

THESE

Présentée par

Ahmed BEKKA

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de

l'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE, TECHNOLOGIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

Sujet

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE
DE NOUVEAUX FERRITES DE TYPE Bⁿ
 $[A_y B^{n+(1-y)/m}]_{1+x} Zn_x Fe_{11-x} O_{17}$ ($x \sim 0,9$)
avec A, B = Li, Na, K, Ag, Ca, Sr, Ba, Pb

Thèse soutenue le 18 décembre 1986

Jury

Président : M. Marezio

Membres : J. P. Boilot

J. C. Joubert

J. M. Moreau

M. Schlenker

H. Vincent



Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Cristallographie du Centre National de la Recherche Scientifique de Grenoble.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur M. Marezio, Directeur Scientifique, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Monsieur H. Vincent, Maître de Conférence à l'Institut National Polytechnique de Grenoble m'a confié et a dirigé ce sujet, je le remercie profondément de sa disponibilité, de ses encouragements et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je tiens à remercier Monsieur J.C. Joubert, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble qui, durant tout ce travail, m'a fait bénéficier de son expérience et de ses conseils.

*Monsieur le Professeur J.P. Boilot,
Monsieur le Professeur J.M. Moreau,
Monsieur le Professeur M. Schlenker*

ont bien voulu examiner ce travail en participant à ce jury. Je suis très sensible à l'honneur qu'ils me font et je les en remercie vivement.

Je tiens particulièrement à remercier Monsieur M. Anne pour les conseils, les encouragements et les nombreuses discussions très enrichissantes qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

De même, je remercie vivement Messieurs G. Fillion et M. Maeder du Laboratoire de Magnétisme qui ont mis à ma disposition leur appareillage et prodigué leurs conseils.

Je garde une reconnaissance particulière à :

- Messieurs J. Marcus et R. Buder du Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Solides pour leurs aides, conseils et disponibilités lors des mesures magnétostatiques,

- Monsieur J.C. Picoche du Service National des Champs Intenses pour son assistance technique efficace,

- Monsieur G. Delabouglisse, de l'Institut National Polytechnique de Grenoble que j'ai sollicité de nombreuses fois pour les mesures électriques,

- Monsieur J. Gonzalez-Calbet de la Faculté de Chimie de l'Université de Madrid qui m'a initié aux subtilités de la microscopie électronique à transmission,

- Messieurs R. Molins, J. Garden et J.C. Rouveyre du Laboratoire d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble pour l'aide qu'ils m'ont apportée lors de la caractérisation des échantillons par microscopie à balayage et par microsonde de Castaing.

Je tiens à remercier Monsieur X. Obradors de l'Université de Barcelone qui, de part son expérience, m'a aidé à mieux comprendre les propriétés magnétiques des ferrites hexagonaux.

Je ne voudrais pas oublier tous les techniciens et chercheurs du Laboratoire de Cristallographie qui ont été pour beaucoup dans la réalisation de ce travail, je pense en particulier à Messieurs R. Argoud, M. Perroux et L. Blond.

Que tous mes amis et collègues qui ont rendu mon séjour en France agréable et qui m'ont permis de mener dans de bonnes conditions ce travail soient vivement remerciés : M. Kadri, S. Hamdoune, D. Le Roux, S. Zemni, M. Lahoubi, C. Chaillout, S. Nicolopoulos, A. Haouzi, O. Abdelkader, etc...

C'est grâce à la patience, à la rapidité et à la compétence de Madame P. Poirier que la frappe de ce mémoire a été réalisée ; Madame J. Trévisson et Monsieur B. Pichand en ont assuré avec soin la reproduction. Je les en remercie vivement.

TABLE DES MATIERES

| | Pages |
|--|-------|
| INTRODUCTION | 1 |
| CHAPITRE I | |
| LES FERRITES HEXAGONAUX | 4 |
| I - INTRODUCTION | 5 |
| II - EMPILEMENTS COMPACTS ET BLOCS STRUCTURAUX | 6 |
| II-1-Les empilements compacts dans les alumines ou ferrites hexagonaux | 6 |
| II-2-Les blocs structuraux | 6 |
| II-2-1-Le bloc structural <i>S</i> | 7 |
| II-2-2-Le bloc structural <i>R</i> | 8 |
| II-2-3-Le bloc <i>T</i> | 9 |
| III - DESCRIPTION DES STRUCTURES | 10 |
| III-1-Le ferrite <i>M</i> | 10 |
| III-2-Le ferrite β | 13 |
| III-3-Le ferrite β'' | 16 |
| III-4-Le ferrite <i>W</i> | 19 |
| IV - PROPRIETES MAGNETIQUES | 22 |
| IV-1-Le modèle de structures colinéaires de Gorter | 22 |
| IV-2-Les structures non colinéaires | 25 |
| IV-3-L'anisotropie magnétocristalline | 26 |
| REFERENCES | 28 |

| | Pages |
|---|-----------|
| CHAPITRE II | |
| APPAREILLAGES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES | 35 |
| | |
| I - LE MAGNETOMETRE A ECHANTILLON VIBRANT DE FONER | 36 |
| - Principe de fonctionnement du magnétomètre | 36 |
| II - LA BALANCE MAGNETIQUE A PENDULE DE FARADAY | 39 |
| - Description | 39 |
| - Principe de fonctionnement | 39 |
| III - LE S.Q.U.I.D. | 41 |
| - Principe de fonctionnement | 41 |
| IV - APPAREILLAGE A CHAMP MAGNETIQUE INTENSE | 44 |
| - Description de l'installation | 44 |
| - Principe de mesure | 46 |
| V - LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION | 46 |
| - Description de l'appareillage | 47 |
| - Principe de fonctionnement | 50 |
| VI - LA MICROSONDE ELECTRONIQUE | 56 |
| - Principe de la méthode et description du dispositif | 56 |
| - Méthode de correction | 59 |
| VII - LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE A 4 CERCLES | 60 |
| - Description et principe de mesure | 61 |
| VIII - L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE | 63 |
| - Principe de l'analyse | 63 |
| IX - MESURE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE PAR LA METHODE DES IMPEDANCES COMPLEXES | 65 |
| - Description de la cellule de mesure | 66 |
| - Principe de mesure | 66 |
| REFERENCES | 70 |

| | Pages |
|---|-------|
| CHAPITRE III | |
| PREPARATION ET CARACTERISATION DES FERRITES β'' DE POTASSIUM-SODIUM | 73 |
| I - PREPARATION DES ECHANTILLONS | 74 |
| I-1-Introduction | 74 |
| II - PREPARATION DES FERRITES β'' | 76 |
| II-1-Poudres | 76 |
| II-1-1-Synthèse | 76 |
| II-1-2-Diagramme de poudres | 79 |
| II-2-Monocristaux | 82 |
| II-2-1-Synthèse | 82 |
| II-2-2-Diagramme de poudres | 84 |
| II-2-3-Paramètres de maille | 86 |
| II-2-4-Etude par microscopie électronique à transmission | 87 |
| II-2-5-Analyse chimique | 94 |
| III - A.T.D. | 95 |
| IV - MESURES DE CONDUCTIVITE | 95 |
| IV-1-Monocristal | 96 |
| IV-2-Mesures sur poudre | 96 |
| CONCLUSION | 100 |
| REFERENCES | 101 |

| | Pages |
|---|------------|
| CHAPITRE IV | |
| Première partie | 106 |
| ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE | 106 |
| I - INTRODUCTION | 107 |
| II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE | 107 |
| - <i>Etude par analyse de Fourier</i> | 114 |
| - <i>Calcul des forces de liaison de Pauling</i> | 122 |
| CONCLUSION | 126 |
| Deuxième partie | 127 |
| ETUDE MAGNETIQUE | 127 |
| I - INTRODUCTION | 128 |
| II - MESURES MAGNETIQUES | 128 |
| II-1-Mesures au SQUID et à la balance magnétique | 128 |
| II-1-1-Cristaux magnétiques à l'ambiante | 128 |
| II-1-2-Cristaux non magnétiques à l'ambiante | 130 |
| II-2-Mesures magnétiques sous champs intenses | 133 |
| II-2-1-Mesures magnétostatiques | 133 |
| II-2-2-Etude de l'anisotropie magnétique | 136 |
| DISCUSSION | 143 |
| α) Structure colinéaire dans le plan ; cristal parfaitement ordonné | 144 |
| β) Structure colinéaire dans le plan ; cristal désordonné | 146 |
| γ) Structure non colinéaire dans le plan | 147 |
| CONCLUSION | 149 |
| REFERENCES | 151 |

| | Pages |
|--|------------|
| CHAPITRE V | |
| ECHANGES IONIQUES | 153 |
| | |
| I - INTRODUCTION | 154 |
| II - EXPERIENCE | 155 |
| III - CARACTERISATION | 157 |
| III-1-Microanalyse | 157 |
| <i>III-1-1-Echange au baryum</i> | 158 |
| <i>III-1-2-Echange au strontium</i> | 160 |
| <i>III-1-3-Echange au plomb</i> | 160 |
| <i>III-1-4-Echange au potassium</i> | 160 |
| <i>III-1-5-Echange à l'argent</i> | 163 |
| <i>III-1-6-Echange au calcium</i> | 163 |
| <i>III-1-7-Echange au baryum + potassium</i> | 163 |
| III-2-Rayons X | 165 |
| <i>III-2-1-Echange au baryum</i> | 166 |
| <i>III-2-2-Echange au strontium</i> | 169 |
| <i>III-2-3-Echange au plomb</i> | 169 |
| <i>III-2-4-Echange au lithium</i> | 171 |
| III-3-Etude au microscope électronique | 172 |
| <i>III-3-1-Echange au baryum</i> | 172 |
| a) Cristaux β''/Ba avant recuit | 172 |
| b) Cristaux β''/Ba après recuit | 175 |
| <i>III-3-2-Echange au lithium</i> | 177 |
| <i>III-3-3-Echange au plomb</i> | 178 |
| IV - CONCLUSION | 180 |
| REFERENCES | 181 |

| | Pages |
|--|-------|
| CHAPITRE VI | |
| ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE DU COMPOSE ECHANGE AU BARYUM : $BaFe_{11,8}Zn_{0,2}O_{19}$ | 184 |
| INTRODUCTION | 185 |
| Première partie | 187 |
| ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE | 187 |
| I - MESURE D'INTENSITE AU DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE | 187 |
| II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE | 187 |
| III - INTERPRETATION ET DISCUSSION | 188 |
| Deuxième partie | 198 |
| ETUDE MAGNETIQUE | 198 |
| I - FERRITE ECHANGE AU BARYUM, NON RECUIT | 199 |
| I-1-Mesures magnétostatiques | 199 |
| I-2-Température de Curie | 201 |
| II - FERRITE β'' ECHANGE AU BARYUM, RECUIT | 202 |
| II-1-Température de Curie | 202 |
| II-2-Mesures magnétostatiques | 205 |
| II-3-Anisotropie magnétique | 209 |
| DISCUSSION | 210 |
| CONCLUSION | 214 |
| REFERENCES | 216 |
| CONCLUSION | 220 |

INTRODUCTION

Depuis la fin des années 50, l'intérêt porté aux ferrites hexagonaux, commercialisés sous le nom de "FERROXDURS", ne cesse de croître en raison de leurs nombreuses et diverses applications technologiques. Ils présentent en effet d'intéressantes propriétés magnétiques (aimantation, anisotropie et température d'ordre élevées) et électriques (forte résistivité électrique).

Parmi les applications les plus importantes, nous pouvons citer leur utilisation comme aimants permanents, mémoires magnétiques et "résonateurs" dans les dispositifs à hyperfréquence.

La production mondiale des "FERROXDURS" est considérable. Elle était de 80 000 tonnes en 1976, elle est passé à 100 000 tonnes en 1980. Actuellement, chaque foyer dispose environ de 3 kg d'aimants essentiellement dérivés de l'hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Les alumines de sodium ou de potassium de type β et β'' sont des composés solides présentant une conductivité ionique très élevée, parmi les plus élevées connues à ce jour.

Il nous a paru intéressant de préparer et d'étudier des composés pouvant présenter en même temps ces deux types de propriétés.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude de l'hexaferrite mixte de potassium et sodium stabilisé au zinc de structure β'' , ainsi qu'aux composés dérivés obtenus par échange ionique en bain de sel fondu.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous présentons les caractéristiques structurales de quelques ferrites hexagonaux.

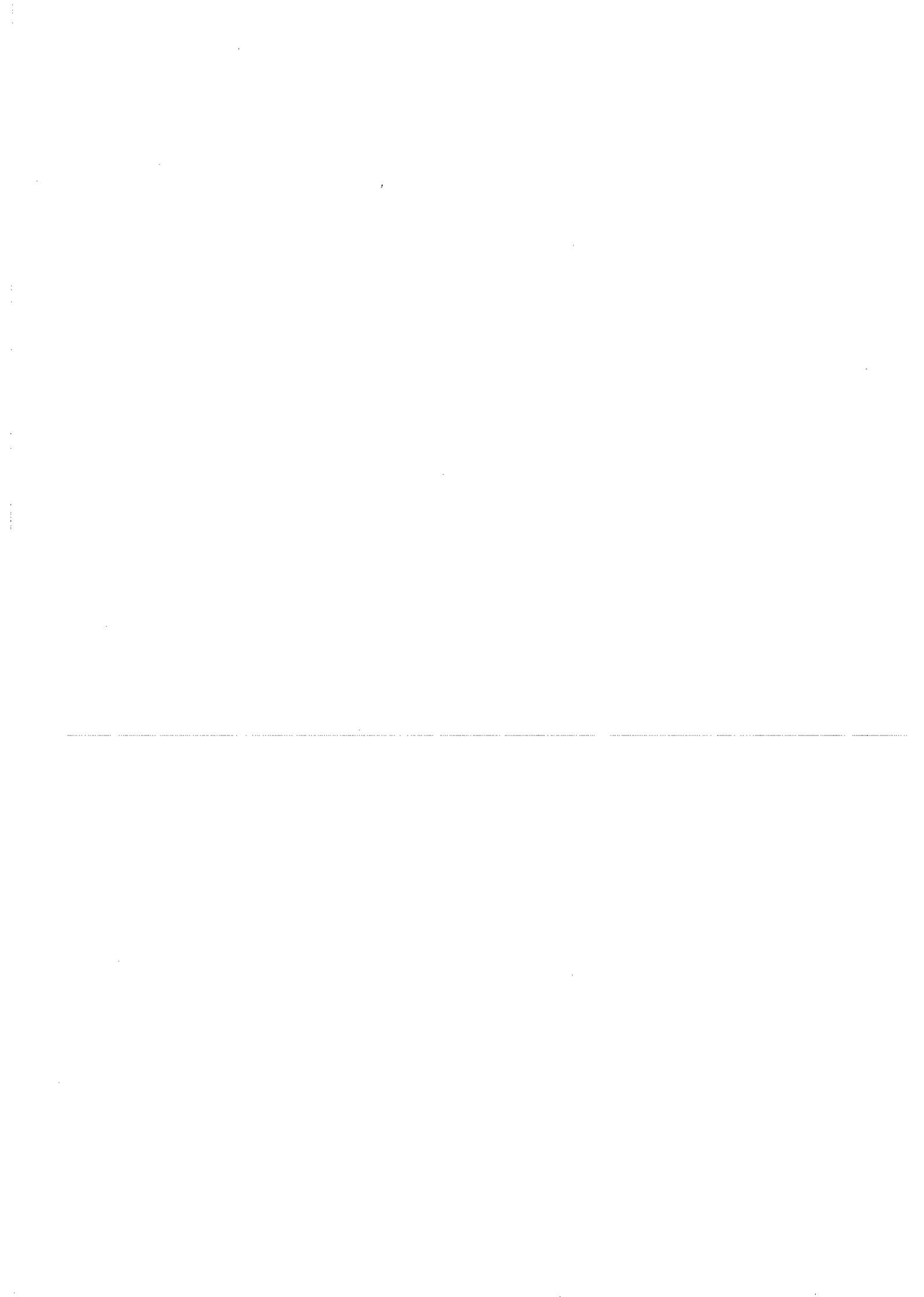
Le deuxième chapitre est consacré à la description des différents appareils et dispositifs expérimentaux que nous avons été amenés à utiliser.

La préparation et la caractérisation des échantillons polycristallins et monocristallins relatives à ce composé font l'objet du troisième chapitre. Dans ce dernier, nous rapportons également les résultats d'une étude des propriétés électriques de ce ferrite, faite sur monocristal et sur poudre.

Le quatrième chapitre comporte deux parties. La première est consacrée à la détermination aux rayons X de la structure cristallographique du ferrite β'' de potassium et sodium obtenu, et la deuxième, à son étude magnétique.

A partir d'échanges ioniques effectués sur des monocristaux de ferrite $\beta''_{Na,K}$ plongés dans des bains de sels fondus, nous avons essayé d'obtenir d'autres phases nouvelles possédant des propriétés magnétiques encore plus intéressantes. Cette étude fait l'objet du cinquième chapitre.

