnétiques avec des températures de Néel de 960 K et 308 K respectivement. Il y a cependant une assez nette différence en ce qui concerne leurs structures magnétiques (Fig. 1). Cr_2O_3 garde la même structure à toute température en dessous de T_N , les spins étant dirigés le long de l'axe [111] (structure $\theta = 0$); les interactions les plus fortes [3], [4] sont les interactions d'échanges $J_1 = -86$ K le long de [111] et $J_2 = -38$ K perpendiculairement à [111]. Il en résulte que chaque feuillet est antiferromagnétique et également couplé antiferromagnétiquement avec ses voisins. Pour l'oxyde Fe_2O_3 , ce sont les interactions de super-

échange cation-anion-cation qui sont les plus fortes ($J_3 = -29$ K // [111] et $J_4 = -23$ K $\perp$ [111]); l'interaction directe normale à [111] $J_2 = +1,6$ K est positive [5]. Chaque feuillet est donc ferromagnétique et couplé antiferromagnétiquement avec les feuillets voisins. Au-dessus de $T_M = 261$ K (température de la transition de Morin) les spins sont presque perpendiculaires à l'axe [111], une légère désorientation des deux sous-réseaux donnant à Fe_2O_3 un comportement faiblement ferromagnétique pour $T_M < T < T_N$. En dessous de T_M on retrouve les spins le long de l'axe [111].

Pour les oxydes mixtes $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, des expériences de diffusion de neutrons [2] ont montré que la structure magnétique devient hélicoïdale (autour de [111]) et les spins sont sur des cônes dont l'angle au sommet croît lorsque la concentration en Cr passe de 0 à environ 80 %; dans cette gamme de compositions l'axe du cône, et donc la composante principale des spins, est perpendiculaire à l'axe [111] (comme pour Fe_2O_3 pur). Au-delà de 80 % de chrome, l'axe du cône est parallèle à [111].

Des études partielles de $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3$ ont été également réalisées par spectrométrie Mössbauer [6], [7], [8], seulement pour certains composés riches en chrome ($x > 0,25$) et sur des échantillons longuement déshydratés et recristallisés à haute température. On constate notamment que, même à 60 % de chrome, le spectre est caractéristique d'une structure magnétique proche de celle de Fe_2O_3 au-dessus de T_M (champ interne de 510 kOe à 4,2 K et effet quadripolaire négatif) mais que la transition de Morin ne se produit pas, au moins au-dessus de 4,2 K (l'effet quadripolaire ne change pas de signe). [Le signe de l'effet quadripolaire apparent mesuré est en effet donné par le terme angulaire $\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$

où θ est l'angle que fait l'axe [111] du gradient de champ électrique avec le champ magnétique au noyau qui a la même direction que les spins. $\theta = 90^\circ$ dans Fe_2O_3 au-dessus de T_M [9] et $\theta = 0$ dans Cr_2O_3 ou dans Fe_2O_3 en dessous de T_M ; à la transition de Morin, l'effet quadripolaire varie donc comme de $-1/2$ à $+1$.]

3. Résultats expérimentaux obtenus par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe . — L'appareillage utilisé est de type classique à accélération constante. La source de 25 mC est obtenue par diffusion de $^{57}\text{Co}^*$ dans du rhodium. L'étalonnage des vitesses est réalisé à partir du spectre du fer naturel ($H_i = 330$ kOe; $\Gamma = 0,16$ mm/s) avec une précision meilleure que 0,005 sur la position des pics. Les spectres ont été enregistrés à des températures comprises entre l'ambiante et l'hélium liquide. Un champ magnétique extérieur peut être appliqué à l'échantillon, parallèlement au faisceau de rayons γ .

3.1 OBSERVATION EN CHAMP EXTÉRIEUR NUL. — A la température ambiante, aussi bien qu'à celle de

l'azote liquide, on observe une évolution relativement simple des spectres en fonction de la composition des échantillons (Fig. 2) :

— Y_1 , Y_2 , Y_3 ($0 \leq x \leq 0,014$) le spectre est un sextuplet,

— Y_4 , Y_5 , Y_6 ($0,038 \leq x \leq 0,070$) le spectre est un sextuplet plus un doublet,

— Y_7 , Y_8 , Y_9 ($0,13 \leq x \leq 0,59$) le spectre est un doublet.

