

Interactions Magnetiques dans quelques Ferrites Oxyfluores a Structure Spinelle de Formule $Zn_xMFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ ($M = Fe, Co, Ni$)

Par J. CLAVERIE, J. PORTIER et P. HAGENMULLER

Avec 8 Figures

Inhaltsübersicht. Während in dem Spinell $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_{4-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0,50$) die ferromagnetische Anordnung der Momente der Kationen des Untergitters B bei einer Substitution von Fe^{3+} durch Zn^{2+} nicht verändert wird, bedingt diese Substitution für die Kationen B in den Spinellen $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]O_{4-x}F_x$ und $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_{4-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0,80$) eine magnetische Struktur vom Typ „spin canting“. Dieser Unterschied im magnetischen Verhalten der drei Spinell-Vertreter kann auf der Grundlage der Theorie der Austauschwechselwirkungen erklärt werden.

Magnetic interactions in some oxyfluoroferrites of spinel structure with the formula $Zn_xMFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ ($M = Fe, Co, Ni$)

Abstract. Whereas the ferromagnetic spin arrangement of the B-cations is not modified by the $Zn^{2+}-Fe^{3+}$ substitution in the $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Fe^{2+}Fe^{3+}]O_{4-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0,50$) spinel, this same substitution leads to a spin canting in the $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Co^{2+}Fe^{3+}]O_{4-x}F_x$ and $Zn_x^{2+}Fe_{1-x}^{3+}[Ni^{2+}Fe^{3+}]O_{4-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0,80$) spinels. The difference in the magnetic behaviors with regard to the AB and BB interactions can be explained on the basis of the magnetic exchange theory.

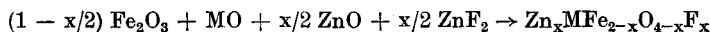
La complexité des problèmes de liaison chimique rend souvent malaisée l'interprétation théorique des propriétés des matériaux. Chimistes et physiciens peuvent être amenés à utiliser des méthodes empiriques, dont la plus courante consiste à effectuer des substitutions par des éléments voisins et à étudier l'évolution des propriétés qui en résulte. Ce procédé a été largement utilisé pour l'étude des oxydes, les substitutions portant généralement sur le réseau cationique.

Les substitutions anioniques, plus difficiles à mettre en oeuvre chimiquement, sont plus rares malgré la souplesse de composition qu'elles confèrent et bien qu'elles permettent de préciser le rôle du réseau anionique dans les interactions électroniques. Ce travail qui est relatif à quelques ferrites oxyfluorés à structure spinelle, fait partie d'une étude systématique entreprise au laboratoire sur les composés à anions mixtes.

Quelques tentatives de substitution oxygène-fluor ont été effectuées successivement sur des spinelles par FREI et SCHIEBER¹⁾, ROBBINS, LERNER et BANKS²⁾, OKAZAKI, HIROTA et NEICHI³⁾, CHAMBERLAND⁴⁾. Leurs résultats n'étant que fragmentaires et n'aborbant pas les problèmes de liaison chimique ni d'interactions magnétiques, nous avons entrepris la substitution systématique de l'oxygène par le fluor dans la magnétite Fe_3O_4 , le ferrite de cobalt CoFe_2O_4 et le ferrite de nickel NiFe_2O_4 , qui sont des spinelles inverses⁵⁾⁶⁾⁷⁾⁸⁾. La substitution entraînait une diminution de la charge anionique, que nous avons compensée par le remplacement d'une quantité équivalente de fer trivalent par le zinc dont on connaît la tendance à se placer dans le sous-réseau A. Nous avons ainsi été conduits à étudier les phases $\text{Zn}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}$ $[\text{M}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ dans lesquelles le sous réseau B n'était pratiquement pas modifié, quelle qu'était la valeur de x .

Méthode de Preparation

Les ferrites oxyfluorés s'obtiennent par synthèse directe à partir d'un mélange d'oxydes et de fluorure selon le schéma réactionnel suivant :



Le mélange de quantités stoechiométriques des quatre constituants initiaux est intimement broyé au mortier d'agate. La poudre ainsi obtenue est placée à l'intérieur d'un tube de platine, puis soigneusement dégazée à 200°C sous un vide de 10^{-3} torr pendant trois heures afin d'éviter une éventuelle hydrolyse du fluorure. Le tube est scellé sous argon, puis porté à 1100°C pendant quinze heures; il subit alors une trempe à l'air. Après un nouveau broyage, le mélange réactionnel est recuit à 1000°C pendant quinze heures dans un tube de platine, puis refroidi de 100°C par heure jusqu'à 600°C où après un long recuit les produits subissent une trempe à l'air. L'analyse radiocristallographique permet de vérifier si la réaction a été totale. Dans la négative, nous procédons à un deuxième traitement thermique analogue au premier.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence dans chacun des systèmes étudiés une phase unique de structure spinelle. La limite supérieure de composition correspond à $x = 0.50$ pour $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$, à $x = 0.80$ pour les deux autres séries.