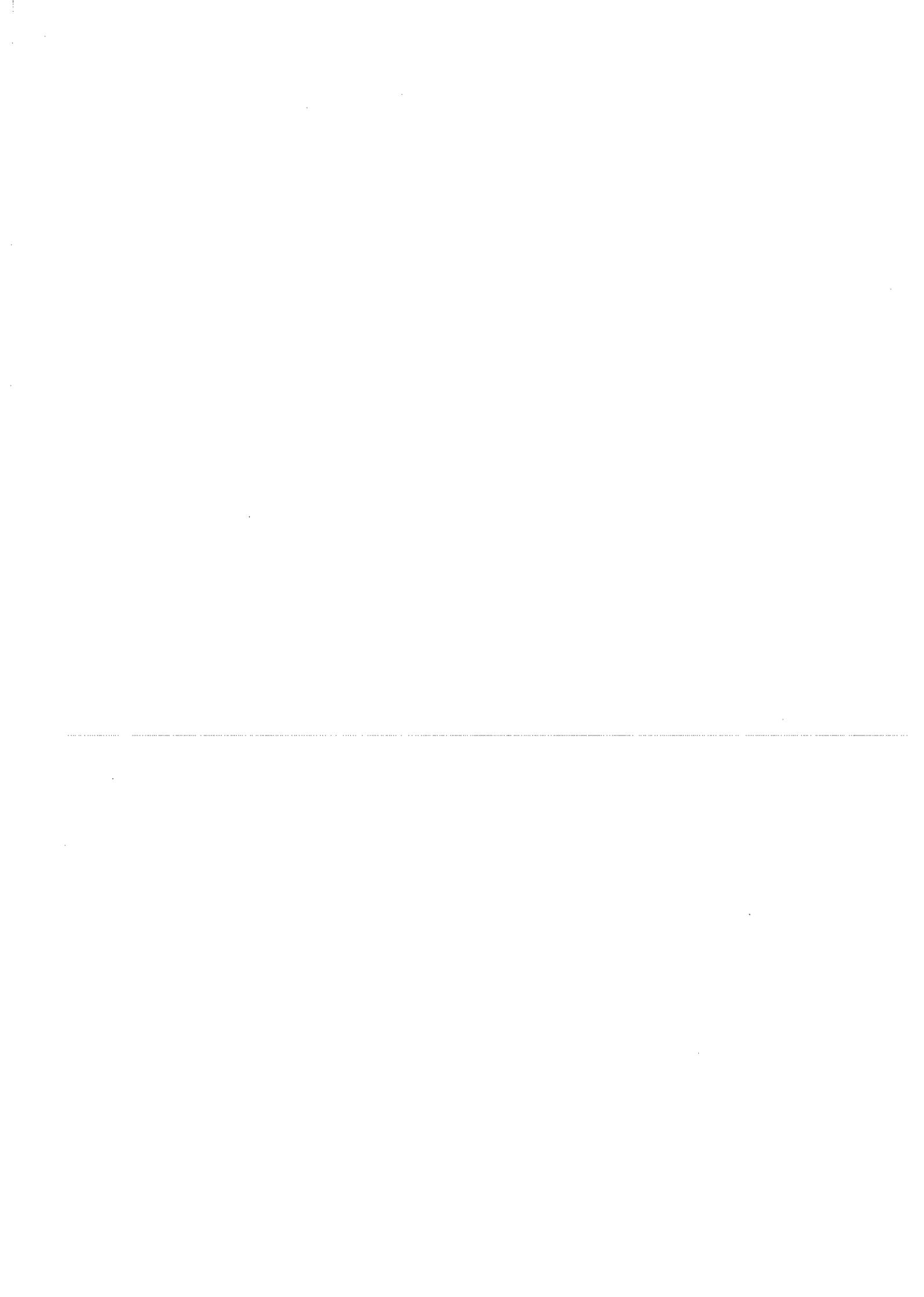
Enfin, le chapitre VI est constitué de deux parties concernant respectivement l'étude cristallographique et magnétique de l'un des composés obtenu par échange dans un sel fondu de baryum et dont la composition chimique est $BaO.5,9Fe_2O_3.0,2ZnO$.



CHAPITRE I

LES FERRITES HEXAGONAUX

- Empilements compacts et blocs structuraux
- Description des structures
- Propriétés magnétiques



I - INTRODUCTION

L'oxyde d'aluminium Al_2O_3 ou l'oxyde de fer Fe_2O_3 mis en présence, à haute température, d'oxydes alcalins ou alcalino-terreux, principalement dans certaines proportions, donne naissance à plusieurs familles de composés de symétrie hexagonale.

Les ferrites hexagonaux possèdent des propriétés magnétiques particulièrement intéressantes. Ces composés ont de nombreuses applications technologiques ; on les utilise dans :

- les dispositifs à hyperfréquences (9 à 100 GHz) tels que : isolateurs, déphaseurs,
- les dispositifs à aimants permanents tels que : dynamos, alternateurs, moteurs, haut-parleurs, accouplements magnétiques, etc...
- les dispositifs à mémoire magnétique dont l'exemple d'application le plus courant est la machine à calculer,
- le domaine des basses fréquences.

Les ferrites à haute perméabilité trouvent également leur application dans la réalisation des transformateurs ou des inducteurs.

Nous n'avons cité que les principales applications des ferrites, mais il en existe bien d'autres comme celles basées sur les propriétés non linéaires des ferrites, doubleurs de fréquences et générateurs d'harmoniques, dispositifs fonctionnant aux très hautes puissances, etc...

Malgré le grand nombre de travaux effectués dans ce domaine, les ferrites constituent encore un vaste domaine d'étude.

II - EMPILEMENTS COMPACTS ET BLOCS STRUCTURAUX

II-1-Les empilements compacts dans les alumines ou ferrites hexagonaux

La structure cristalline des alumines ou ferrites hexagonaux résulte d'un empilement compact de couches d'anions oxygène. Certains de ces anions sont substitués par des cations lourds de taille voisine.

Dans le cas des ferrites hexagonaux, les cations de grosse taille formant des empilements compacts avec l'oxygène ont des rayons ioniques compris entre 1,16 Å (Na⁺) et 1,42 Å (Ba²⁺). D'autres cations métalliques, divalents ou trivalents, se localisent dans les sites interstitiels de l'édifice cristallin.

Le type d'empilement compact peut varier dans le même composé.

Dans la structure cristalline du ferrite de baryum, par exemple, on trouve deux types d'empilements : hexagonal compact ABAB... ou cubique compact ABCABC... [1].

II-2-Les blocs structuraux

En 1957, P.B. Braun [2] a trouvé commode pour décrire la structure cristalline des ferrites hexagonaux, d'introduire cinq types d'éléments structuraux très simples : les blocs R, S, T, Q et HBT. Par des empilements suivant l'axe hexagonal, ces blocs permettent de décrire aisément n'importe quelle structure, alumine ou ferrite hexagonale.

Bien que les blocs Q et HBT présentent un intérêt majeur dans la description de structures hexagonales très complexes, nous nous limiterons dans ce qui suit à la description des trois premiers blocs seulement, à savoir S, R et T qu'on retrouve dans un grand nombre de phases hexagonales.

II-2-1-Le bloc structural S

Le bloc S (Figure I-1) ou bloc spinelle est un élément de structure spinelle vu selon l'axe [111] de la maille cubique conventionnelle. La structure des composés de type spinelle a été déterminée par W.H. Bragg [3] en 1915. Ces composés ont en général, une formule du type XY_2O_4 où X et Y sont des ions métalliques.

Le bloc S contient deux couches d'oxygène formant avec les premières couches des blocs adjacents un empilement de type compact (C.F.C.). 2 sites tétraédriques et 4 sites octaédriques sont occupés alternativement par les cations X et Y.

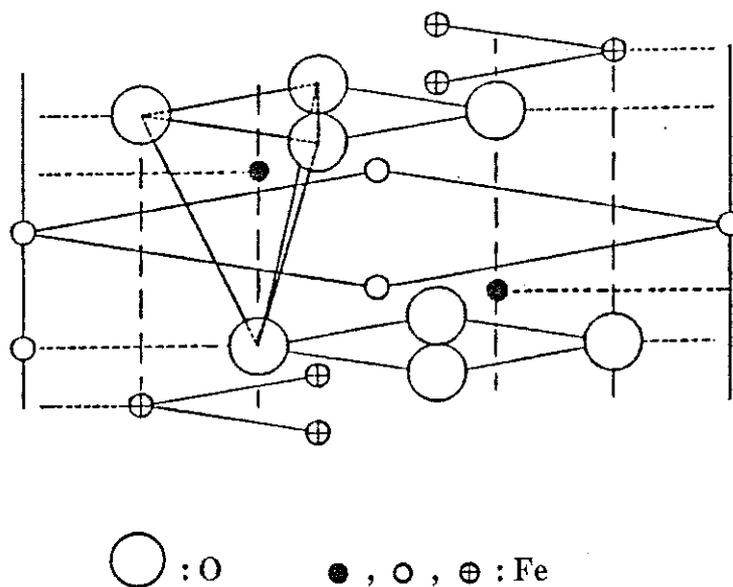
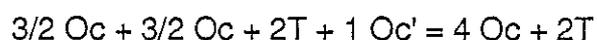


Figure I-1 : Bloc spinelle S

La formule chimique du bloc S s'écrit $[Me_6O_8]^{2+}$ où Me est un cation trivalent et peut être décomposée comme suit :



où Oc = octaèdre : \oplus
 T = tétraèdre : \bullet
 Oc' = octaèdre : \circ

II-2-2-Le bloc structural R

Le bloc R ou bloc hexagonal (Figure I-2) de formule chimique $[AMe_6O_{11}]^{2-}$ est constitué d'un empilement hexagonal compact de trois couches d'oxygène ABA où un atome d'oxygène est substitué par un atome lourd A de taille comparable. La couche centrale d'oxygène de composition AO_3 (A = Ba, Sr, Pb, ...) est un plan miroir. L'atome A a douze voisins oxygène qui constituent un environnement cube-octaédrique. Deux ions métalliques occupent de part et d'autre du plan miroir des sites octaédriques mettant en commun une face. Un autre cation est entouré de cinq ions oxygène situés aux sommets d'une bipyramide trigonale. Les cations métalliques occupent les

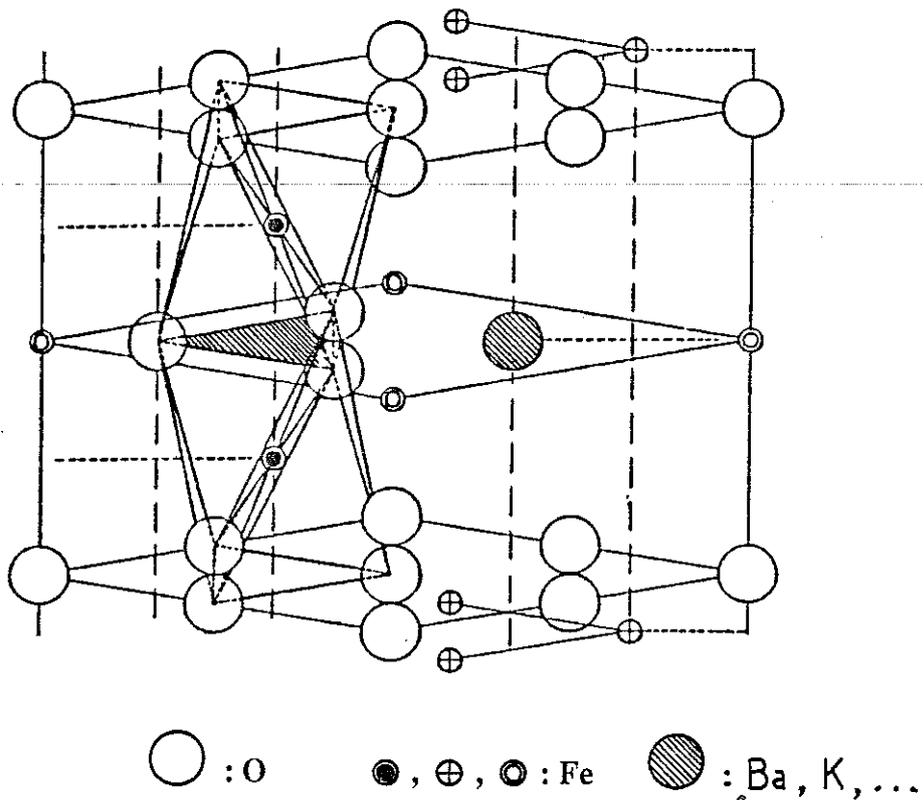


Figure I-2 : Bloc hexagonal R

sites cristallographiques suivant la configuration suivante :

$$3/2 \text{ OC} + 3/2 \text{ OC} + 2 \text{ OC} + 1 \text{ BP} = 7 \text{ OC} + 1 \text{ BP}$$

où Oc = octaèdre : ● , ⊕

BP = bipyramide trigonale : ⊙

II-2-3-Le bloc structural T

Le bloc T (Figure I-3) est constitué de quatre couches d'oxygène formant un empilement hexagonal compact. Les couches externes contiennent 8 atomes d'oxygène et les couches internes, 6 atomes d'oxygène et 2 gros cations A. 8 atomes métalliques sont répartis dans 6 sites octaédriques et 2 sites tétraédriques. Le bloc T correspond ainsi à la formule chimique $[A_2Me_8O_{14}]^0$; les trois règles d'occupation des sites interstitiels par les cations métalliques énoncées par Cadée et Ijdo [4] se trouvent respectées. En effet, entre les limites du bloc (couches O_4) on retrouve 3 sites octaédriques occupés (1ère règle) ; entre les deux plans internes contenant les cations A (couches AO_3) un seul site octaédrique est occupé (2e règle) ; entre une couche AO_3 et une couche O_4 , on trouve 1 site octaédrique et 1 site tétraédrique (3e règle).

Entre les deux couches O_4 , les trois octaèdres ont en commun deux faces formant ainsi une rangée verticale. Les sites tétraédriques, contrairement au bloc R, sont tous occupés et se situent de part et d'autre du cation A, directement au-dessus ou en-dessous.

Les cations A étant un peu plus gros que les ions oxygène, la distance entre les couches contenant des ions A est supérieure à la distance séparant deux couches ne contenant que des atomes d'oxygène. Ces distances sont 2,40 et 2,32 Å respectivement.

Le bloc T ne contient pas de plan de symétrie et peut être considéré comme une combinaison des couches internes de deux blocs R.

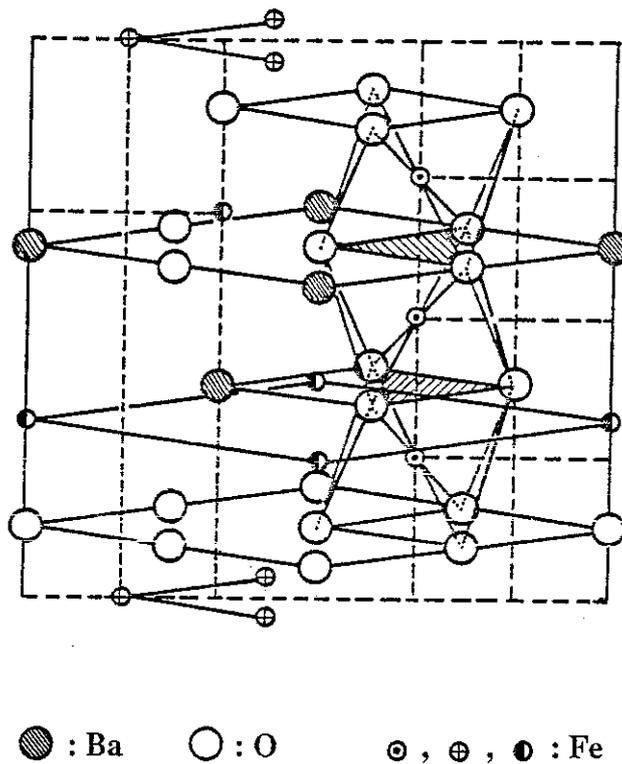


Figure I-3 : Bloc structural T

La configuration relative à l'occupation des sites cristallographiques du bloc par les cations métalliques s'établit comme suit :

$$3/2 \text{ Oc} + 3/2 \text{ Oc} + 3 \text{ Oc} + 2 \times 1/6 \text{ T} + 2 \times 1/3 + 1 \text{ T} = 6 \text{ Oc} + 2 \text{ T}$$

où Oc : octaèdre : ⊙ , ⊕

T : tétraèdre : ●

III - DESCRIPTION DES STRUCTURES

III-1-Le ferrite M

La structure cristalline du ferrite M de baryum $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ est identique à celle du minéral magnétoplombite de composition chimique $\text{PbFe}_{11}\text{AlO}_{19}$ [5] d'où le nom également de structure magnétoplombite. Ce même type structural peut

être obtenu à partir du mélange adéquat des oxydes BaO, SrO, ou PbO avec Fe_2O_3 . Leur formule générale est : $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$, où M est un cation lourd bivalent de rayon ionique compris entre 1,27 et 1,43 Å.

La maille est hexagonale ; ses dimensions sont :

$$a \approx 5,89 \text{ \AA} \text{ et } c \approx 23,2 \text{ \AA}$$

Elle contient deux unités de formule et elle est constituée de 10 couches d'oxygène.