Les valeurs des paramètres déduits de ces spectres sont données au tableau II (Γ moyenne de la 1/2 largeur à mi-hauteur des pics, δ déplacement isomérique par rapport au fer métallique, H_i champ interne, 2ε effet quadripolaire). On peut faire les remarques suivantes :

1) Le sextuplet, lorsqu'il existe, est très proche de celui de Fe_2O_3 et complètement différent de celui de FeOOH . Les (γ) molécules d'eau de l'analyse correspondent donc à une adsorption en surface des grains et n'affectent pas le réseau de l'oxyde à l'intérieur. Ceci doit être la cause de la forme polygonale

des grains (Fig. 3) observée en microscopie électronique en opposition avec la morphologie habituelle en aiguilles de Fe_2O_3 anhydre [10].

2) L'effet quadripolaire du sextuplet varie grossièrement comme de $-1/2$ à $+1$ pour Y_1 mais reste négatif et à peu près constant pour les autres échantillons quand on abaisse la température. Seul Y_1 a donc une transition de Morin. Ce point est confirmé par des mesures magnétiques classiques qui montrent que l'aimantation de Y_1 diminue brusquement pour $T_M = (165 \pm 25)$ K. On n'observe pas ce passage de l'état légèrement ferro- à l'état antiferro- pour les autres échantillons. La température de Morin mesurée ainsi pour Y_1 est sensiblement plus basse que celle de Fe_2O_3 anhydre massif ($T_{M_0} = 260$ K) mais est comparable à celle de particules de Fe_2O_3 d'environ $350 \text{ \AA}$ [10]. Une telle taille moyenne est bien confirmée par l'examen direct en microscopie électronique (Fig. 3). On constate donc que dès les plus faibles taux de substitution ($\text{Y}_2 : x = 0,008$) la présence de chrome inhibe curieusement la transition de Morin.

Tableau II. — (Nota : pour chaque échantillon, la 1^{re} ligne donne les mesures à 300 K et la seconde à 77 K.)

Echantillons	Sextuplet				Doublet			% Doublet Fer total	
	Γ mm/s	δ mm/s	2ε mm/s	H_i kOe	Γ mm/s	δ mm/s	2ε mm/s	300 K	77 K
Fe_2O_3	0,17	0,38	- 0,19	517					
	0,18	0,49	+ 0,42	540				0	0
FeOOH		0,40	- 0,30	280 à 390					
		0,50		520				0	0
Y_1	0,25	0,38	- 0,17	505					
	0,18	0,50	+ 0,431	539				0	0
Y_2	0,25	0,39	- 0,17	506					
	0,20	0,50	- 0,14	528				~	0
Y_3	0,24	0,39	- 0,18	506		0,31	0,68		
	0,22	0,50	- 0,12	529				4	~ 0
Y_4	0,23	0,39	- 0,18	506	0,25	0,33	0,64		
	0,23	0,50	- 0,16	529	0,32	0,46	0,70	14	9
Y_5	0,23	0,40	- 0,18	507	0,24	0,35	0,65		
	0,20	0,50	- 0,14	529	0,39	0,46	0,75	16	9
Y_6	0,24	0,40	- 0,18	507	0,25	0,35	0,66		
	0,21	0,50	- 0,16	530	0,33	0,43	0,75	27	22
Y_7					0,27	0,34	0,73		
					0,33	0,43	0,80	100	100
25 % Cr Réf. [8]			- 0,22	494					
		0,49	- 0,22	525				0	0
Y_8					0,19	0,36	0,74		
					0,27	0,43	0,76	100	100
50 % Cr Réf. [8]		0,49	- 0,20	512					
					0,26	0,34	0,80	0	0
Y_9					0,26	0,41	0,83	100	100
60 % Cr Réf. [8]			- 0,16	371					
		0,49	- 0,20	495				0	0

Fig. 2. — Spectres Mössbauer des oxydes mixtes $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ à la température ambiante.