¹⁾ E. FREI et M. SCHIEBER, Brevet U.S. 207 021, 1962.

²⁾ M. ROBBINS, S. LERNER et E. BANKS, J. Physics Chem. Solids **24**, 759 (1963).

³⁾ C. OKAZAKI, E. HIROTA et Y. NEICHI, J. physic. Soc. Japan **21**, 199 (1966).

⁴⁾ L. CHAMBERLAND, Brevet U.S. 396355, 1966.

⁵⁾ J. PORTIER, J. CLAVERIE, H. DEXPERT, R. OLAZCUAGA et P. HAGENMULLER, C.R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **270**, 2142 (1970).

⁶⁾ J. CLAVERIE, H. DEXPERT, J. PORTIER, R. PAUTHENET et P. HAGENMULLER, Mater. Res. Bull. **6**, 11 (1971).

⁷⁾ A. CASALOT, J. CLAVERIE, P. HAGENMULLER, J. Physics Chem. Solids, en cours de parution.

⁸⁾ J. CLAVERIE, J. PORTIER, R. PAUTHENET, J. solid State chem. **5**, 207 (1972).

Etude Magnétique

Le moment magnétique a été déterminé entre 20 et 300 K dans un champ magnétique variant de 0 à 26 koe pour diverses valeurs de x .

Nous avons porté à la Figure 1 la variation de l'aimantation à saturation absolue avec le taux de fluor pour la phase $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_{4-x}\text{F}_x$. Si l'on attribue aux ions Fe^{3+} et Fe^{2+} à spins élevés des moments à saturation respectifs de 5 et de $4\mu_B$, nous constatons que le remplacement des ions Fe^{3+} par les ions Zn^{2+} s'effectue en site A ($\sigma = (5 + 5x)\mu_B$). Le léger écart de la droite expérimentale avec la droite théorique pourrait s'expliquer toutefois par la migration vers les sites B de 5% environ des ions Zn^{2+} dont la présence serait compensée par autant d'ions Fe^{3+} en sites A.

La Figure 2 montre que l'évolution est analogue pour les faibles valeurs de x au sein des deux ferrites $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{CoFe}]\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ et $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{NiFe}]\text{O}_{4-x}\text{F}_x$, pour lesquels nous avons attribué aux ions Co^{2+} et Ni^{2+} les moments à 0 K de 3,6 et de $2,2\mu_B$ qui sont les leurs dans les ferrites de cobalt et de nickel.

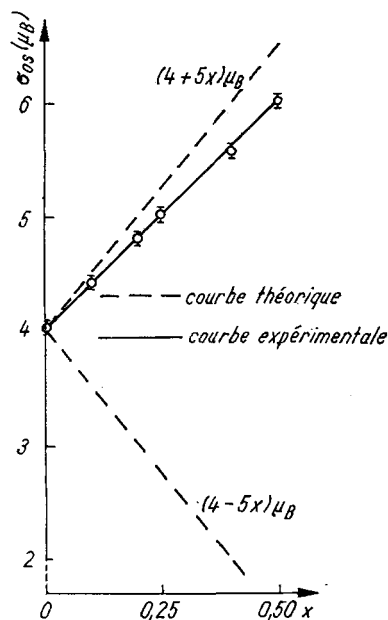


Fig. 1

Fig. 1. Variation de l'aimantation à saturation absolue avec la composition des phases $\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_{4-x}\text{F}_x$