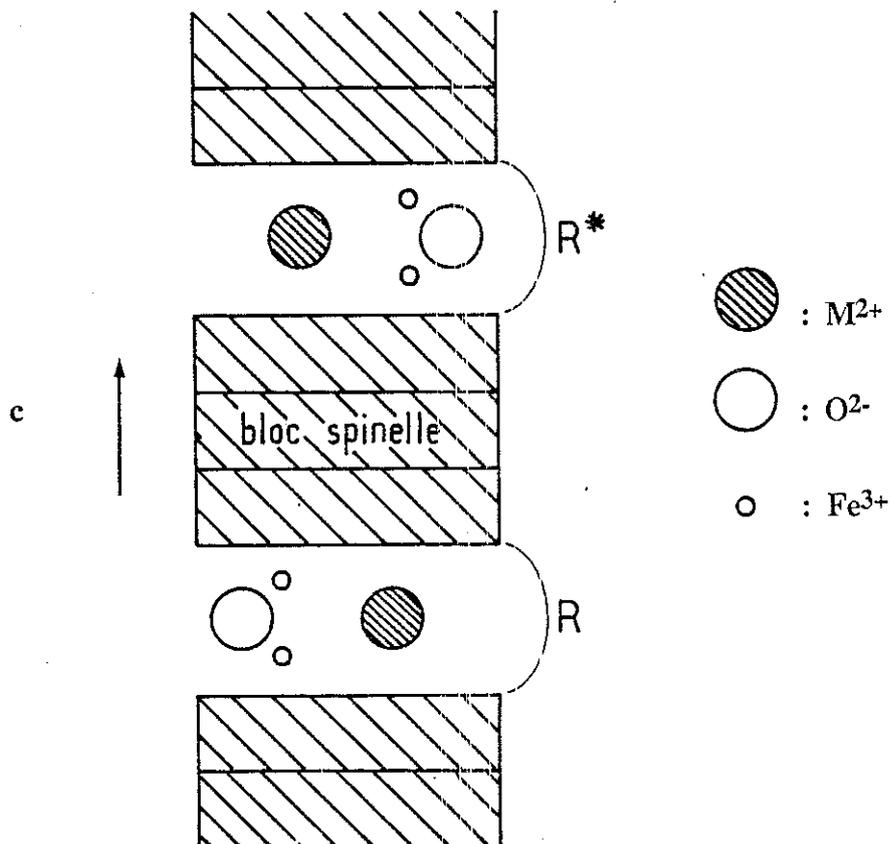


Figure I-4 : Coupe de la structure M de la magnétoplombite selon le plan de symétrie (110).

L'astérisque indique une rotation de 180° d'un bloc autour de l'axe c.

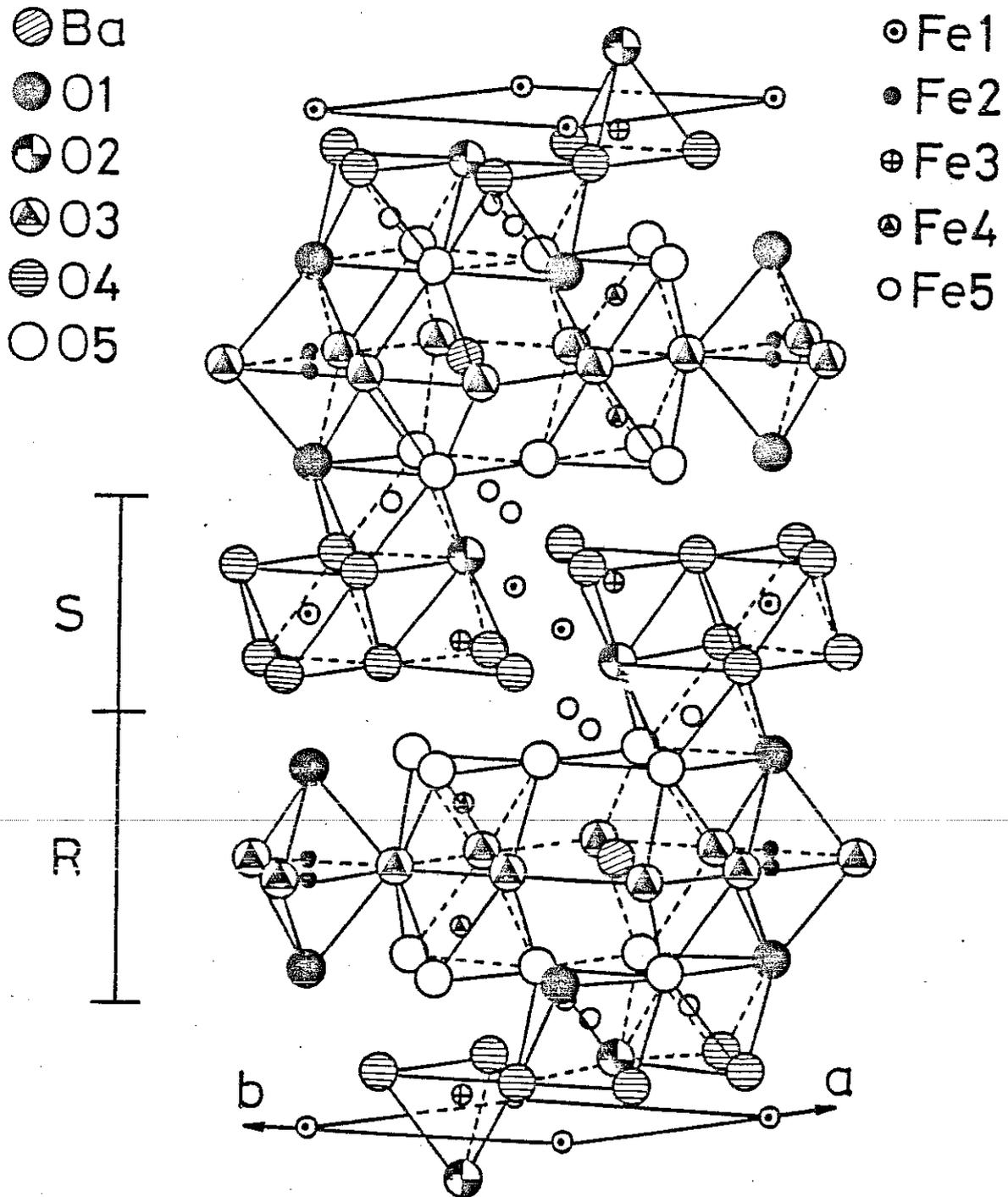


Figure I-5 : Structure du ferrite M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ avec ses différents polyèdres de coordination

Le ferrite de baryum a pour groupe d'espace $P6_3/mmc$. Sa structure peut être décrite à l'aide de blocs R et S dont la succession suivant l'axe c est la suivante : RSR*S* (Figure I-4) où R* et S* se déduisent de R et S par une rotation de 180° autour de l'axe c.

La Figure I-5 représente la structure de $BaFe_{12}O_{19}$ avec les polyèdres de coordination des cations métalliques.

Les cations Fe(4) occupent des sites octaédriques ayant en commun une face située dans le plan miroir du bloc R. Cette configuration assez particulière provoque, d'après Pauling [6], une diminution de la stabilité de la structure, compensée par un raccourcissement des distances Oxygène-Oxygène (2,672 Å).

III-2-Le ferrite β

On passe de la structure hexaferrite M à celle du ferrite β de formule chimique $KFe_{11}O_{17}$ en enlevant dans le plan miroir du bloc R l'atome de fer de coordination cinq (bipyramide), ainsi que deux atomes d'oxygène. L'atome de potassium remplace celui du baryum (Figure I-6) ; les deux atomes de fer restant occupent maintenant 2 sites tétraédriques opposés par le sommet, les trois atomes d'oxygène de la face commune ayant été remplacés par un seul atome situé à peu près au centre de gravité de l'ancien triangle.

La structure cristalline du ferrite β $KFe_{11}O_{17}$ (Figure I-7) présente donc une symétrie hexagonale avec des paramètres de maille voisins de :

$$a = 5,93 \text{ \AA} \text{ et } c = 23,74 \text{ \AA}$$

Son groupe d'espace reste celui du ferrite M, $P6_3/mmc$. Le ferrite est isotype de l'alumine β .

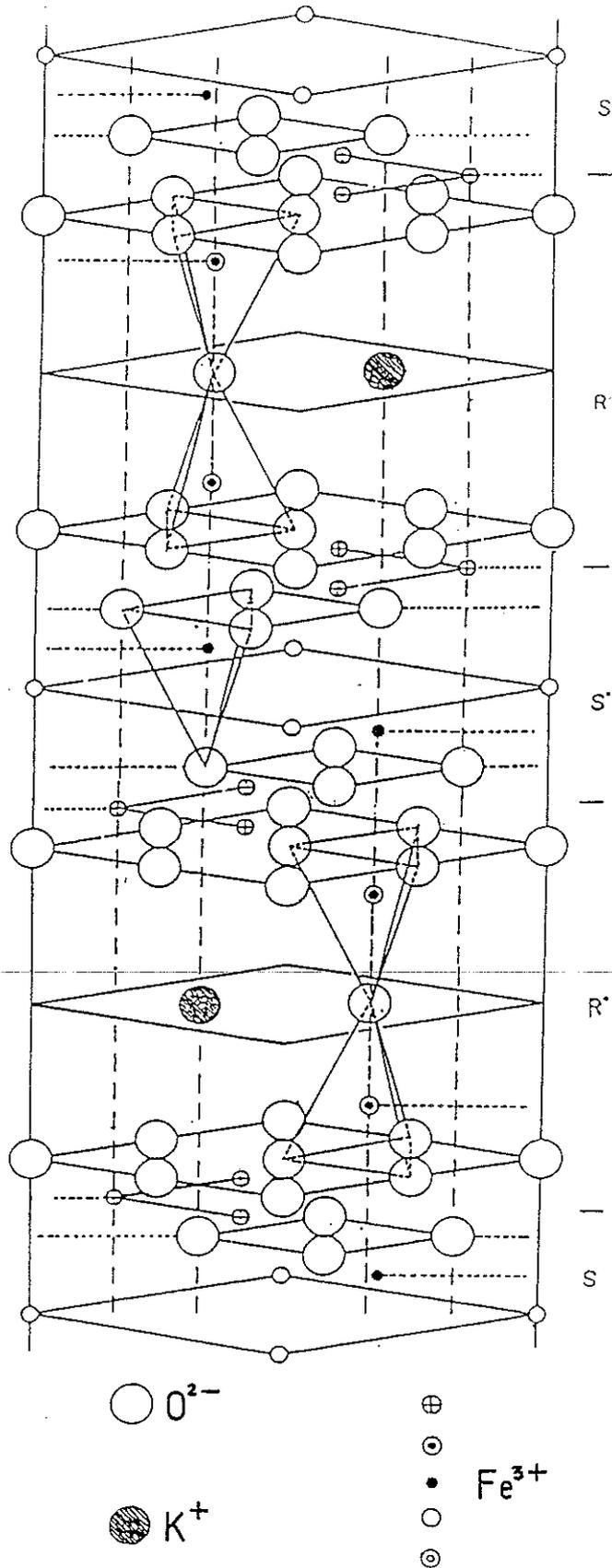


Figure I-7 : Structure cristalline du ferrite β

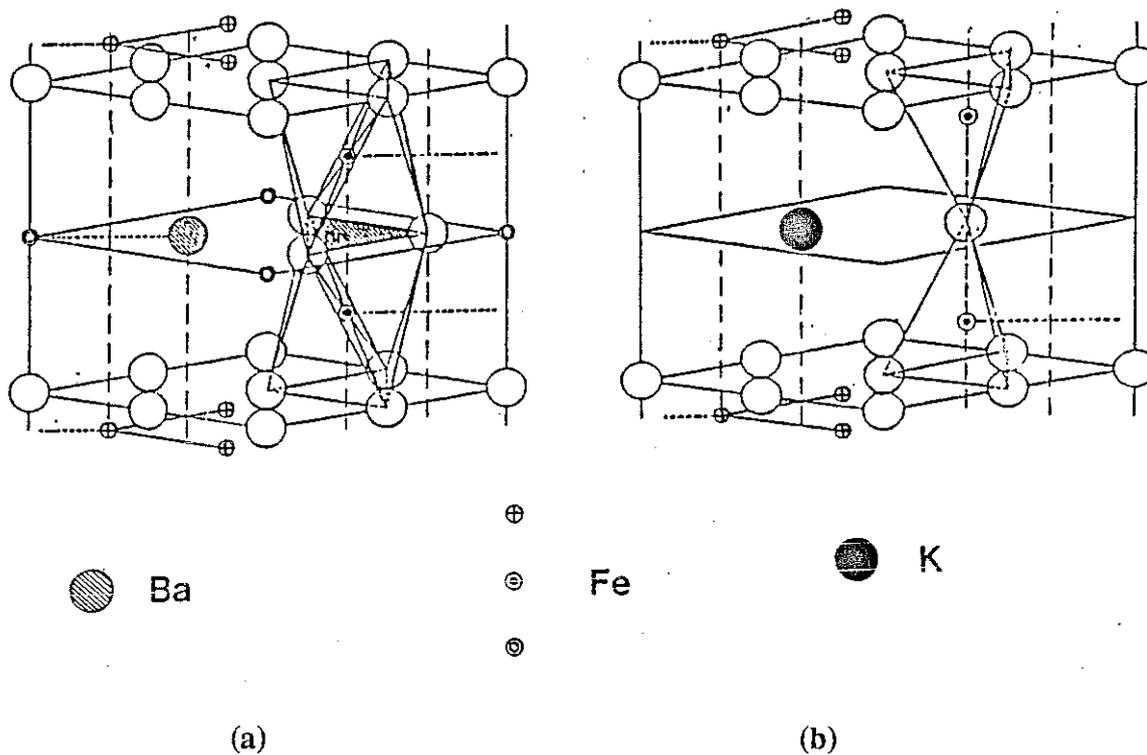


Figure I-6 : Bloc R du ferrite M de formule chimique $[\text{BaFe}_5\text{O}_{11}]^{2-}$ (a)
 et celui du ferrite β de formule chimique $[\text{KFe}_5\text{O}_9]^{2-}$ (b)

D'autres formes du ferrite de potassium ont été rapportées, voir tableau I-1.

Tableau I-1
 Ferrites β

| Composition | a(Å) | c(Å) | Z | Référence |
|---|---------------------------------------|-------|---|-----------|
| $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ | 5,932 | 23,80 | 2 | [7] |
| $\text{K}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ | 5,943 | 23,82 | 2 | [8] |
| $\text{K}_2\text{Fe}_{14}\text{O}_{22}$ | 10,287 ($\sqrt{3} \times 5,939$) | 23,84 | 6 | [9,10] |
| $\text{K}_{1,55}\text{Fe}_{10,92}\text{O}_{17}$ | 5,953 | 23,68 | 2 | [11] |

K.O.Hever [12] a montré par ailleurs qu'il existe un ferrite mixte au sodium et potassium. Sa formule chimique est : $K_{0,87}Na_{0,13}Fe_7O_{11}$; ses paramètres de maille sont :

$$a = 5,93 \text{ \AA} \text{ et } c = 23,74 \text{ \AA}$$

III-3-Le ferrite β''

On passe de la structure du ferrite M, $BaFe_{12}O_{19}$ à celle du ferrite β'' de formule idéale $K_2Fe_{11}O_{17}$ en considérant suivant l'axe c trois double-blocs consécutifs RS ; c'est-à-dire la succession suivante :

$$R_1, S_1, R_2, S_2, R_3, S_3$$

les blocs R_n et S_n se déduisant des blocs R_{n-1} et S_{n-1} par une rotation de 120° autour de l'axe c. Comme précédemment, on enlève alors dans le plan miroir du bloc R l'atome de fer de coordinance cinq, ainsi que deux atomes d'oxygène. L'atome de baryum est maintenant remplacé par deux atomes de potassium (Figure I-8).

L'existence du troisième double bloc supplémentaire R_3S_3 donne lieu à une structure dont l'axe a reste inchangé et égal à $5,93 \text{ \AA}$, mais l'axe c devient 1,5 fois plus grand que celui du ferrite β et donc voisin de $35,8 \text{ \AA}$. Le ferrite β'' est isotype de l'alumine β'' . Sa symétrie est rhomboédrique ; son groupe d'espace est $R\bar{3}m$. Sa structure correspond à un empilement compact de 15 couches d'oxygène (Figure I-9). Le bloc spinelle S_1 présente un empilement du type ACBA. Sa rotation de 120° autour de l'axe c donne lieu au bloc spinelle S_2 dont l'empilement est maintenant du type BACB. Enfin, la rotation du bloc S_2 fait passer l'empilement BACB à un empilement du type CBAC.

Contrairement aux blocs R de la phase β ou M, les blocs R du ferrite β'' sont constitués d'un empilement cubique compact de trois couches d'oxygène. La succession de ces couches s'effectue de la façon suivante : AC'B, BA'C et CB'A pour les blocs R_1 , R_2 et R_3 respectivement ; les couches A', B' et C' correspondant aux ex-plans miroir.