[Mössbauer spectra of mixed oxides $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ at room temperature.]

3) Les raies sont, pour un même sextuplet, de largeurs inégales. Les pics s'affinent quand la température baisse. C'est l'indice d'un champ interne inhomogène dont on verra l'origine dans une distribution de taille des particules. A 77 K cette inhomogénéité du champ disparaît seulement pour Y_1 . Les autres échantillons comportent donc des grains de tailles plus petites, ce qui est confirmé par :

— la microscopie électronique (taille moyenne mesurée décroissant progressivement d'environ 150 Å à 30 Å de Y_2 à Y_9),

— le comportement superparamagnétique mis en évidence par des mesures d'aimantation qui seront analysées dans un paragraphe ultérieur,

— le comportement superparamagnétique en effet Mössbauer avec disparition du doublet pour tous les échantillons à des températures de plus en plus basses lorsque la teneur en chrome augmente, cette température de blocage atteignant 15 K pour Y_9 , ce qui correspond à des particules de 30 Å environ.

3.2 OBSERVATION A 4,2 K ET AVEC UN CHAMP MAGNÉTIQUE EXTÉRIEUR. — En champ nul, lorsque la température est abaissée jusqu'à celle de l'hélium liquide, tous les échantillons ont un spectre Mössbauer

Fig. 3. — Micrographie électronique du composé non substitué Y_1 .

[Electron micrograph of the unsubstituted Y_1 compound.]

ayant l'aspect d'un sextuplet élargi et plus ou moins symétrique.

Pour Y_1 , Y_2 et Y_3 , il ne reste plus aucune trace d'inhomogénéité du champ interne. La figure 4 montre, avec l'exemple de Y_6 , ce qu'il advient des spectres à 4,2 K pour les échantillons Y_4 , Y_5 et Y_6 . Il y a clairement deux distributions de champ interne correspondant à deux distributions structurales ou chimiques du fer autour de deux types de sites moyens. Les paramètres moyens correspondant sont $H_i = 531$

Fig. 4. — Spectre Mössbauer du composé Y_6 enregistré à 4,2 K en champ nul.

[Mössbauer spectrum of the Y_6 compound at 4.2 K without external magnetic field.]

Fig. 5. — Spectre Mössbauer du composé Y_6 enregistré à 4,2 K avec un champ extérieur de 60 kOe appliqué parallèlement aux rayons γ .

[Mössbauer spectrum of the Y_6 compound at 4.2 K with an external longitudinal magnetic field $H = 60$ kOe.]

et 496 kOe, $\Gamma = 0,17$ et $0,35$ mm/s, $2\varepsilon = -0,19$ et $-0,06$ mm/s respectivement, avec des intensités relatives des raies égales à 3, 2, 1, correspondant à une distribution au hasard des spins. L'application d'un champ extérieur de 60 kOe parallèlement aux rayons γ sépare plus nettement ces deux sites moyens et l'on obtient alors les deux sextuplets suivants (Fig. 5).

(1) de surface relative 81 % répartie sur les pics comme les nombres 3-4-1 avec $H_i^{(1)} = 534$ kOe; $\Gamma^{(1)} = 0,21$ mm/s; $2\varepsilon^{(1)} = -0,19$ mm/s.

(2) de surface relative 19 % répartie sur les pics comme les nombres 3-2-1 avec $H_i^{(2)} = 468$ kOe; $\Gamma^{(2)} = 0,42$ mm/s; $2\varepsilon^{(2)} = -0,03$ mm/s.

Le sextuplet (1) avec ses pics d'intensités relatives 3-4-1 correspond à des atomes de fer dont les spins sont orientés perpendiculairement aux rayons γ sous l'action du champ extérieur. L'élargissement des raies est alors très faible car le champ effectif agissant au noyau de fer qui est la résultante du champ interne $\mathbf{H}_i$ (~ 500 kOe) et du champ extérieur appliqué $\mathbf{H}_0$ (60 kOe) est donc peu différent en amplitude et direction de $\mathbf{H}_i$.