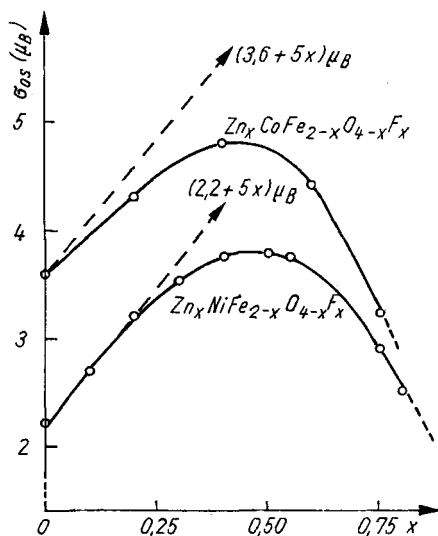


Fig. 2

Fig. 2. Variation de l'aimantation à saturation absolue des phases $\text{Zn}_x\text{CoFe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$ et $\text{Zn}_x\text{NiFe}_{2-x}\text{O}_{4-x}\text{F}_x$

La théorie du ferrimagnétisme de NEEL permet de proposer une interprétation pour ces deux courbes. Pour $0 \leq x \leq 0,20$, la loi de variation est sensiblement la loi théorique. Mais pour $0,20 \leq x \leq 0,80$ une compétition s'établit entre les interactions AB affaiblies par la substitution du zinc au fer en site A et les interactions BB. Les interactions AB restent prépondérantes jusqu'à 0,50 environ, au-delà les interactions BB l'emportent, puisque l'aimantation résultante diminue. La présence dans le sous-réseau A d'une quantité importante de zinc affaiblissant les interactions AB, entraîne l'apparition d'une structure magnétique à spins inclinés : aux alignements à spins parallèles imposés au sous-réseau B de CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 par le couplage avec le sous-réseau A tendent à se substituer des couplages BB antiferromagnétiques.

Nous nous proposons de donner ici une interprétation de nos résultats basée sur les phénomènes de superéchange et faisant appel à la théorie d'ANDERSON développée par KANAMORI et GOODENOUGH qui ont étudié les couplages magnétiques qui se forment entre les orbitales d des cations par l'intermédiaire des orbitales p de l'anion⁹⁾¹⁰⁾.

Selon ANDERSON les couplages AB sont prépondérants par rapport aux couplages BB, l'angle BOA étant proche de 180° ; il assure en principe le maximum de recouvrement des orbitales cationiques et anioniques¹¹⁾.

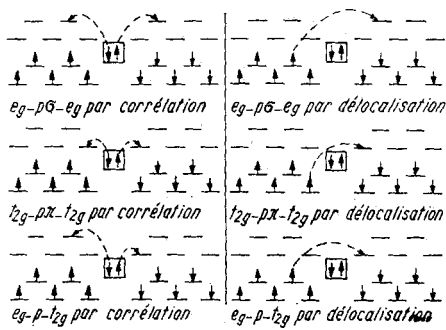


Fig. 3. Couplages AB entre ions Fe^{3+} et Fe^{3+}

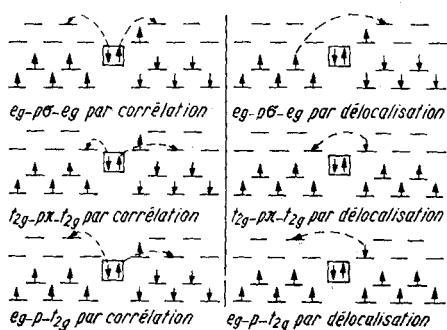


Fig. 4. Couplages AB entre ions Fe^{3+} et Fe^{2+}

Les couplages AB par superéchange sont antiferromagnétiques lorsque les niveaux d sont à moitié remplis ou plus qu'à moitié remplis, ce qui est le cas lorsque les sites A et B sont occupés par les ions Fe^{3+} (d^5), Fe^{2+} (d^6), Co^{2+} (d^7), Ni^{2+} (d^8)¹¹⁾. Ce résultat peut être expliqué dans le cadre de la théorie des interactions d'échange pour Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 et NiFe_2O_4 par les

⁹⁾ J. KANAMORI, J. Physics Chem. Solids **10**, 87 (1959).

¹⁰⁾ J. B. GOODENOUGH, Magnetism and the chemical bond, Interscience, 1963.