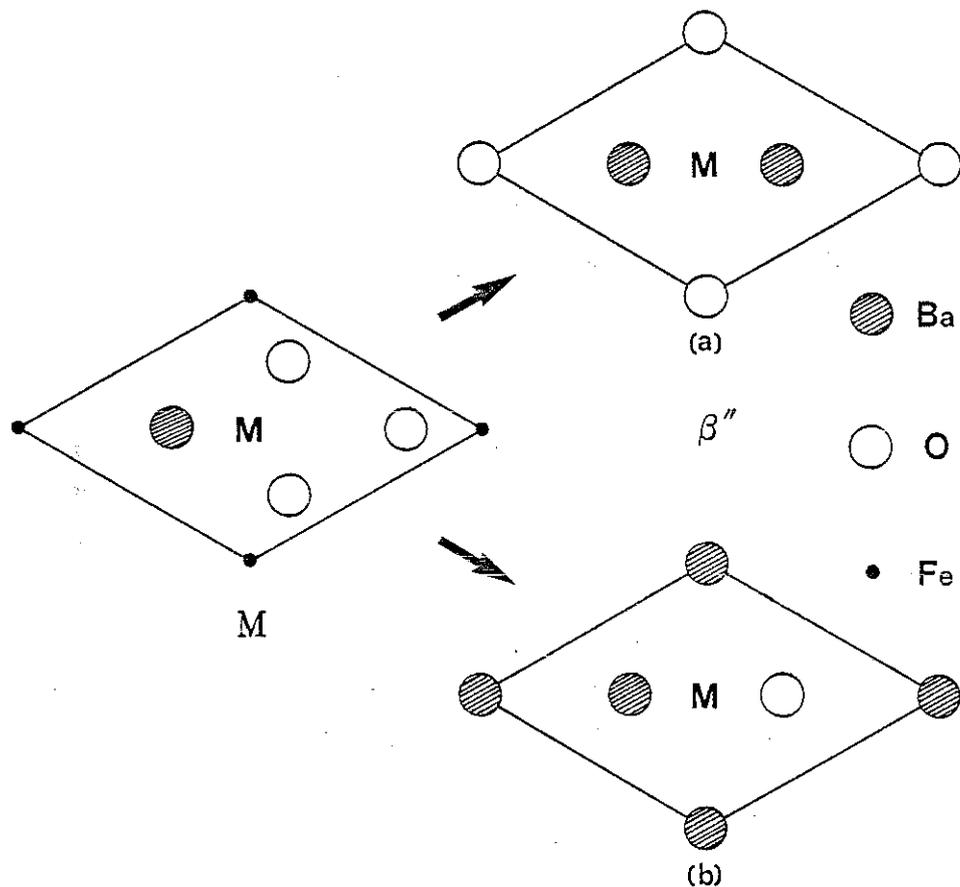


Figure I-8 : Deux pseudo-plans miroirs possibles du ferrite β'' ((b), (c)) peuvent être obtenus à partir d'un plan miroir du ferrite M (a) en enlevant un atome de fer et deux atomes d'oxygène, et en remplaçant l'atome de baryum par deux atomes de potassium

La maille contient trois unités de formule.

Du fait de leur conductivité ionique élevée, les matériaux de structure alumine β'' ont fait l'objet de nombreuses études. Dans le but d'améliorer cette caractéristique, des travaux ont été entrepris afin d'obtenir de nouveaux composés dérivés de la phase alumine β'' mais dans lesquels les atomes de sodium ont été substitués totalement ou partiellement par des cations monovalents [13 à 16], bivalents [17 à 24] ou même trivalents [24,25].

Il n'en est pas de même du ferrite β'' . Seule l'existence d'un ferrite de potassium correspondant, d'après ses paramètres de maille, à l'alumine β'' avait été signalée par C.J.M. Rooymans et collaborateurs [26] et par K.O.Hever [12].

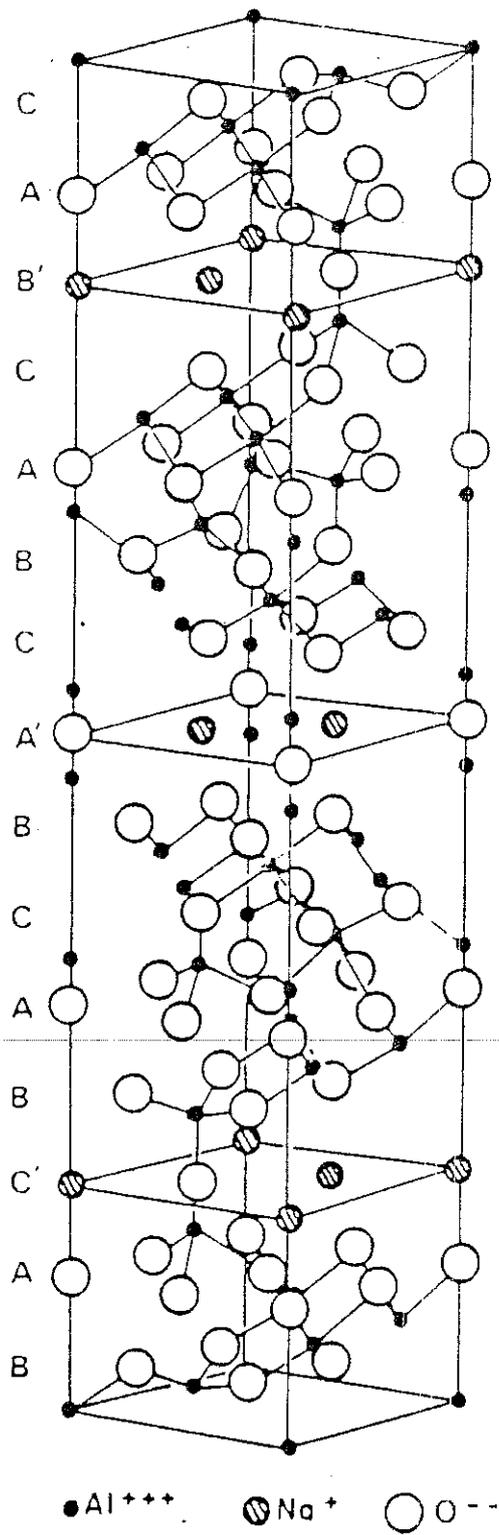


Figure I-9 : Structure cristalline du ferrite B''

Aucune étude cristallographique ou magnétique de cette phase n'avait été entreprise jusqu'à ce jour.

III-4-Le ferrite W

La structure W peut être décrite comme une succession de blocs R et S ordonnés de la façon suivante : RSSR*S*S*. Comme pour les ferrites M et β , les blocs R* et S* se déduisent des blocs R et S par une rotation de 180° autour de l'axe c. Les deux blocs spinelle supplémentaires S et S* (par rapport aux ferrites M ou β) laissent inchangés la symétrie de la structure qui reste hexagonale ainsi que le groupe d'espace, P6₃/mmc. Le paramètre c de la maille passe de 23,2 Å à 32,8 Å. Ainsi, le nombre de couches d'oxygène constituant la maille est de quatorze. La formule chimique du ferrite W est BaMe₂Fe₁₆O₂₇ où Me est l'un des cations métalliques bivalents suivants : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn et Cd.

La maille contient deux unités de formule élémentaire.

Les positions, ainsi que les sites cristallographiques occupés par les cations métalliques sont donnés dans le tableau I-2.

Tableau I-2
Positions cristallographiques des cations métalliques dans la structure W
(groupe d'espace P6₃/mmc)

| Position cristallographique | Coordinnence | Bloc | Nombre d'ions par formule |
|-----------------------------|--------------|------|---------------------------|
| 12 k | octaédrique | R-S | 6 |
| 4 e | tétraédrique | S | 2 |
| 4 f _{IV} | " | S | 2 |
| 4 f _{VI} | octaédrique | R | 2 |
| 6 g | " | S-S | 3 |
| 4 f | " | S | 2 |
| 2 d | bipyramidale | R | 1 |

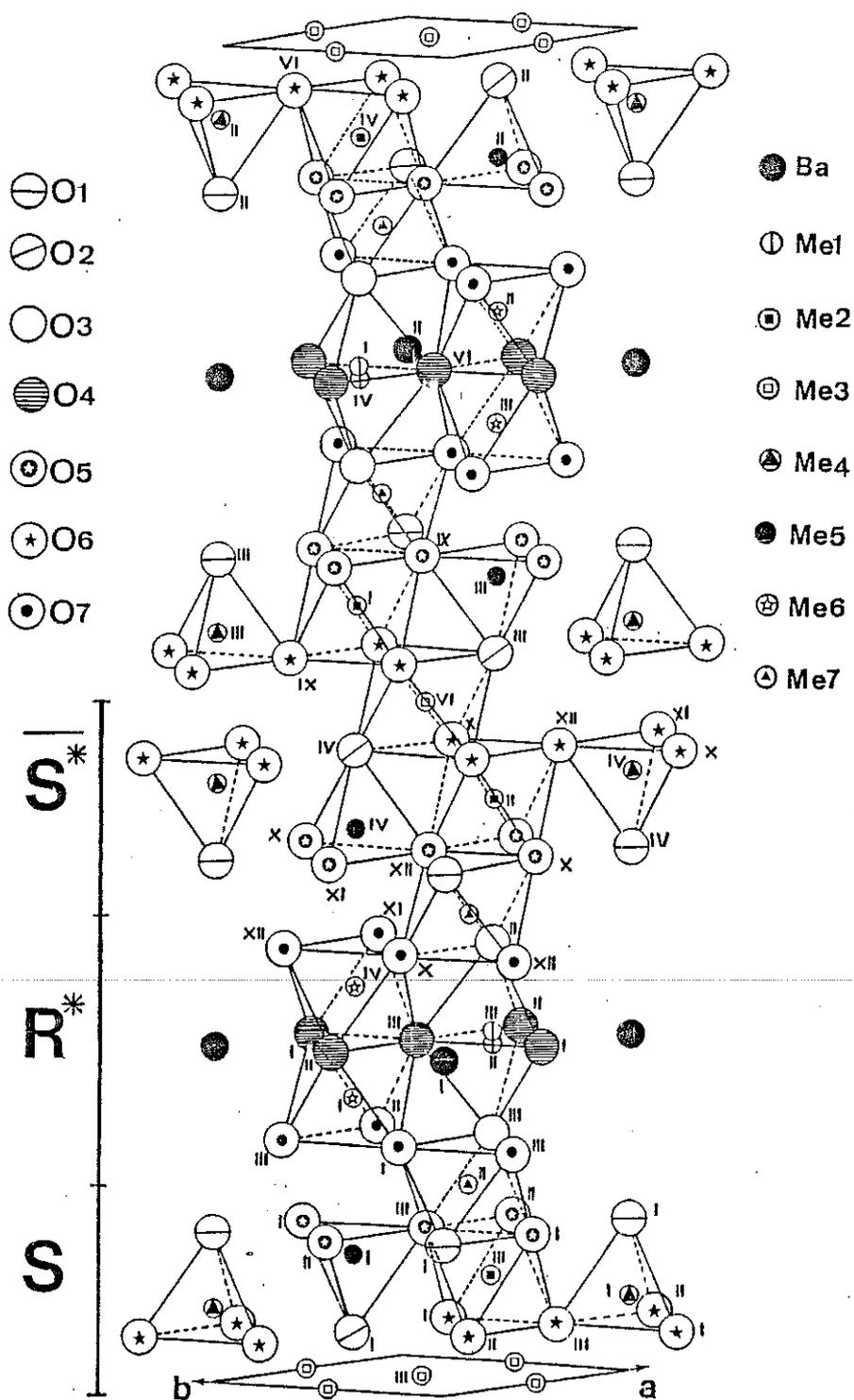


Figure I-10 : Structure cristalline du ferrite W au magnésium avec ses principaux polyèdres de coordination

Tableau I-3 : caractéristiques structurales de toutes les phases de ferrites hexagonaux

| Composition | Symbole | Blocs structuraux | Nombre de couches par maille | c (Å) | Groupe d'espace | Références |
|--|---------|---|------------------------------|-------|-----------------------|------------|
| BaFe ₄ M ₂ O ₁₁ | R | R* R | 6 | 13.7 | P 6 ₃ /mmc | 27, 28 |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | M | RSR* S* | 10 | 23.2 | " | 5, 29 |
| LaMFe ₁₁ O ₁₉ | M | RSR* S* | 10 | 23.0 | " | 30 à 34 |
| BaMe ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ | W | RS ₂ R* S ₂ * = MS | 14 | 32.8 | " | 2 |
| Ba ₂ Me ₂ Fe ₂₈ O ₄₆ | X | (RSR* S ₂ *) ₃ = M ₂ S | 12 x 3 | 84.1 | R3m | 2 |
| Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ | Y | (TS) ₃ | 6 x 3 | 43.5 | " | 2 |
| Ba ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₇ | Z | RSTSR* S ₂ * S* | 22 | 52.3 | P 6 ₃ /mmc | 2 |
| Ba ₄ Me ₂ Fe ₃₆ O ₆₀ | U | (RSR* S ₂ *) ₃ | 16 x 3 | 113.2 | R3m | 35 |
| BaSn _{0.9} Fe _{5.47} O ₁₁ | K | QS | 6 | 14.3 | P 6 ₃ /mmc | 4 |
| Ba ₂ Sn ₂ MefFe ₁₀ O ₂₂ | K | QS | 6 | 14.3 | " | 4 |
| Ba ₅ Tl ₃ Me ₂ Fe ₁₀ O ₅₁ | " | S ₂ (HBT) ₅ S ₂ * (HBT) ₅ * | 18 | 43.0 | " | 36 |
| Ba ₅ Ni _{1.70} Fe _{2.75} O _{8.52} | "Y" | " | 14 | 32.7 | " | 27 |

M = Ti⁴⁺, Sn⁴⁺

Me = Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺, etc.

Une détermination précise de la structure W a été faite récemment sur le composé $\text{BaMg}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ [37]. Les paramètres de maille obtenus sont :

$$a = 5,9058(7) \text{ \AA} \text{ et } c = 32,915(8) \text{ \AA}$$

Cette structure avec ses polyèdres de coordination sont représentés sur la figure I-10. Elle n'est cependant pas décrite comme étant une succession de blocs R et S du type $\text{RSSR}^*\text{S}^*\text{S}^*$, mais plutôt du type $\text{RSSR}^*\text{S}^*\text{S}^*$ où S est déduit de S par une opération d'inversion dont les centres de symétrie sont situés en $Z = 0$ et $Z = 1/2$. Le symbole "*" traduisant toujours une rotation de 180° autour de l'axe c, le bloc S^* est donc obtenu en appliquant à S l'opération de symétrie 2.

Bien qu'il existe beaucoup d'autres composés faisant partie de la famille des ferrites, nous nous limitons à la description de ces quelques structures relativement simples. Nous reportons cependant dans le tableau I-3 toutes les phases identifiées jusqu'à présent en indiquant leurs principales caractéristiques structurales.

IV - PROPRIETES MAGNETIQUES

La grande majorité des ferrites hexagonaux est ferrimagnétique. Cependant, certains d'entre eux sont antiferromagnétiques.

Les principales caractéristiques magnétiques qui les distinguent des autres matériaux sont d'une part leur aimantation très élevée et d'autre part leur forte anisotropie magnétocristalline. Ceci étant, certains ferrites présentent des anisotropies uniaxiales ou planaires, tandis que d'autres présentent des arrangements de moments magnétiques très complexes dont nous donnerons un aperçu plus loin.

IV-1-Le modèle de structures colinéaires de Gorter

Dans le but de proposer un modèle cohérent des arrangements magnétiques dans les ferrites, Gorter [38] a entrepris une étude systématique des

composés ferrites hexagonaux du type M, W, X, Y et Z. Ses modèles reposent sur la théorie d'échange indirect ou théorie d'interactions de super-échange, proposée initialement par Kramers [39], puis développée ultérieurement par Anderson [40 à 43]. Toutefois, dans son étude, il supposa que les ferrites ne contiennent pas d'autres atomes que Ba^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

Dans le modèle de Gorter, les spins sont colinéaires et orientés soit suivant l'axe hexagonal c (structures M, X et Z), soit parallèlement au plan de base (structure Y). Ces modèles sont en bon accord avec les propriétés magnétiques des ferrites hexagonaux. Leur validité a été confirmée par la diffraction des neutrons : étude du ferrite M, $BaFe_{12}O_{19}$ [44], étude du ferrite Y, $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ [45].

Dans les ferrites hexagonaux, les interactions de super-échange s'effectuent par l'intermédiaire des ions oxygène et sont d'autant plus fortes et négatives que l'angle cation-anion-cation est grand et la distance cation-anion, courte. Ceci a pour effet de placer les spins des paires d'ions magnétiques antiparallèlement.

Ce type d'échange permet dans de nombreux cas de prévoir les orientations relatives des spins et par conséquent, les moments à saturation des composés ferrimagnétiques, dont la structure cristalline et la distribution ionique dans les sites de maille sont connues.

Dans le tableau I-4 sont classés les différents ferrites étudiés par Gorter, avec les configurations des moments magnétiques dans les différents sites cristallographiques des blocs R, S et T.

Dans les ferrites hexagonaux présentant des structures non colinéaires de spins, la nature de l'ordre magnétique semble être liée à la température et au champ magnétique externe [46 à 48].