Ces observations sont donc bien en accord avec une structure type « Fe_2O_3 $T_N < T < T_M$ » pour laquelle les grains possèdent un moment résiduel perpendiculaire aux spins dû à une distorsion des deux sous-réseaux antiferromagnétiques.

Cette phase est bien homogène (largeur naturelle des raies du sextuplet en absence de champ appliqué) et possède un champ interne légèrement inférieur à celui de α Fe_2O_3 : elle correspond donc à une phase d'oxyde mixte peu substituée en chrome.

Le sextuplet (2) correspond à des atomes de fer dont les spins sont restés *bloqués* aléatoirement autour du champ appliqué en dépit de l'action de ce dernier, avec une structure localement antiferromagnétique. Ce type d'ordre a déjà été observé dans le cas d'un gel ferrique [11] et [12] et appelé par Coey *ordre spéri-magnétique*. Le sextuplet caractérisant cette phase à 4,2 K possède toujours une largeur de raie importante même sans champ appliqué (environ ici 2 fois la largeur naturelle). Cette phase correspondrait à un oxyde mixte beaucoup plus fortement substitué en chrome eu égard le faible champ interne observé.

Les mêmes expériences réalisées sur les échantillons Y_7 , Y_8 et Y_9 indiquent que cette *seconde phase à antiferromagnétisme dispersé* y est fortement prépondérante avec des largeurs de raies de 0,60 à 70 mm/s, des champs internes de 490 à 440 kOe et un effet quadripolaire de $-0,05$ mm/s dont la faible valeur est bien cohérente avec l'idée d'une dispersion des directions du champ autour de l'axe [111] du gradient de champ électrique (Fig. 6).

Fig. 6. — Spectres Mössbauer du composé Y_9 enregistrés à 4,2 K. (a) En champ nul ; (b) Sous champ extérieur de 60 kOe.

[Mössbauer spectra of the Y_9 compound at 4.2 K. (a) Without external magnetic field. (b) With an external longitudinal magnetic field $H = 60$ kOe.]

4. Mesures magnétiques et microscopie électronique.

— Les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer permettent le bilan et les hypothèses suivants :

- Une première phase — unique dans le cas des faibles substitutions inférieures ou égales à 1,4 % (Y_2 et Y_3) — est caractérisée par un sextuplet proche de α Fe_2O_3 , dont les raies deviennent plus symétriques et s'affinent à température décroissante (3.1). Eventuellement un doublet se superpose à ce sextuplet à 300 K (voir le tableau II : 4 % pour Y_3 , 5 % pour Y_4 , 7 % pour Y_5 et 5 % pour Y_6) mais disparaît dans le sextuplet commun proche de α Fe_2O_3 à 77 K.

Cette phase correspond à un oxyde mixte peu substitué en chrome et de structure type « α Fe_2O_3 $T_N > T > T_M$ » (3.2) et nous pensons que cette phase cristallise sous forme de grains fins (en dessous de 400 Å) de tailles différentes expliquant le comportement mentionné ci-dessus des raies avec la température.

Dans cette hypothèse de comportement super-paramagnétique des grains, les résultats précédents permettent de proposer les distributions de tailles

suivantes [1], [13] avec pour la constante d'énergie d'anisotropie la valeur 10^5 J m^{-3} communément admise pour $\alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$.

- Y_1, Y_2 : $100 \text{ \AA} < d < 350 \text{ \AA}$,
- Y_3 : 96 % comme Y_1 et Y_2 , 4 % $40 \text{ \AA} < d < 100 \text{ \AA}$,
- Y_4 : 86 % $d > 100 \text{ \AA}$ et probablement $< 300 \text{ \AA}$,
5 % $40 \text{ \AA} < d < 100 \text{ \AA}$,
- Y_5 : même domaine de taille que Y_4 avec les proportions 84 % et 7 %.
- Y_6 : elles deviennent 73 % et 5 %.