¹¹⁾ A. HERPIN, Théorie du Magnétisme p. 443, Presses universitaires de France, 1968.

couplages $e_g - p\sigma - e_g$, $t_{2g} - p\pi - t_{2g}$ et $e_g - p - t_{2g}$ par corrélation ou par délocalisation pour les ions $Fe^{3+}-Fe^{3+}$ (Fig. 3). Pour les ions $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ dans Fe_3O_4 , $Fe^{3+}-Co^{2+}$ dans $CoFe_2O_4$ le couplage antiferromagnétique résulte des interactions $e_g - p\sigma - e_g$ par corrélation ou délocalisation, $t_{2g} - p\pi - t_{2g}$ ou $e_g - p - t_{2g}$ par corrélation; ce couplage est affaibli cependant par les interactions $t_{2g} - p\pi - t_{2g}$ et $e_g - p - t_{2g}$ par délocalisation qui tendent à entraîner un alignement ferromagnétique (Fig. 4 et 5). Les couplages sont antiferromagnétiques pour les mêmes raisons pour les ions Fe^{3+} et Ni^{2+} dans $NiFe_2O_4$, avec une réserve toutefois pour $t_{2g} - p\pi - t_{2g}$ par corrélation qui est impossible puisque l'orbitale t_{2g} du nickel est saturée (Fig. 6). Les interactions de double corrélation $p\pi$ et $p\sigma$ qui tendent à aligner parallèlement les spins des cations, mais qui sont généralement faibles, sont négligeables à côté des précédentes.

Le sous-réseau B d'un spinelle est constitué d'octaèdres liés par leurs arêtes. Les couplages magnétiques résultent essentiellement soit d'interactions directes par recouvrement des orbitales t_{2g} soit d'interactions de superéchange à 90° .

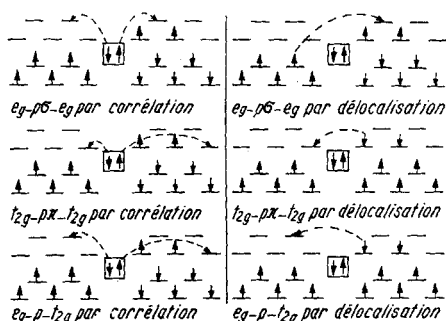


Fig. 5. Couplages AB entre ions Fe^{3+} et Co^{2+}

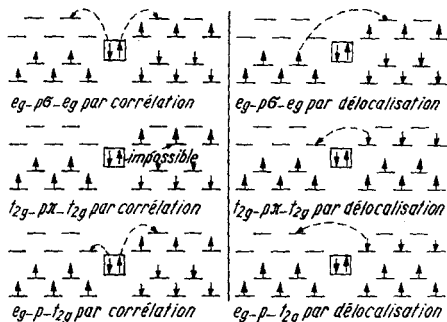


Fig. 6. Couplages AB entre ions Fe^{3+} et Ni^{2+}

Dans le cas de Fe_3O_4 les interactions directes $Fe^{3+}-Fe^{2+}$ sont relativement fortes, les distances cation-cation étant très proches de celles que GOODENOUGH considère comme minimales pour une conductivité par bandes. Elles devraient conduire à un ferromagnétisme par double échange¹²⁾¹³⁾. Les interactions de délocalisation $e_g - p - t_{2g}$ et de corrélation $e_g - p\sigma - p\sigma - e_g$, quoique généralement assez faibles, vont dans le même sens. Mais elles sont concurrencées cependant par les interactions $e_g - p - t_{2g}$ par corrélation qui ont tendance à être antiferromagnétiques et dans une moindre

¹²⁾ A. FAIRWEATHER, F. F. ROBERTS et A. J. E. WELCH, Ferrites, Rep. Progr. Physics 15, 142 (1952).

¹³⁾ C. ZENER, Physic. Rev. 82, 403 (1951).

mesure $e_g - p\sigma - e_g$, très affaiblies parce que proches de 90° (Fig. 7). Il est difficile à priori de prévoir lesquelles de ces interactions sont prédominantes, autrement dit si l'arrangement BB est ferromagnétique uniquement parce que les orientations parallèles des moments sont imposées par les couplages AB ou parce que les couplages BB y contribuent eux-mêmes. La valeur approchée proposée par NEEL pour le coefficient de champ moléculaire $W\beta$, proche de zéro, ne permet pas de trancher ce problème¹⁴). Un argument est apporté toutefois par la conductivité électrique; la magnétite et les phases oxyfluorées qui en dérivent possèdent une conductivité relativement importante (de l'ordre de $7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ à 25°C) qui est liée aux sauts électroniques entre les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} du sous-réseau B comme l'atteste l'existence d'un spectre MOSSBAUER unique pour les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} en sites B¹⁵). Ce phénomène de hopping, dont nous avons montré récemment qu'il était indépendant du réseau cationique, tend évidemment à favoriser le double échange ferromagnétique au sein des phases oxyfluorées dérivées de Fe_3O_4 7).