Dans le cas où les cations métalliques sont tous porteurs de moments magnétiques, la théorie de super-échange prévoit dans les blocs S, R et T les

Tableau I-4

Configuration des moments magnétiques dans quelques ferrites hexagonaux

| NOMBRE ET ORIENTATION DES MOMENTS MAGNETIQUES | | | | |
|--|-------|-------------------|------------------|------------------|
| Composé | Blocs | Sites Tétraéd. | Sites Octaéd. | Site Bipyram. |
| M | R | | 3 ↑ + 2 ↓ | ↑ |
| BaFe ₁₂ O ₁₉ | S | 2 ↓ | 4 ↑ | |
| W | R | | 3 ↑ + 2 ↓ | ↑ |
| BaMe ₂ Fe ₁₆ O ₂₇ | S | 2 ↓ | 4 ↑ | |
| | S | 2 ↓ | 4 ↑ | |
| Y | S | 2 ← | 4 → | |
| Ba ₂ Me ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ | T | 2 ← | 4 → + 2 ← | |
| | | | | |
| Z | R | | 3 ↑ + 2 ↓ | ↑ |
| Ba ₃ Me ₂ Fe ₂₄ O ₄₁ | S | 2 ↓ | 4 ↑ | |
| | T | 2 ↓ | 4 ↑ + 2 ↓ | |
| | S | 2 ↓ | 4 ↑ | |

configurations magnétiques suivantes :

- dans le bloc spinelle S, les deux sites tétraédriques possèdent des spins parallèles opposés aux quatre spins contenus dans les sites octaédriques. Le moment résultant vaudra donc $2 \times 5 = 10 \mu_B$ par bloc spinelle, dans le cas où tous les ions magnétiques sont des atomes de fer trivalent.

- dans le bloc R, quatre spins dont un est contenu dans le site bipyramidal sont antiparallèles aux deux autres. Le moment résultant vaut donc $10 \mu_B$.

Enfin, dans le bloc T tous les spins se compensent.

Par ailleurs, la théorie de super-échange explique sans ambiguïté le caractère antiferromagnétique du ferrite β , $KFe_{11}O_{17}$ [49,50].

Cependant, bien que le modèle de Gorter permette d'expliquer les propriétés magnétiques des ferrites hexagonaux, il ne représente qu'en première approximation leur structure magnétique.

IV-2-Les structures non colinéaires

Les structures colinéaires ne sont cependant pas les seules à exister. En effet, de nombreux cas de structures magnétiques non colinéaires ont été rencontrés dans l'étude des ferrites hexagonaux. Il semble que ce phénomène provienne essentiellement soit d'une irradiation aux neutrons rapide du composé, entraînant une redistribution statistique des différents cations autour des sites cristallographiques non-équivalents de la maille [51 à 53], soit d'une substitution partielle des cations métalliques magnétiques par des cations non magnétiques [54 à 58]. La colinéarité des structures ainsi détruite laisse place à plusieurs arrangements possibles des moments magnétiques dans les sites cristallographiques. Les différentes structures non colinéaires observées sont du type angulaires par blocs ou hélicoïdales par blocs, dans lesquelles le modèle de Gorter ne s'applique qu'à l'intérieur de chaque bloc, la colinéarité n'étant plus conservée entre deux blocs successifs.

L'existence d'un cation non magnétique parmi les cations magnétiques entraîne une réduction des moments magnétique et de ce fait, les interactions de super-échange se trouve considérablement affaiblies au profit des interactions magnétiques antisymétriques entre sous-réseaux [43,59,60]. L'énergie correspondant à cet échange apparaît ainsi comme une perturbation altérant la forte interaction de super-échange isotrope.

IV-3-L'anisotropie magnétocristalline

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les ferrites hexagonaux présentent une caractéristique magnétique particulièrement intéressante qui est la forte anisotropie magnétocristalline.

Les causes essentielles de ce phénomène sont :

- l'interaction dipolaire classique entre les moments magnétiques,
- l'interaction spin-orbite d'un ion,
- l'anisotropie de l'échange des spins.

Dans les hexaferrites, l'anisotropie magnétique est étroitement liée aux types de sites occupés par les cations métalliques. Ainsi, les structures à anisotropie uniaxiale (M,W) contiennent des sites bipyramidaux contrairement aux structures à anisotropie planaire (Y). Cependant, ceci n'exclut pas une contribution des autres sites [61 à 63].

D'une façon générale, l'énergie d'anisotropie magnétique peut être décomposée en une série de puissances des cosinus directeurs du vecteur représentant l'aimantation, lequel est repéré par rapport aux axes cristallins.

Dans la majorité des cas de cristaux hexagonaux, l'expression de l'énergie d'anisotropie, dans une première approximation, est :

$$E_a = K_1 \cdot \sin^2\theta + K_2 \cdot \sin^4\theta$$

où θ représente l'angle formé par le vecteur aimantation et l'axe hexagonal c
 K_1 et K_2 sont les constantes d'anisotropie.

L'existence d'une direction d'aimantation privilégiée est soumise à deux conditions :

- 1) l'ordre de grandeur de K_2 par rapport à K_1 ,
- 2) le signe de K_1 .

En effet, lorsque K_1 est prédominant, la direction de facile aimantation est :

- celle de l'axe c si $K_1 > 0$,
- perpendiculaire à l'axe c si $K_1 < 0$.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsque K_2 est de l'ordre de K_1 et si ces deux constantes sont de signes opposés, la direction de facile aimantation est une direction quelconque du cône d'ouverture θ_M tel que :

$$\sin\theta_M = \sqrt{-K_1/2K_2}$$

avec

$$- 2 \leq K_1/K_2 \leq 0$$

L'anisotropie magnétocristalline n'est pas seulement fonction de l'environnement d'un ion magnétique, mais également fonction de la température pour certains cations comme Cu^{2+} [64 à 66].

Le cation Co^{2+} possède des propriétés magnétiques particulières ; il joue un grand rôle dans l'anisotropie magnétique des composés, et dans de nombreux cas, il est responsable de l'apparition de structures non colinéaires à certaines températures [67]

REFERENCES

- [1] . H.F. WELLS
"Structural Inorganic Chemistry"
Oxford U.P. (1975)
- [2] . P.B. BRAUN
Phillips Res. Rep., **12**, 491 (1957)
- [3] . W.L. BRAGG, C. GOTTFRIED et J. WEST
Z. Kristallog., **77**, 255 (1931)
- [4] . M.C. CADEE et D.J. JDO
J. Solid State Chem., **40**, 290 (1981)
- [5] . V. ADELKOLD,
Ark. Kemi. Min. Geol., **12A**, n° 29 (1938)
- [6] . L. PAULING
"The Nature of Chemical Bond", Cornell U.P. (1960)
-
- [7] . Y. OTSUBO et K. YAMAGUCHI
Nippon Kagaku Zasshi, **82**, 676 (1961)
- [8] . R. SCHOLDER et M. MANSMANN
Z. anorg. Allgem. Chem. **321**, 246 (1963)
- [9] . W.L. ROTH et F.E. LUBORSKY
J. Appl. Phys., **35**, 966 (1964)
- [10] . W.L. ROTH et A.S. COOPER
General Elect. Rep., **60**, R.L. 2461 (1974)
- [11] . J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, G. COLLIN et R. COMES
Solid State Ionics, **1**, 69 (1980)

- [12] . K.O. HEVER
J. Electrochem. Soc., **115**, n° 8, 826 (1968)
- [13] . J.L. BRIANT et G.C. FARRINGTON
J. Solid State Chem., **33**, 385 (1980)
- [14] . G.M. BROWN, D.A. SCHWINN, J.B. BATES et W.E. BRUNDAGE
Solid State Ionics, **5**, 147 (1981)
- [15] . J.L. BRIANT et G.C. FARRINGTON
Sol. State Ionics, **5**, 207 (1981)
- [16] . Y.F.Y. YAO et J.T. KUMMER
J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2453 (1967)
- [17] . B. DUNN et G.C. FARRINGTON
Mat. Res. Bull., **15**, 1773 (1980)
- [18] . M. ALDEN, J.O. THOMAS et G.C. FARRINGTON
Sol. State Ionics, **5**, 205 (1981)
- [19] . B. DUNN, R.M. OSTROM, R. SEEVERS et G.C. FARRINGRON
Sol. State Ionics, **5**, 203 (1981)
- [20] . G.C. FARRINGTON et B. DUNN
Sol. State Ionics, **7**, 267 (1982)
- [21] . J.O. THOMAS, M. ALDEN et G.C. FARRINGTON
Sol. State Ionics, **9 & 10**, 301 (1983)
- [22] . R. SEEVERS, J. DENUZZIO et G.C. FARRINGTON
J. Sol. State Chem., **50**, 146 (1983)

- [23] . M. ALDEN, J.O. THOMAS et G.C. FARRINGTON
Acta Cryst., **C40**, 1763 (1984)
- [24] . B. GHOSAL, E.A. MANGLE, M.R. TOPP, B. DUNN et
G.C. FARRINGTON
Sol. State Ionics, **9 & 10**, 245 (1983)
- [25] . W. CARRILLO-CABRERA, J.O. THOMAS et G.C. FARRINGTON
Sol. State Ionics, **9 & 10**, 245 (1983)
- [26] . C.J.M ROOYMANS, C. LANGEREIS et J.A. SCHULKES
J. Sol. State Chem. **4**, 85(1965)
- [27] . M.C. CADEE et D.J.M. IJDO
J. Sol. State Chem. **36**, 314 (1981)
- [28] . V.F. HABEREY et M. VELICESCU
Acta Cryst. **B30**, 1507 (1974)
- [29] . R.M.G. WYCKOFF
"Cristals structures" , **Vol.3**, p.497, Wiley (1969)
- [30] . A. DESCHAMPS et E.F. BERTAUT
C.R.A.S. **244**, 3069 (1957)
- [31] . E. LUCCHINI et G. SLOKAR
J. Mag. Mag. Mat. **21**, 93 (1980)
- [32] . H. KOJIMA, K. GOTO et C. MIYAKAMI
Procc. Int. Conf. Ferrites Japan, 335 (1980)
- [33] . V.L. MORUZZI et M.W. SHAFFER
J. Am. Ceram. Soc. **43**, 467 (1960)

- [34] . V.N. MULAY et P.B. SINHA
Indian J. Pure Appl. Phys. **8**, 412 (1970)
- [35] . J. SMIT et H.P.J. WIJN
"Ferrites", Philips Techn. Library, Eindhoven (1960)
- [36] . J.A. KOHN et D.W. ECKART
Mat. Res. Bull. **6**, 743 (1981)
- [37] . O. ABDELKADER
Thèse, Grenoble (1985)
- [38] . W.E. GORTER
Procc. I.E.E.E., **104B**, 255 (1957)
- [39] . H.A. KRAMERS
Physica, **1**, 182 (1934)
- [40] . P.W. ANDERSSON
"Magnetism", G.T. RADO, H. SHULL eds., vol. 1, Academic Press (1963)
- [41] . J.B. GOODENOUGH
"Magnetism" and the chemical bond", Wiley (1963)
- [42] . I. DZIALOSHINSKI
J. Phys. Chem. Solids, **4**, 241 (1958)
- [43] . T. MORIYA
Phys. Rev., **120**, 91 (1960)
- [44] . E.F. BERTAUT, A. DESCHAMPS, P. PAUTHENET et S. PICKART
J. Phys. et Rad., **20**, 404 (1950)

- [45] . J.H. GOEDKOOP, J. HVOSLEF et M. ZIVADI-NOVIC
Acta Cryst., **12**, 476 (1959)
- [46] . D.G. SANNIKOV et T.M. PEKALINA
Sov. Phys. J.E.T.P., **29**, 396 (1969)
- [47] . T.M. PEREKALINA, A.D. SHCHUROVA, S.S. FONTON et
D.G. SANNIKOV
Sov. Phys. J.E.T.P., **31**, 440 (1970)
- [48] . T.M. PEREKALINA, V.A. SIZOV, R.A. SIZOV, I.I. YAMZIN et
R.A. VOSKANYAN
Sov. Phys. J.E.T.P., **25**, 266 (1967)
- [49] . J.J. WENT, G.W. RATHENEAU, E.W. GORTER et
G.W. Van OOSTERHOUT
Philips Tech. Rev., **13**, 194 (1952)
- [50] . E.W. GORTER
Philips Tech. Rev., **9**, 295, 321, 403 (1954)
-
- [51] . Y.D. CHUKALKIN, B.N. GOSHCHITSKII, S.F. DUBININ, S.K. SIDOROV,
V.V. PETROV, V.D. PARKHOMENKO et V.D. VOLOGIN
Phys. Stat. Sol. (a), **28**, 345 (1975)
- [52] . V.V. PETROV, Y.G. CHUKALKIN et B.N. GOSHCHITSKII,
Flz. Tverd. Tela, **22**, 581 (1980)
- [53] . Y. CHUKALKIN, V.V. PETROV et B.N. GOSHCHITSKII,
Phys. Stat. Sol. (a), **67**, 421 (1981)
- [54] . M.I. NAMTALISHVILI, O.P. ALESHKO-OZHEV SKII et I.I. YAMZIN
Sov. Phys. Sol. State, **13**, 2137 (1972)

- [55] . G. ALBANESE, A. DERIU, E. LUCCHINI et G. SLOKAR
App. Phys., **A26**, 45 (1981)
- [56] . O.P. ALESHKO-OZHEVSKII et I.I. YAMZIN
Sov. Phys. J.E.T.P., **29**, 655 (1969)
- [57] . V.A. SIZOV, R.A. SIZOV et I.I. YAMZIN
Sov. Phys. J.E.T.P., **26**, 736 (1968)
- [58] . R.A. SIZOV et K.N. ZAITSEV
Sov. Phys. J.E.T.P., **39**, 175 (1974)
- [59] . L.I. KOROLEVA et L.P. MITINA
Sov. Phys. Sol. State, **13**, 526 (1971)
- [60] . L.I. KOROLEVA et L.P. MITINA
Phys. State Sol. (a), **5**, K55 (1971)
- [61] . N. FUCHIKAMI
J. Phys. Soc. Japan, **20**, 760 (1965)
- [62] . H.B. CALLEN, E. CALLEN
J. Phys. Chem. Sol., **27**, 1271 (196)
- [63] . G. ASTI et S. RINALDI
A.I.P. Conf. Procc., **34**, 214 (1977)
- [64] . G. ALBANESE, A. DERIU, F. LICCI et S. RINALDI
I.E.E.E. Trans. on Magn., **14**, 710 (1978)
- [65] . A. DERIU, F. LICCI, S. RINALDI et T. BESAGNI
J. Mag. Mag. Mat., **15-18**, 1445 (1980)

- [66] . A. DERIU, F. LICCI, S. RINALDI et T. BESAGNI
J. Mag. Mag. Mat., **22**, 257 (1981)
- [67] . G. ALBANESE, A. DERIU et S. RINALDI
J. Phys. C., Sol. State, **9**, 1312 (1976)
-

CHAPITRE II

APPAREILLAGES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

- Le magnétomètre de FONER
- La balance magnétique à pendule de FARADAY
- Le S.Q.U.I.D.
- L'appareillage à champ magnétique fort
- Le microscope électronique à transmission
- La microsonde électronique
- Le diffractomètre automatique à 4 cercles
- L'analyse thermique différentielle
- La cellule de mesure de conductivité

I - LE MAGNETOMETRE A ECHANTILLON VIBRANT DE FONER

La plupart des mesures d'aimantation en fonction du champ effectuées sur nos échantillons ont été réalisées au Laboratoire d'Etudes des Propriétés Electroniques des Semiconducteurs du C.N.R.S. de Grenoble à l'aide d'un magnétomètre à bobines supraconductrices du type FONER [1 à 7].

La sensibilité de ce type de magnétomètre est très grande, la plus faible aimantation détectable est en effet de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-4}$ u.e.m. Ainsi, cet appareillage permet d'étudier des échantillons de très faible masse, qu'ils soient polycristallins ou monocristallins. Les échantillons monocristallins peuvent par ailleurs être orientés par rapport au champ magnétique appliqué, suivant n'importe quelle direction cristallographique souhaitée, ce qui permet d'étudier l'anisotropie cristalline de l'échantillon.

Principe de fonctionnement du magnétomètre

Il existe plusieurs variétés de magnétomètres dont la fonction et les performances varient de l'un à l'autre ; néanmoins, le principe de fonctionnement reste toujours le même. Certains de ces appareils opèrent par exemple à basses températures, tandis que d'autres permettent d'effectuer des mesures à hautes températures, ou encore, dans certains, le champ magnétique fourni par les bobines est vertical alors que dans d'autres, il est horizontal. Nos mesures magnétiques étant faites à basses températures, nous nous limiterons dans ce qui suit à la description d'un magnétomètre muni d'un cryostat.

L'échantillon sous forme de monocristal préalablement orienté, est collé au bout d'une tige de balsa solidaire d'une canne métallique (figure II-1). L'ensemble est animé d'un mouvement rectiligne sinusoïdal. L'échantillon est soumis à un champ magnétique vertical de l'ordre de 5 Tesla créé par une bobine supraconductrice.