• Une seconde phase apparaît à partir de 3,8 % de substitution ce qui correspond à Y_4 , prend de l'importance à substitution croissante puis devient seule à exister à partir de 13 % de taux de substitution (Y_7, Y_8 et Y_9). Cette phase est caractérisée par un doublet à 300 K et 77 K en spectrométrie Mössbauer (3.1) se transformant en sextuplet à partir de 15 K (3.2). Elle correspond à un oxyde mixte fortement substitué en chrome et ne possédant qu'un ordre antiferromagnétique local vraisemblablement de type spérimagnétique.

Nous pensons que la cristallisation de cette phase est très désordonnée — comme le montre la très faible valeur de l'effet quadripolaire en relation avec

la dispersion des directions du champ interne autour de l'axe du gradient de champ électrique (3.2).

Les mesures qui suivent vont permettre de montrer qu'avec cette structure coexiste un comportement superparamagnétique avec une grande distribution de taille de grains.

Dans l'hypothèse d'un comportement superparamagnétique de cette phase les résultats du tableau II permettent de proposer la distribution de taille suivante en supposant que la valeur de la constante d'anisotropie n'ait pas varié avec la substitution :

Y_4	: 9 %	$d < 40 \text{ \AA}$,
Y_5	: 9 %	$d < 40 \text{ \AA}$,
Y_6	: 22 %	$d < 40 \text{ \AA}$,
Y_7, Y_8, Y_9	: 100 %	$d < 40 \text{ \AA}$.

4.1 OBSERVATION EN MICROSCOPIE ET DIFFRACTION ÉLECTRONIQUES. — Les micrographies électroniques de la figure 7 montrent que l'on a bien affaire à des particules relativement petites de formes polygonales bien individualisées pour les faibles teneurs en chrome ; la structure interne devient de plus en plus *sableuse*, les contours de moins en moins nets et l'agglomération

Fig. 7. — Micrographie électronique des composés Y_1 à Y_9 .
[Electron micrographs of the compounds Y_1 to Y_9 .]

des grains de plus en plus importante lorsque la teneur en chrome croît. Les derniers échantillons de la série ressemblent à une *gelée* où l'on distingue des grains de 30 Å. Pour Y_1 la majorité des polygones ont des tailles comprises entre 200 et 400 Å.

Les clichés de diffraction électronique de la figure 8 confirment et précisent les résultats précédents ainsi que l'analyse aux rayons X. Avec un diaphragme de $0,2 \mu^2$ (Fig. 8a), les échantillons Y_1 à Y_5 donnent des taches de diffractions individualisées, Y_6 et Y_7 sont caractérisés par des anneaux de diffraction plus ou moins nets, Y_8 et Y_9 montrent des anneaux diffus, avec parfois, dans ces derniers échantillons, superposition de ces divers cas de figures montrant l'hétérogénéité de la taille des grains. Une estimation de la taille des particules peut être faite à partir de l'élargissement des anneaux de diffraction obtenus avec un diaphragme de $50 \mu^2$ (Fig. 8b). On obtient ainsi :

pour Y_1 : taille entre 200 et 400 Å ,
 pour Y_2, Y_3, Y_4 : taille entre 130 et 320 Å ,
 pour Y_5 : taille entre 80 et 220 Å ,
 pour Y_6 et Y_7 : taille entre 60 et 170 Å ,
 pour Y_8 et Y_9 : taille entre 40 et 280 Å .

Cette analyse, quoique grossière, confirme bien la cristallisation des oxydes mixtes en petites particules et permet de considérer comme correctes les distributions de taille déduites des résultats de spectrométrie Mössbauer.