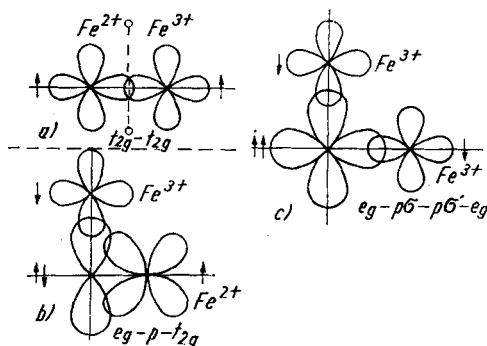


Fig. 7

Fig. 7. Interactions BB au sein de Fe_3O_4

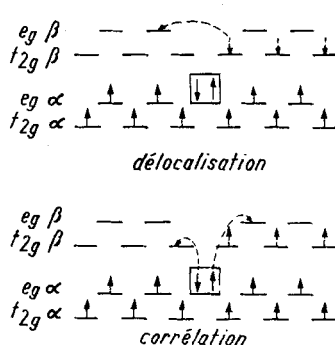


Fig. 8

Fig. 8. Interactions indirectes $e_g - p - t_{2g}$ pour les ions $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}(t_{2g}^4 e_g^2)$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}(t_{2g}^5 e_g^2)$, $\text{Fe}^{3+} - \text{Ni}^{2+}(t_{2g}^6 e_g^2)$ dans le sous-réseau B

La même tendance au ferromagnétisme se retrouve dans les couplages directs $\text{Fe}^{3+} - \text{Co}^{2+}$ et $\text{Fe}^{3+} - \text{Ni}^{2+}$ du sous-réseau B des phases dérivées de CoFe_2O_4 et de NiFe_2O_4 . Mais ces couplages sont atténués par une moindre extension des orbitales t_{2g} du cobalt et du nickel. D'autre part les interactions de délocalisation $e_g - p - t_{2g}$ qui devraient également être ferromagnétiques, s'affaiblissent au fur et à mesure qu'augmente le nombre de spins β

¹⁴) L. NEEL, Ann. Physique **3**, 137 (1948).

¹⁵) G. A. SAWATZKY, J. M. D. COEY et A. H. MORRISH, J. appl. Physics, **40**, 1402 (1969).

¹⁶) W. KUNDIG et R. S. HARGROVE, Solid State Commun. **7**, 223 (1969).

présents en t_{2g} en raison de la règle de HUND, c'est à dire quand on passe de Fe^{2+} à Co^{2+} puis à Ni^{2+} (Fig. 8). Au contraire les interactions de corrélation $e_g - p - t_{2g}$, qui sont antiferromagnétiques, seront de plus en plus favorisées par la règle de HUND. On peut donc prévoir que, si le sous-réseau A s'affaiblit suffisamment dans les spinelles $Zn_xCoFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ et $Zn_xNiFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ par dilution des ions Fe^{3+} les couplages BB auront tendance à devenir antiferromagnétiques, l'alignement ferromagnétique antérieur ne résultant que d'interactions AB particulièrement fortes.

Dans les phases oxyfluorées étudiées les interactions magnétiques varient donc avec la nature et la composition des sous-réseaux cationiques. Dans $Zn_xFe_{3-x}O_{4-x}F_x$ les interactions AB sont prédominantes sur les interactions BB et à fortiori AA, quel que soit le taux de substitution. Le comportement magnétique des phases $Zn_xCoFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ et $Zn_xNiFe_{2-x}O_{4-x}F_x$ en diffère sensiblement: l'affaiblissement des moments des sites A par dilution des ions Fe^{3+} entraîne l'apparition d'interactions BB négatives et de structures à spins inclinés.

Conclusion

La théorie des interactions d'échange permet ainsi de donner une explication satisfaisante au mécanisme des couplages magnétiques au sein des spinelles étudiés et de justifier la différence de comportement entre les phases dérivant de la magnétite dans lesquelles les spins des ions du sous-réseau B gardent un alignement ferromagnétique et celles dérivées des ferrites de cobalt et de nickel dans lesquelles les interactions BB ont tendance à devenir antiferromagnétiques avec apparition d'une structure à spins inclinés.

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

Talence (France), Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Mai 1972.

Anschr. d. Verf.: Dr. J. CLAVERIE, Dr. J. PORTIER u. Prof. Dr. P. HAGENMÜLLER,
351 cours de la Libération,
33-Talence (Frankreich)