L'échantillon aimanté vibre à l'intérieur de deux bobines montées en série-opposition et produit une variation de flux magnétique. Cette variation de flux est proportionnelle au moment magnétique M de l'échantillon. Le signal est

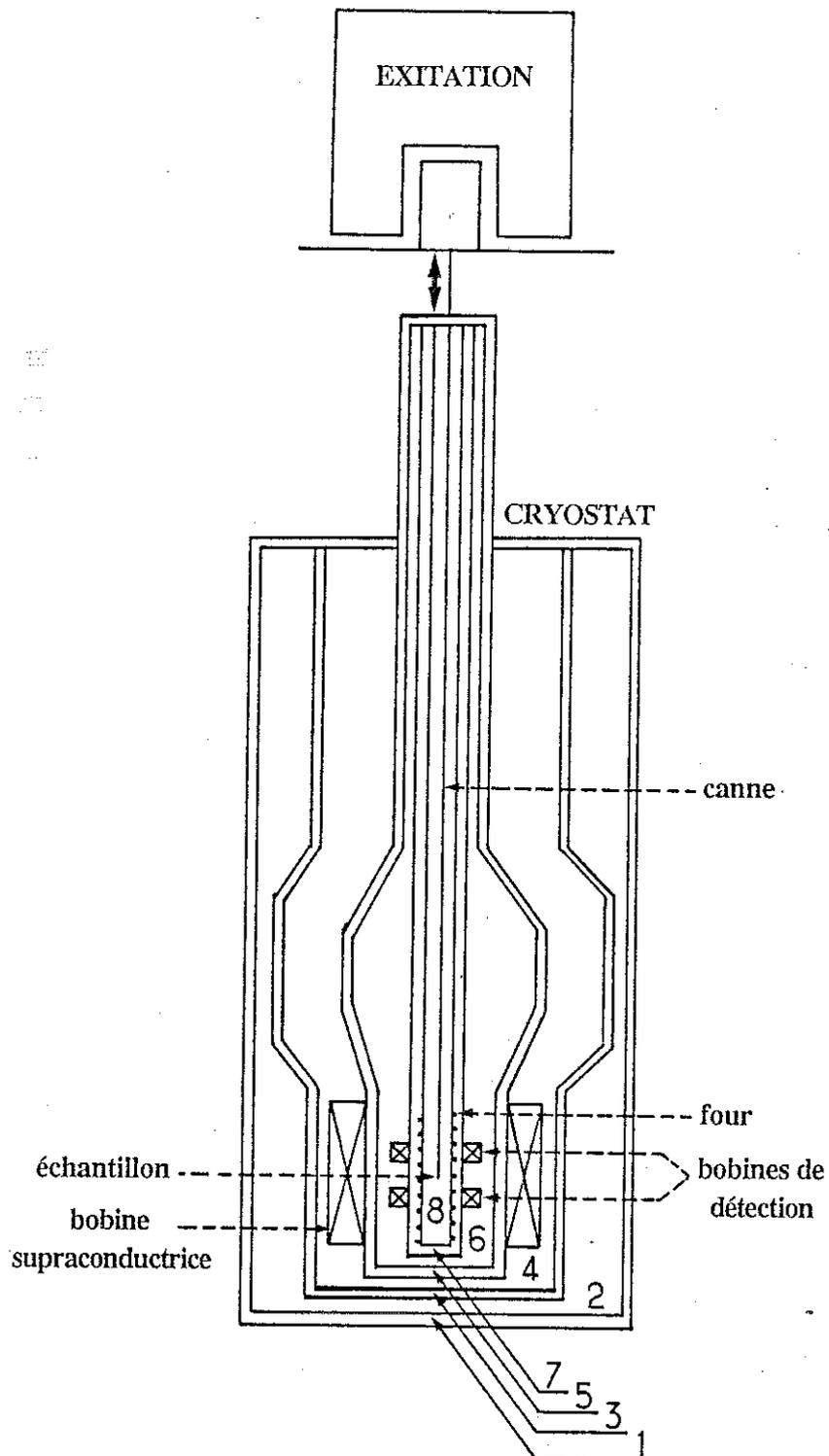


Figure II - 1 : Schéma du magnétomètre

recueilli grâce à une table traçante par l'intermédiaire d'un amplificateur à détection synchrone.

Si l'échantillon vibre avec une amplitude A , à une pulsation ω_0 , la tension aux bornes des bobines de détection est :

$$d\varnothing/dt = \vec{G}(r) \cdot \vec{M} \cdot A\omega_0 \cos \omega_0 t$$

avec

$$\vec{G}(r) = \text{grad} (\vec{B}/I \cdot \vec{M})$$

$$\vec{B} \cdot \vec{M} = I \cdot \varnothing \text{ (théorèmes de réciprocité)}$$

où \vec{B} est l'induction magnétique et I le courant.

La présence d'un thermocouple dans l'enceinte de l'échantillon permet de mesurer la température de celui-ci à tout instant.

Ce dispositif permet ainsi de tracer deux courbes :

$$M = f(H) \text{ et } M = f(T)$$

Le système permettant de faire varier la température se compose d'un cryostat formé de huit enceintes et d'un enroulement métallique placé autour de l'échantillon. Ce dernier est parcouru par un courant d'intensité réglable et sert de four .

Les enceintes (4) et (6) autour des bobines sont remplies d'hélium liquide. Une légère pression d'hélium introduite dans les enceintes (7) (vide) et (8) (échantillon) permet de refroidir l'échantillon jusqu'à la température de l'hélium liquide. L'enceinte (2) contenant de l'azote liquide permet de pré-refroidir l'ensemble avant le siphonage de l'hélium. L'enceinte (1) est sous vide ; elle sert d'isolement thermique de l'extérieur. Avant de chauffer l'échantillon, on fait le vide dans l'enceinte (7) afin de ne pas vaporiser l'hélium liquide de (6).

II - LA BALANCE MAGNETIQUE A PENDULE DE FARADAY

Dans notre travail, toutes les mesures magnétiques à hautes températures ont été réalisées au Laboratoire de Magnétisme du CNRS de Grenoble à l'aide d'une balance magnétique ultrasensible, mise au point par M. Maeder en 1981-82. Cet appareillage permet d'effectuer des mesures dans l'intervalle de température 300–1000 K ; l'essentiel des opérations est automatique. La balance magnétique permet tout particulièrement d'effectuer des mesures de susceptibilités magnétiques, et de ce fait, grâce à sa grande sensibilité (10^{-7} uem/oe), de mettre en évidence des transitions de phases ou des températures d'ordre.

Description de l'appareillage

Les éléments constituant la balance (figure II-2) se composent d'une tige en aluminium à la partie inférieure de laquelle est fixée une nacelle en molybdène et une ampoule de quartz contenant l'échantillon. Ce dernier est placé dans le champ magnétique inhomogène d'un électro-aimant. A la partie supérieure de la tige est fixée une bobine placée dans l'entrefer d'un aimant permanent. L'ensemble est mobile autour d'un "pivot fictif".

Le fléau constituant la tige est solidaire d'un détecteur de déplacement haute fréquence.

Le chauffage est assuré par un four entourant l'échantillon ; il est constitué d'un enroulement bifilaire en thermocoax®. Une atmosphère d'hélium à basse pression favorise les échanges thermiques.

Principe de fonctionnement

Sous l'action du champ magnétique de l'électro-aimant, l'échantillon est soumis à une force

$$\vec{F} = m \cdot \text{grad } H^2/2$$

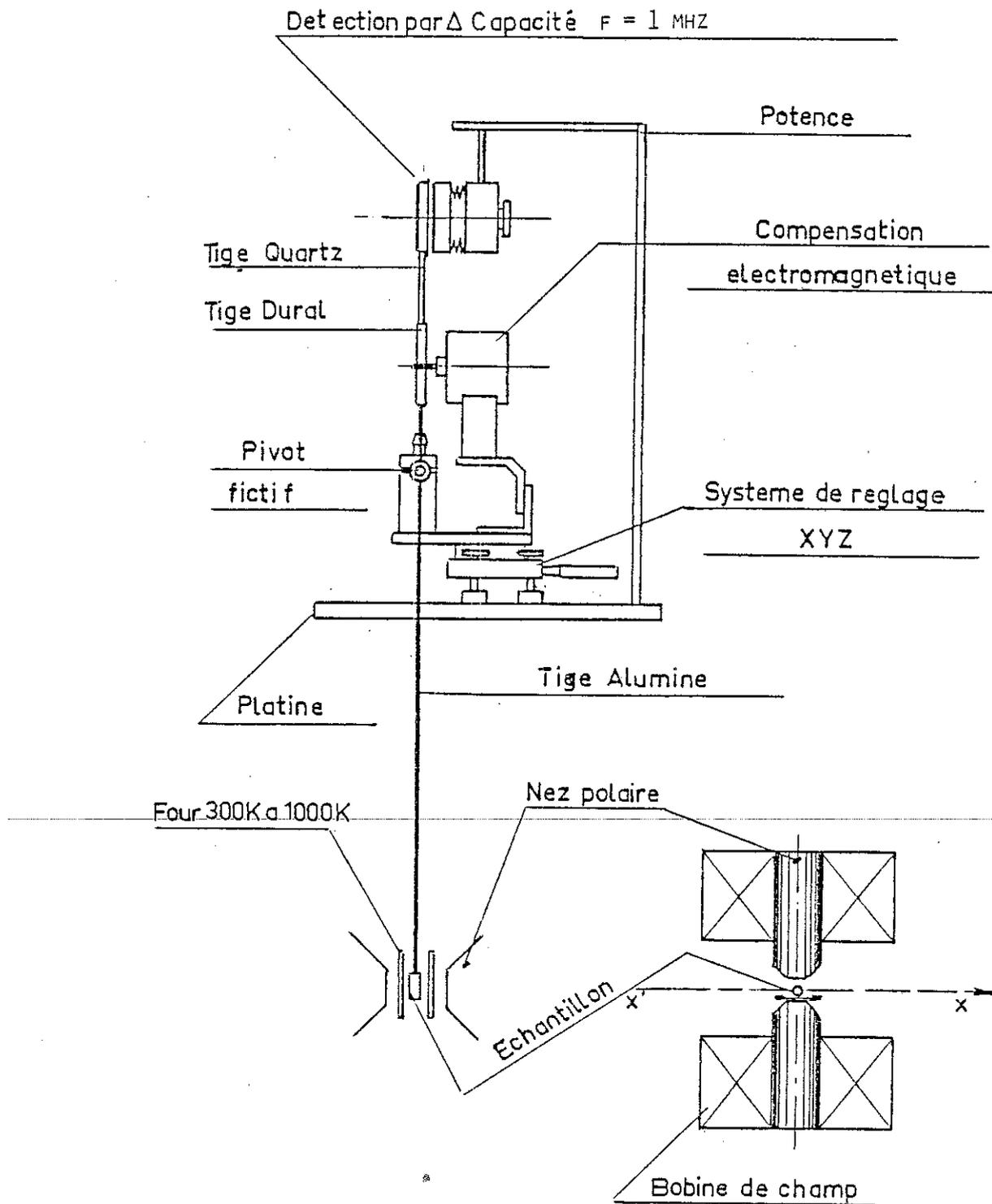


Figure II - 2 : Principe de la balance magnétique ultrasensible 1000 K

La tige en alumine est maintenue au zéro automatiquement à l'aide d'un courant de compensation parcourant la bobine et ajusté grâce au détecteur de déplacement H.F. La mesure de la susceptibilité se ramène ainsi à celle d'un courant et l'étalonnage se fait à l'aide de corps de susceptibilité connue (Gd_2O_3 dans notre cas).

L'électro-aimant utilisé comporte des pôles permettant d'obtenir un vecteur grad H^2 de fort module et uniforme dans un volume important. Une alimentation stabilisée en courant permet de faire varier le champ magnétique utilisé et le maintenir constant à une valeur maximale de près de 12 000 oe dans l'entrefer minimum, et d'environ 10 000 oe dans la zone utile.

La température de l'échantillon est mesurée grâce à une sonde de platine maintenue en contact avec l'ampoule de quartz contenant l'échantillon. Le four est alimenté par une régulation de température programmable.

Les informations nécessaires (température, champ, courant de compensation...) sont recueillies d'une façon entièrement automatique grâce à une unité d'acquisition de données constituée d'un voltmètre numérique, d'un scanner et d'une imprimante.

III - LE S.Q.U.I.D. [8]

Certaines mesures d'aimantation à basses températures ont été effectuées à l'aide du S.Q.U.I.D. installé par G. Fillion au Laboratoire de Magnétisme du CNRS de Grenoble. Le principe de cet appareil de conception récente est exposé ci-dessous :

Principe de fonctionnement

Le S.Q.U.I.D. (Superconduction Quantum Interference Device) a été mis au point aux U.S.A. en 1962. Le premier magnétomètre à S.Q.U.I.D fonctionnant sous champ intense a été commercialisé 16 ans plus tard. Comme dans beaucoup de magnétomètres, l'échantillon est animé d'un mouvement d'oscillation entre deux

bobines de mesure. Mais ici, les bobines de mesure sont remplacées par deux anneaux supra-conducteurs à jonction Josephson (Figure II-3).

Le S.Q.U.I.D utilise en effet deux propriétés des corps supra-conducteurs : l'effet Meissner et l'effet Josephson. Lorsqu'on place un anneau métallique dans un champ magnétique et qu'on le refroidit, il peut devenir supraconducteur ; alors le courant qui y prend naissance crée un champ magnétique qui s'oppose au flux dans le matériau, c'est l'effet Meissner. Si le champ magnétique extérieur est supprimé, le courant induit va continuer indéfiniment à circuler et à entretenir un flux magnétique dans l'anneau. Si au contraire on fait croître le champ magnétique au-delà d'une certaine valeur critique ($H_c = 2000$ oersted pour le Niobium), l'anneau redevient brutalement à l'état normal et devient perméable au champ magnétique extérieur.

Lorsqu'on sépare deux supraconducteurs par une mince couche d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur, les paires d'électrons qui constituent le courant dans le métal supraconducteur traversent la jonction par effet tunnel. Pour des courants assez faibles, la jonction se comporte, elle-même, comme un métal supra-conducteur : il n'y a aucune tension à ses bornes, c'est l'effet Josephson continu. Cependant, la jonction n'a pas les mêmes propriétés que les supraconducteurs qu'elle relie. En particulier, son courant et son champ magnétique critique sont beaucoup plus faibles. En présence d'un flux magnétique extérieur, la jonction transite, devient résistive et il apparaît une tension à ses bornes ; elle revient ensuite à l'état supraconducteur puis transite à nouveau, ainsi de suite. Le temps de commutation est extrêmement faible : 10^{-12} seconde environ. La jonction est parcourue par un courant qui s'annule toutes les fois qu'elle est traversée par un quantum de flux magnétique ($1 \text{ quantum} = h/2c = 2 \cdot 10^{-15}$ Weber).

Schématiquement, un S.Q.U.I.D continu (à effet Josephson continu) est constitué de deux demi-anneaux séparés par deux jonctions Josephson. La tension qui apparaît entre les deux parties est proportionnelle au flux magnétique qui a traversé les jonctions et donc au moment magnétique de l'échantillon. Un S.Q.U.I.D permet de mesurer des champs 10^6 fois plus faibles que le champ terrestre ou des moments magnétiques de l'ordre de 10^{-9} u.e.m.

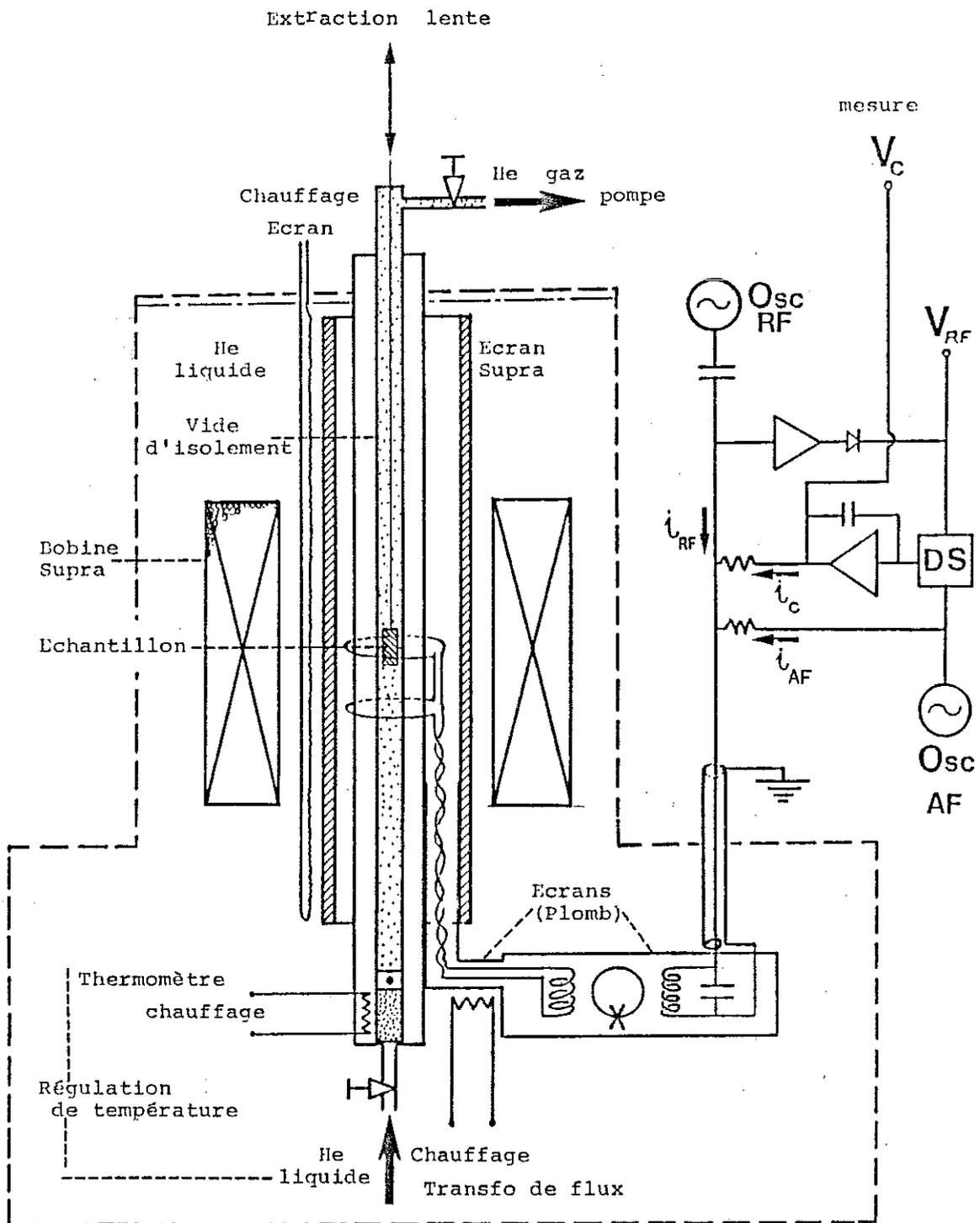


Figure II - 3 : Schéma de principe du S.Q.U.I.D

IV - APPAREILLAGE A CHAMP MAGNETIQUE INTENSE

Bien que le magnétomètre à échantillon vibrant affiche une précision de mesure remarquable, le champ magnétique maximum fourni s'avère par contre dans certains cas insuffisant pour atteindre la saturation de l'aimantation.