4.2 RÉSULTATS DES MESURES MAGNÉTIQUES. — Nous avons déjà dit (§ 3.1) que seul Y_1 présentait, en mesures magnétiques comme en spectrométrie Mössbauer, une transition de Morin vers 165 K avec un étalement sur 50 K, ce qui est typique de petites particules (abaissement de T_M) [10] distribuées sur un intervalle de tailles (étalement de la transition). Au-dessus de T_M , l'aimantation à saturation en champ nul σ_0 et la susceptibilité magnétique χ déduites des courbes d'aimantation $\sigma(H)$ pour Y_1 sont respectivement trouvées égales à

$$0,16 \text{ emu/g et } 2 \times 10^{-5} \text{ emu/g Oe ,}$$

la saturation étant atteinte dès $H_{\text{ext}} = 5 \text{ kOe}$ vers 250 K. Ces valeurs, comparées à celles de Fe_2O_3 massif [14] ou de Fe_2O_3 anhydre en petits cristaux [10] confirment qualitativement la nature microgranulaire de Y_1 (Tableau III).

De même, le champ coercitif de Y_1 est trouvé égal à environ 260 Oe pour seulement 10 Oe dans Fe_2O_3 massif. Ceci est une autre manifestation du comportement superparamagnétique : lorsque les microcristaux sont de tailles comparables aux monodomains (Y_1), l'aimantation ne peut plus se

Tableau III.

Fe_2O_3	σ_0 (emu/g)	χ (emu/g Oe)
—	—	—
Massif [12]	0,40	$1,8 \times 10^{-5}$
1 000 Å [10]	0,25	—
350 Å [10]	0,10	—
250 Å [10]	0,08	—
Y_1	0,16	2×10^{-5}

produire par déplacement de parois, mais seulement par rotation des moments en dehors des directions de facile aimantation : cela demande une plus forte énergie et le champ coercitif croît. Il faut noter par contre que pour de très petites particules l'hystérésis n'existe plus puisque l'orientation des moments est un phénomène activé thermiquement [15]. C'est effectivement ce que l'on constate sur les échantillons de la fin de série (Fig. 9), avec une aimantation rémanente et un champ coercitif qui croissent lorsque l'on abaisse la température (*blocage* du moment de particules de plus en plus fines) [16].

Enfin, la taille des plus grosses particules peut être déduite de la pente initiale des courbes d'aimantation $\sigma(H_{\text{ext}}/T)$. On obtient ainsi des valeurs variant d'environ 500 Å pour Y_1 à 50 Å pour Y_9 . (Pour Y_9 les différentes courbes H/T dépendent de H à T constant et de T à H constant (Fig. 10); ceci est dû à la largeur de la distribution des tailles de particules et à la portée des interactions.)

5. Comparaison des différents oxydes mixtes. — Deux autres *oxydes mixtes* $(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_2\text{O}_3$, $y \text{ H}_2\text{O}$ et $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_3$, $y \text{ H}_2\text{O}$ ont été partiellement étudiés par spectrométrie Mössbauer, essentiellement dans le but d'observer la variation du champ interne H_i de Fe_2O_3 en fonction de la substitution du fer par Cr, Ni et Cu. En effet, on peut espérer en première approximation que le champ interne moyen variera comme

$$\bar{H}_i = H_i^{(0)}(\text{Fe}_2\text{O}_3) \left[1 - x \frac{\Delta\mu}{\mu_{\text{Fe}^{3+}}} \right]$$

avec : $H_i^{(0)}(\text{Fe}_2\text{O}_3) = 545 \text{ kOe}$, mesuré à très basse température (4,2 K) pour éviter les effets d'inhomogénéité et être certain de la saturation ; $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5,9 \mu_B$; $\Delta\mu = 5,9 \mu_B - \mu_i$ (moment de l'impureté de substitution).

Cette loi simpliste conduit à :

i) $\Delta H = H_i(\text{Fe}_2\text{O}_3) - \bar{H}_i = 5,45 \text{ kOe}/\%$ de substitution si $\mu_i = 0$, ce qui est bien vérifié par exemple pour des oxydes mixtes $(\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x)_2\text{O}_3$ [17],

ii) $\Delta H = 1,93 \text{ kOe}/\%$ de Cr^{3+} avec $\mu_i = 3,8 \mu_B$, ce qui semble bien être vérifié par la composante *haut champ* des échantillons de Y_1 à Y_6 ($\Delta H \sim 14 \text{ kOe}$ pour $x = 0,07$ à 4,2 K) mais ΔH suit une tout autre

Fig. 8. — Clichés de diffraction électronique typiques des oxydes mixtes obtenus avec un diaphragme de (a) 0,2 μ^2 ; (b) 50 μ^2 .
[Typical diffraction pattern of mixed oxides obtained with an optic aperture of (a) 0.2 μ^2 ; (b) 50 μ^2 .]

Fig. 9. — Cycle d'hystérésis du composé Y₉.
[Hysteresis loop of the Y₉ compound.]

loi pour la composante *bas champ* de Y₄ à Y₉ avec $\Delta H' \simeq 1$ kOe/% de Cr³⁺ et $H_i^{(0)} \simeq 502$ kOe. Il s'agit de toute évidence d'une structure différente

Fig. 10. — Courbes d'aimantation $\sigma(H/T)$ du composé Y₉.
[Magnetization behaviour $\sigma(H/T)$ of the Y₉ compound.]

ainsi qu'il a déjà été signalé. De même, les mesures de la référence [8] conduisent à $\Delta H'' \simeq 0,5$ kOe/% de Cr³⁺ (entre 25 et 60 % de chrome), ce qui tend à montrer que la composante bas champ précédente provient d'une forte substitution.

iii) Pour le composé mixte de Fe et Ni, dans

b

l'hypothèse où Ni^{2+} substituent Fe^{3+} , ($\mu_i \approx 3 \mu_B$) on aurait $\Delta H_i = 2,8 \text{ kOe/\%}$ de Ni^{2+} . En fait, l'oxyde mixte ne semble pas se former. Dès que la teneur en nickel est suffisante pour que les spectres Mössbauer puissent être analysés de façon significative, on voit apparaître aux côtés du spectre de Fe_2O_3 celui d'une ferrite Fe_2NiO_4 ou plus exactement $\text{Fe}_{3-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$.

iv) Pour les composés mixtes de Fe et Cu, on aurait de même $\Delta H_i = 3,8 \text{ kOe/\%}$ de Cu^{2+} ($\mu_{\text{Cu}^{2+}} = 1,8 \mu_B$). Les rayons X montrent que les produits formés ne sont pas homogènes et contiennent de l'oxyde de cuivre individualisé surtout pour les fortes teneurs en cuivre. Les spectres Mössbauer montrent un

comportement assez semblable à celui des composés mixtes (Fe, Cr).

— Inhibition de la transition de Morin dès les plus faibles teneurs en cuivre (2ε reste négatif même à basse température).

— Comportement superparamagnétique dû à la présence de particules de tailles petites et de plus en plus largement distribuées quand la teneur en cuivre croît.

— La diminution du champ interne à basse température est bien environ deux fois plus forte que pour les composés au chrome.

Signalons enfin pour terminer que nous avons tenté de préparer de façon analogue des hydroxydes mixtes du type $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{OOH}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Cu}$). La spectrométrie Mössbauer a montré qu'il était pratiquement impossible d'obtenir ces composés qui se trouvent mêlés à une proportion croissante d'oxydes mixtes du type précédent lorsqu'on élève la teneur en cations M^{n+} sauf pour les composés $\text{M} = \text{Cr}$. Pour ceux-ci, on observe au fur et à mesure de la substitution, comme dans le cas des oxydes mixtes correspondants, une décroissance de la taille des microcristaux et un élargissement de cette distribution de taille avec parfois coexistence de goethites différemment substituées.

6. Conclusion. — Des oxydes mixtes préparés, seuls les composés du système $(\text{Fe}_{1-x}\text{Cr}_x)_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ semblent exister sur tout le domaine de compositions, bien que la grande similitude cristallographique des deux oxydes rende difficile une identification de Cr_2O_3 ou Fe_2O_3 non allié dans les produits préparés.

L'eau intervenant dans la formule moléculaire ne modifie pas le réseau interne des oxydes mais se fixe en surface des grains qui, de ce fait, cristallisent finement en formes polygonales.