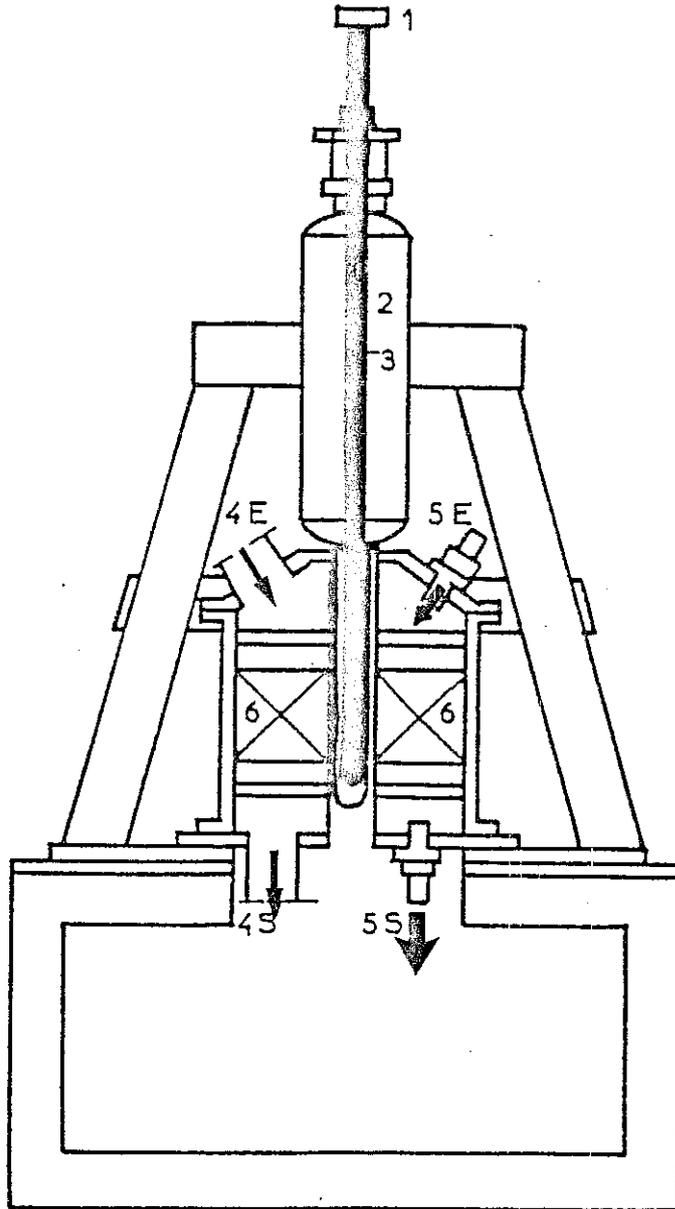
Description de l'installation

Les mesures d'aimantation sont effectuées par la méthode d'extraction axiale proposée en 1905 par P. Weiss [9] et développée quelques années plus tard par G. Foex et R. Forrer [10]. Les champs magnétiques statiques intenses sont produits par des bobines sans fer du type Bitter [11] et peuvent atteindre la valeur de 150 KOe dans un diamètre utile de 50 mm ; la puissance absorbée est alors de 5 MW (figure II-4).

Les différents éléments permettant d'alimenter la bobine dissipent une puissance nominale de 25 MW et nécessitent de ce fait un refroidissement hydraulique très performant. Celui-ci est assuré par une circulation d'eau déminéralisée dans un circuit fermé.

Le système permettant de faire varier la température de l'échantillon se compose d'un vase cryogénique rempli d'hélium liquide et d'un enroulement chauffant bobiné en double spirale autour de l'échantillon. La température est mesurée grâce à deux thermosondes, l'une en platine, l'autre en carbone logées côte à côte dans une capsule métallique, avec laquelle l'échantillon est maintenu en contact. On peut faire varier la température entre 1,5 et 300 K. La mise en contact thermique, à l'aide d'hélium gazeux, de l'échantillon et du bain cryogénique permet d'abaisser la température. Pour des températures supérieures à celle du bain, on alimente en courant les enroulements chauffants après avoir isolé au préalable ceux-ci de l'enceinte d'hélium liquide.

L'échantillon est fixé au bout d'une tige qui se déplace à l'intérieur d'un thermostat à double enceinte.



- 1 système d'exploitation
- 2 cryostat
- 3 thermostat
- 4 E entrée } circuit de refroidissement
- 4 S sortie }
- 5 E entrée } circuit électrique
- 5 S sortie }
- 6 bobine de Bitter

Figure II - 4 : Schéma de principe de l'ensemble expérimental de mesures d'aimantation en champs intenses

Quatre petites bobines de mesure connectées en série-opposition sont placées autour de l'échantillon. Deux d'entre elles assurent la détection de signaux, et les deux autres servent de bobines de compensation en réduisant la fluctuation du champ dues aux vibrations mécaniques.

Principe de mesure

La mesure d'aimantation est basée sur le principe de l'extraction axiale dont le schéma est représenté par la figure II-5. L'échantillon E, orienté, est

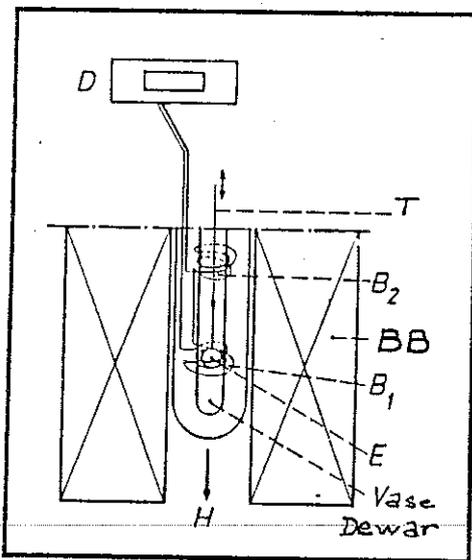


Figure II-5 : Schéma du principe de mesure par extraction axiale

soumis à un champ magnétique H vertical, créé par la bobine de Bitter BB. Cet échantillon est placé au centre de la première bobine de détection B_1 ; il est déplacé d'un mouvement de translation jusqu'au centre de la deuxième bobine de détection B_2 (bobinée en sens inverse par rapport à B_1). Ces deux bobines sont connectées à un détecteur D qui peut être soit un galvanomètre balistique, soit un voltmètre intégrateur numérique.

La variation de flux magnétique créée par le déplacement de l'échantillon est proportionnelle à l'aimantation de celui-ci.

L'aimantation et le champ sont étalonnés par référence à une sphère monocristalline de nickel.

V - LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION [12]

Dans l'étude de certains composés, la diffraction électronique nous a été d'une grande utilité tant au point de vue qualitatif que quantitatif.

Nous allons exposer en gros dans ce qui suit, le principe de base du microscope électronique à transmission et donner un aperçu de la microscopie à très haute résolution. Cette dernière nous a permis de mettre en évidence un grand nombre de phénomènes relatifs aux désordres existants dans les structures cristallines.

Description de l'appareillage

Le microscope électronique à transmission se compose d'un canon à électrons, de 2 lentilles condenseur magnétiques L_{c1} et L_{c2} permettant de dévier et donc de focaliser le faisceau d'électrons, d'un porte-échantillon E, d'une lentille objectif L_o , d'une lentille diffraction L_d , d'une lentille intermédiaire L_i , de deux lentilles projecteur L_{p1} et L_{p2} , d'un écran fluorescent et d'une série de trois diaphragmes D_1 , D_2 et D_3 intercalés entre les lentilles (Figure II-6).

La combinaison des distances focales de ces lentilles permet d'agrandir et de visualiser le diagramme de diffraction.

Les électrons sont produits par le canon à électrons à partir d'un filament de tungstène en pointe ou d'une cathode à l'hexaborure de lanthane (LaB_6) porté à 2000°C environ (émission thermoionique). Ces électrons sont ensuite accélérés par une tension stabilisée entre la cathode et une anode. Le faisceau obtenu est monocinétique ; sa propagation nécessite un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr.

Il existe plusieurs méthodes de préparation d'échantillons [13,14], mais nous nous limiterons à la description de celle que nous avons utilisée dans notre étude, et qui est actuellement la plus répandue.

L'échantillon sous forme d'un monocristal ou d'une poudre doit subir en premier lieu un broyage fin ; il est suivi d'une mise en suspension dans un liquide avec dispersion éventuelle aux ultra-sons. Une grille porte-objet très fine en cuivre recouverte par une membrane de carbone de faible épaisseur permet de recueillir ensuite les petits cristallites en suspension dans le liquide. Après séchage de la grille, les cristaux de petite taille (10 à 0,01 μm) se trouvent distribués aléatoirement sur la membrane qui présente des trous (Figure II-7).

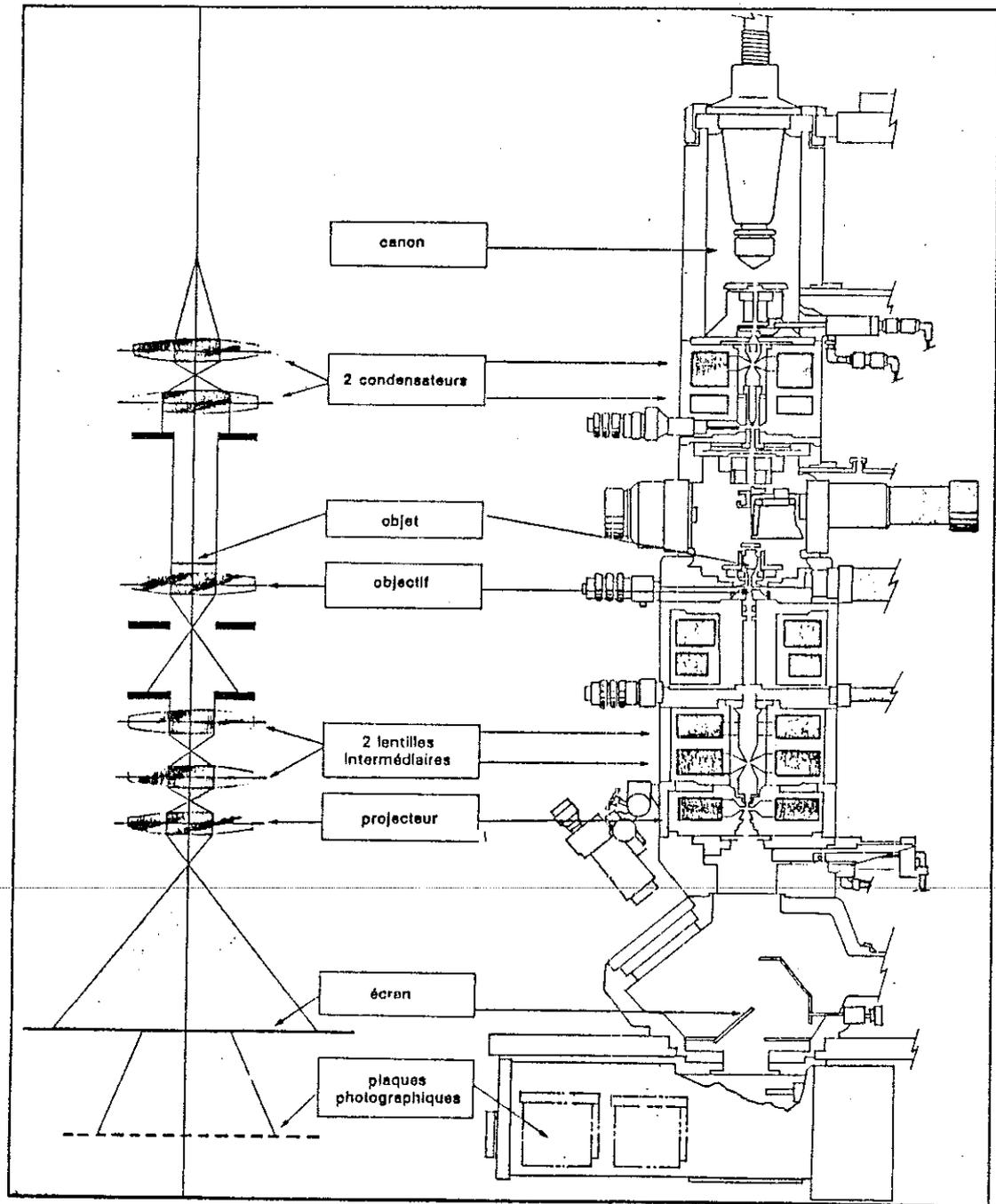


Figure II - 6 : Schéma de montage et comparaison optique du microscope électronique

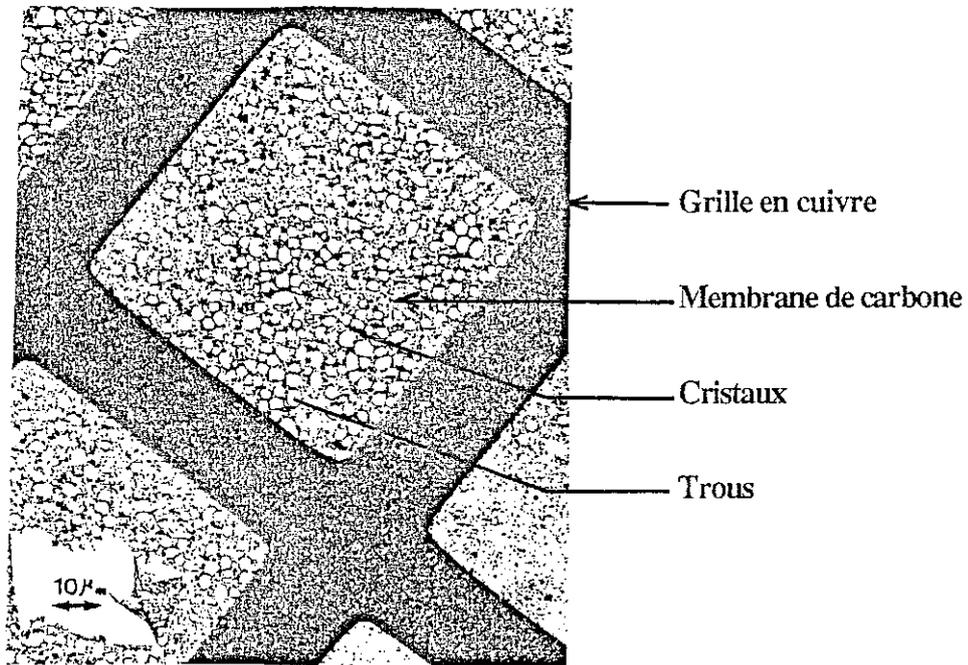


Figure II-7 : Grille en cuivre avec une fine membrane de carbone trouée, sur laquelle sont disposés de petits cristaux

La grille peut être fixée latéralement au support mobile d'une tige porte-objet et peut tourner autour de deux axes de rotations perpendiculaires A_1 et A_2 , (Figure II-8).

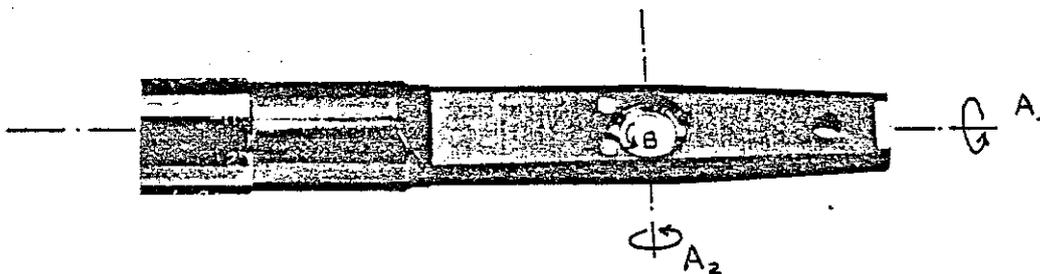


Figure II-8 : Porte-objet "double inclinaison, entrée latérale"

Principe de fonctionnement

Le principe du microscope électronique est basé sur l'association onde-particule des électrons.