Même aux plus faibles teneurs en chrome (ou en cuivre) la transition de Morin est inhibée et l'oxyde mixte garde une structure magnétique type Fe_2O_3 pour $T_M < T < T_N$ avec des spins en gros per-

pendiculaires à l'axe [111] de la maille rhomboédrique et un ferromagnétisme résiduel dû à une faible désorientation des sous-réseaux antiferro-

L'augmentation de la teneur en chrome (ou en cuivre), en plus de la diminution attendue du champ interne, entraîne un comportement superparamagnétique de plus en plus marqué. La taille des micro-grains décroît jusqu'à des valeurs de l'ordre de la dizaine d'Ångström et la distribution de ces tailles s'élargit et se complique. On met en effet en évidence deux types de sites moyens pour le fer. L'un d'eux (1) pourrait correspondre à des particules d'oxyde mixte peu substitué ayant des organisations cristallines et magnétiques proches de celles des composés massifs de même composition avec des tailles plus ou moins largement distribuées autour de 100 Å. L'autre (2) reste antiferromagnétique localement mais avec un ordre à plus grande distance correspondant à une dispersion aléatoire de la direction des spins comme pour les verres de spin ou les formes de magnétisme dispersé rencontrées dans certains matériaux amorphes du type $\text{TR}_{1-x}\text{MT}_x$ et pouvant tenir compte d'une plus forte substitution. Il pourrait s'agir d'une sorte de boue d'oxydes mixtes faite de particules plus petites que 30 Å où la proportion d'atomes de surfaces influencées par l'eau adsorbée devient très importante ou tout simplement d'un véritable oxyde mixte amorphe ayant un ordre chimique à courte distance proche de celui du composé cristallisé.

Bibliographie

- [1] NALOVIC, Lj. et JANOT, C., *Revue Phys. Appl.* **14** (1979) 475-480.
- [2] COX, D. E., TAKEI, W. J. et SHIRANE, G., *J. Phys. Chem. Solids* **24** (1963) 405.
- [3] GOODENOUGH, J. B., in *Magnetism and the chemical bond* (Interscience, John Wiley and sons), 244.
- [4] SAMUELSEN, E. J., HUTCHINGS, M. T. et SHIRANE, G., *Physica* **48** (1970), 13; *Solid State Commun.* **7** (1969) 1043.
- [5] SAMUELSEN, E. J. et SHIRANE, G., *Phys. Status Solidi* **42** (1970) 241-256.
- [6] SRIVASTAVA, J. K. et SHARMA, R. P., *Phys. Status Solidi* **35** (1969) 491.
- [7] SRIVASTAVA, J. K. et PRASAD, K. G., *Phys. Status Solidi (B)* **54** (1972) 755.
- [8] BIRCHALL, T. et REID, A. F., *J. Solid State Chem.* **13** (1975) 351.
- [9] VAN DER WOUDE, F., *Phys. Status Solidi* **17** (1966), 417.
- [10] TAKADA, T., YAMAMOTO, N., SHINJO, T., KIYAMA, M. et BANDO, Y., *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* **43** (1965) 406.
- [11] COEY, J. M. D. et READMAN, P. W., *Earth Planet. Sci. Lett.* **21** (1973) 45.
- [12] KRUPYANSKY, Yu. F. et SYZDALYEV, I. Pl., (Academic Nauk. S.S.S.R.) *Zhur. Experiment : Teoretik fiziki* **65** (1973) 1715.
- [13] WILLIAMS, J. M., DANSON, D. P. et JANOT, C., *Phys. Med. Biol.* **23** (1978) 835-851.
- [14] JACOBS, I. S., BEYERLEIN, R. A., FONER, S. et REMEIK, J. P., *Int. J. Magn.* **1** (1971) 193-208.
- [15] BEAN, C. P., *J. Appl. Phys.* **26** (1955) 1381.
- [16] BEAN, C. P. et LIVINGSTON, J. D., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 120.
- [17] JANOT, C., GIBERT, H. et POIRSON, G., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci.* **270** (1970) 41.