Le faisceau d'électrons arrive sur l'échantillon après avoir été condensé par les deux premières lentilles. Il est ensuite diffracté et transmis par le cristal avant de traverser la première lentille d'agrandissement (lentille objectif). Enfin, les trois dernières lentilles visualisent le diagramme de diffraction puis le projettent sur l'écran fluorescent. Afin de corriger les diverses anomalies optiques, des diaphragmes sont intercalés entre les lentilles et permettent d'obtenir des images de bonne qualité et bien centrées.

Dans les microscopes électroniques classiques (à électrons dits rapides), tels que celui décrit ci-dessus, la tension d'accélération est de l'ordre de 100 à 120 KeV. Mais il existe d'autres microscopes peu performants à très hautes tensions, supérieures à 1 MeV et caractérisés par une haute résolution.

L'avantage principal du microscope électronique à haute résolution est de pouvoir examiner des préparations d'épaisseur 3 à 10 fois plus grandes que dans le microscope classique. La pénétration des électrons dans la matière est en effet plus grande. Il présente toutefois l'inconvénient d'occasionner dans certains cas, des dommages d'irradiation du composé étudié, en créant un désordre dans la succession des plans cristallographiques de la structure.

Le pouvoir séparateur du microscope électronique est limité par les effets de diffraction à la pupille d'ouverture de l'objectif. Il est traduit par la relation donnant la distance de résolution :

$$d = 0,61\lambda/n.\sin\alpha \quad (1)$$

d représente la plus petite distance entre deux points de l'objet permettant encore la séparation de leurs images données par l'objectif

λ est la longueur d'onde du faisceau d'électrons

n est l'indice de réfraction du milieu entre objet et objectif

α est l'ouverture de l'objectif

La résolution d'un microscope est donc d'autant plus haute que la distance d est petite. Ceci revient, compte tenu de la relation (1) à diminuer λ et augmenter n et α , ou chacune séparément. Pour des électrons de 100 KeV par exemple, la longueur d'onde associée est d'environ $4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}$ compte tenu :

1) de la relation de L. de Broglie :

$$\lambda = h/mv \quad (2)$$

où λ = longueur d'onde associée correspondant à tout corpuscule de masse m animé d'une vitesse v

h = la constance de Planck

2) de l'équation reliant la vitesse v , des électrons à la tension d'accélération V :

$$1/2 mv^2 = eV \quad (3)$$

Les relations (2) et (3) conduisent à l'équation :

$$\lambda = h (2 mV [1 + eV/2mc^2])^{-1/2}$$

Ainsi, en faisant varier la tension V , nous pouvons produire des faisceaux d'électrons de différentes longueurs d'onde. A de fortes tensions par exemple, ces longueurs d'onde peuvent être beaucoup plus faibles que celles des ultra-violets ou des rayons X :

$$\begin{aligned} V = 100 \text{ KV} & \quad \lambda = 0.0371 \text{ \AA} \\ V = 120 \text{ KV} & \quad \lambda = 0.0330 \text{ \AA} \\ V = 200 \text{ KV} & \quad \lambda = 0.0251 \text{ \AA} \\ V = 1000 \text{ KV} & \quad \lambda = 0.0087 \text{ \AA} \end{aligned}$$

La longueur d'onde λ du faisceau d'électrons étant très petite devant les paramètres cristallins, le rayon $L = 1/\lambda$ de la sphère d'Ewald sera très grand par

rapport aux paramètres du réseau réciproque. Il en résulte que dans le domaine des petits angles de diffraction, la sphère d'Ewald pourra être assimilée à son plan tangent (Figure II-9 (a)).

Remarque

Les rayons X ont une longueur d'onde très courte, mais on ne sait pas construire les lentilles correspondantes. Cependant, il est possible de former l'image d'un objet en calculant la transformée de Fourier du spectre de diffraction. Déterminer la structure d'un cristal par diffraction des rayons X revient à construire une image, avec une résolution $d < 1 \text{ \AA}$.

Le fait de travailler en diffraction électronique à transmission sur des échantillons minces, provoque un relâchement important des conditions de diffraction suivant la normale à l'échantillon. Il en résulte des noeuds de diffraction ayant la forme de fins bâtonnets perpendiculaires à la préparation (Figure II-9 (a)).

Il y a réflexions sélectives hkl d'intensité non nulle lorsque la sphère d'Ewald coupe le bâtonnet de diffraction correspondant. Dans le cas où le faisceau incident est parallèle à une rangée $[uvw]$ importante du réseau et compte tenu de la faible courbure relative de la sphère d'Ewald, on observera un grand nombre de réflexions simultanées autour de la réflexion 000. Celles-ci correspondent aux plans (hkl) ayant la direction $[uvw]$ comme axe de zone (figure II-9(b)).

Le diagramme D_2 appelé diaphragme objectif ou diaphragme de contraste, peut être déplacé dans le plan focal de l'objectif ; l'on distingue trois cas :

a) Image en champ clair

Le diaphragme est centré sur le faisceau de façon à éliminer tous les rayons diffractés ayant un angle 2θ trop important ($\sim 10^{-2}$ à 10^{-3} rd) et à ne laisser passer que les rayons transmis qui contribuent à la formation de l'image (Figure II-10(a)) ; le cristallite apparaît sombre sur fond clair.

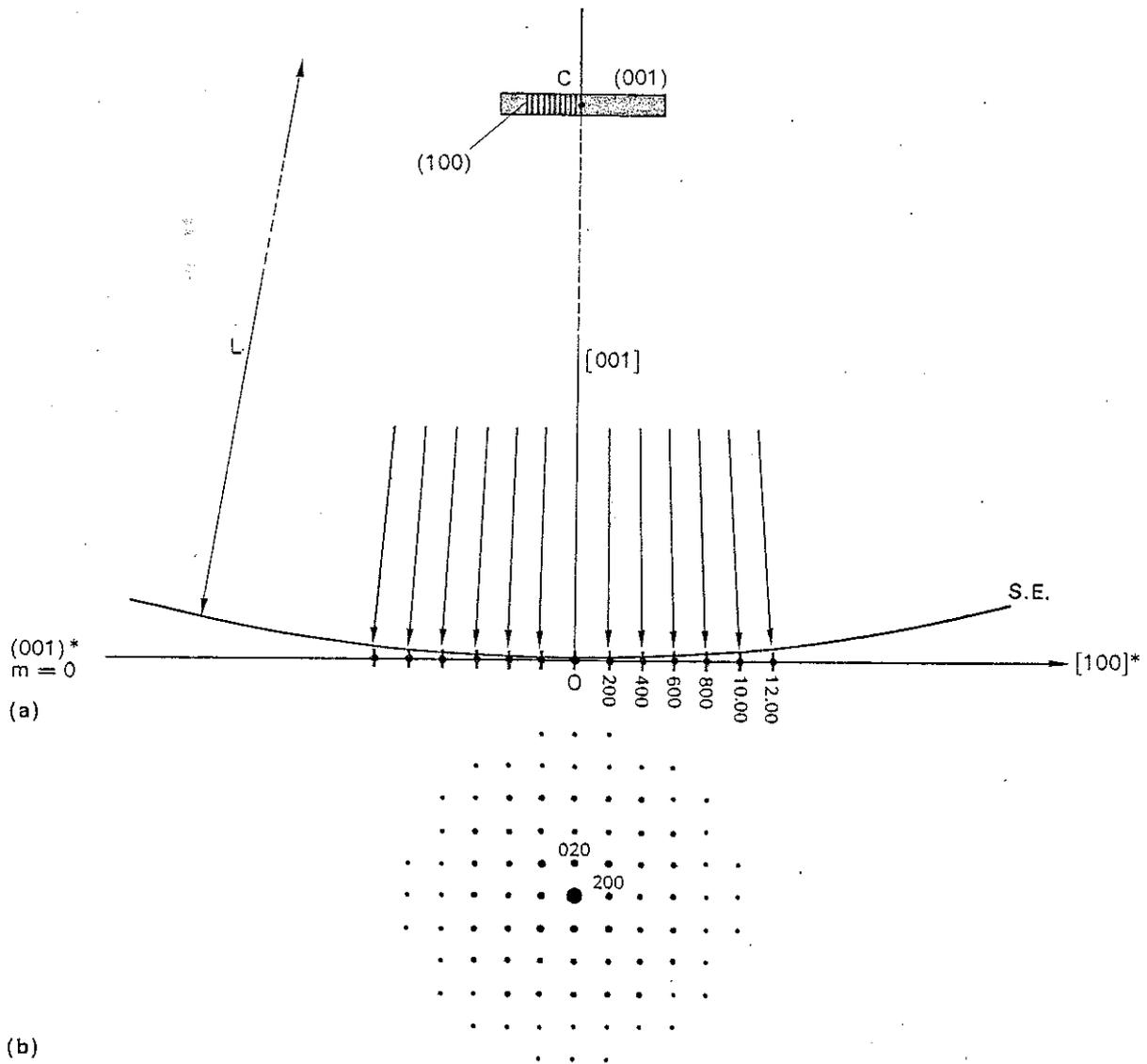


Figure II-9 : Schéma de principe de la diffraction électronique

- a) Diffraction électronique par transmission : représentation de l'intersection de la sphère d'Ewald avec l'espace réciproque de diffraction (plan $(001)^*$, $m = 0$) ; l'axe de zone étant parallèle à la direction $[001]$
- b) Aspect du diagramme de diffraction correspondant.

b) Image en champ sombre

Le diaphragme est centré sur le faisceau diffracté hkl , le faisceau direct étant arrêté ; seuls les rayons qui correspondent à la réflexion sélective hkl contribuent à la formation de l'image (Figure 10(b)) ; le cristallite apparaît clair sur fond sombre.

c) Formation de franges du réseau

Le diaphragme est centré de façon à laisser passer les deux faisceaux direct et diffracté (Figure 10(c)) qui interfèrent pour former des franges traduisant la périodicité unidimensionnelle du réseau cristallin.

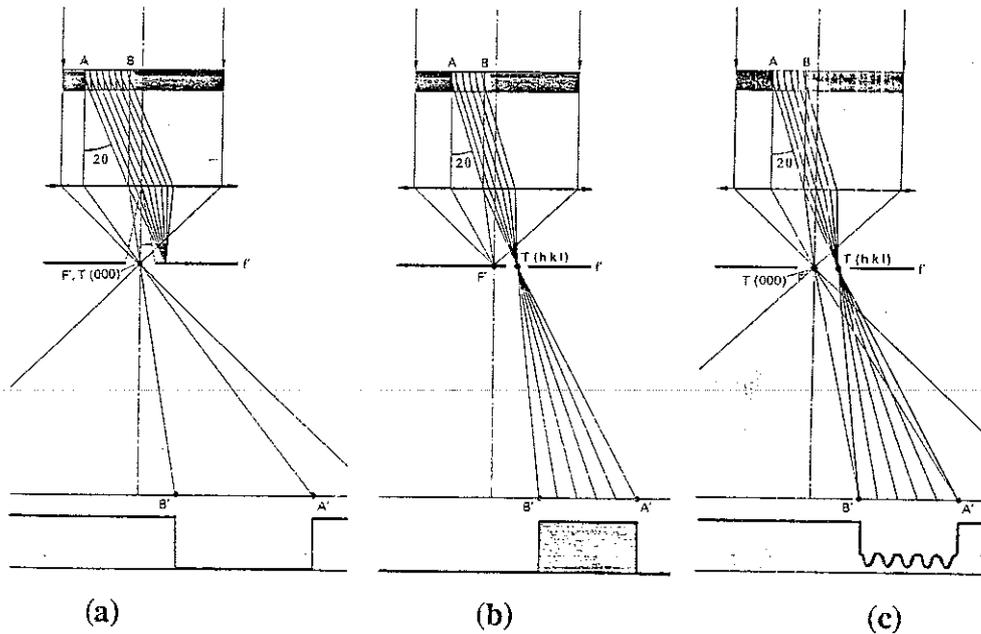


Figure II-10 : Interprétation géométrique du contraste

- (a) Particule diffractante cristalline, image en champ clair
- (b) Particule diffractante cristalline, image en champ sombre
- (c) Ensemble de particules diffractantes cristallines colinéaires, formation de franges de réseau en champ clair

En effet, l'amplitude en un point $x'y'$ du plan image sera, au grandissement g de l'objectif près, la transformée de Fourier de l'amplitude

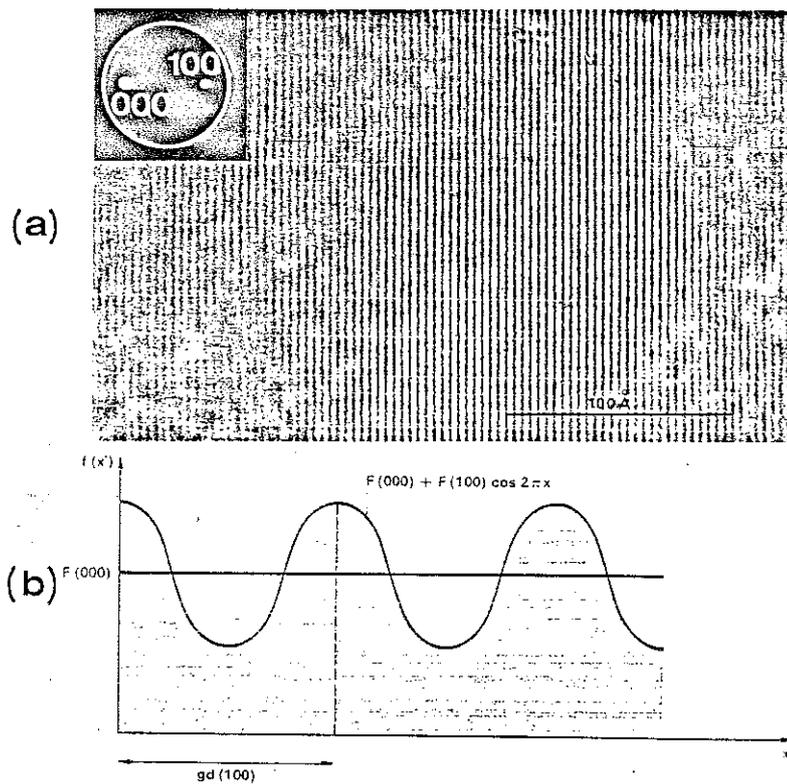


Figure II-11 :

(a) Image en champ clair avec le rayon transmis 000 et la réflexion 100 symétriques par rapport à l'axe optique. On observe la résolution sinusoïdale des plans réticulaires (100)

(b) Série de Fourier de deux termes, dont un constant :
variation sinusoïdale de l'amplitude dans le plan image de l'objectif.

diffusée en tous points xy du plan focal limité par le diaphragme de contraste. Pour une réflexion $hk0$ d'un cristal centrosymétrique, cette T.F. s'écrira :

$$\begin{aligned} f(x',y') &= K \sum_h \sum_k F(hk0) \cos 2\pi (hx + kz) \\ &= K [F(000) + F(100) \cos 2\pi x + \dots] \end{aligned}$$

Pour mettre en évidence la périodicité d'une famille de plans hkl , il suffit qu'il y ait interférence entre deux rayons au moins, le rayon direct 000 et un rayon diffracté, par exemple : 100 correspondant aux deux premiers termes de la série de

Fourier. Celle-ci se limite à :

$$f(x',y') = K [F(000) + F(100) \cos 2\pi x]$$

L'image obtenue est donc comparable à une projection de Fourier–Bragg effectuée avec les réflexions situées à l'intérieur du diaphragme objectif, et se traduit par des franges sinusoïdales rectilignes parallèles aux plans (100), (Figure II–11).

VI - LA MICROSONDE ELECTRONIQUE [12,15]

Principe de la méthode et description du dispositif

Le microanalyseur à sonde électronique (couramment appelé "microsonde électronique") peut être considéré comme un tube à rayons X à foyer fin, dont on aurait remplacé l'anticathode en métal pur par un échantillon à étudier, le rayonnement X primaire caractéristique étant analysé par un spectromètre. Le principe de cette méthode a été appliqué par Castaing [16] qui a mis au point la première microsonde.

L'appareillage (Figure II–12) se compose d'une colonne sous vide, analogue à celle d'un microscope électronique, contenant un ensemble d'optique électronique formé par un canon à électrons (1) porté à un potentiel V_0 (1 à 50 KV), une anode (2) reliée à la masse et un système de lentilles électromagnétiques (3). Cet ensemble optique produit un faisceau électronique très fin, d'intensité $0,1 \mu\text{A}$ au niveau de la préparation (4). Un ou plusieurs spectromètres (5) permettent de focaliser les rayons X issus d'une source pratiquement ponctuelle.

Il existe deux modes de fonctionnement possibles :

a) Sonde fixe sur un point de l'échantillon

Pour l'analyse qualitative, le spectromètre explore toute la gamme de longueurs d'onde émises accessibles. Il est possible de déterminer tous les éléments présents dans les composés à étudier, à partir du Bore ou même du Beryllium, dans certains appareils.

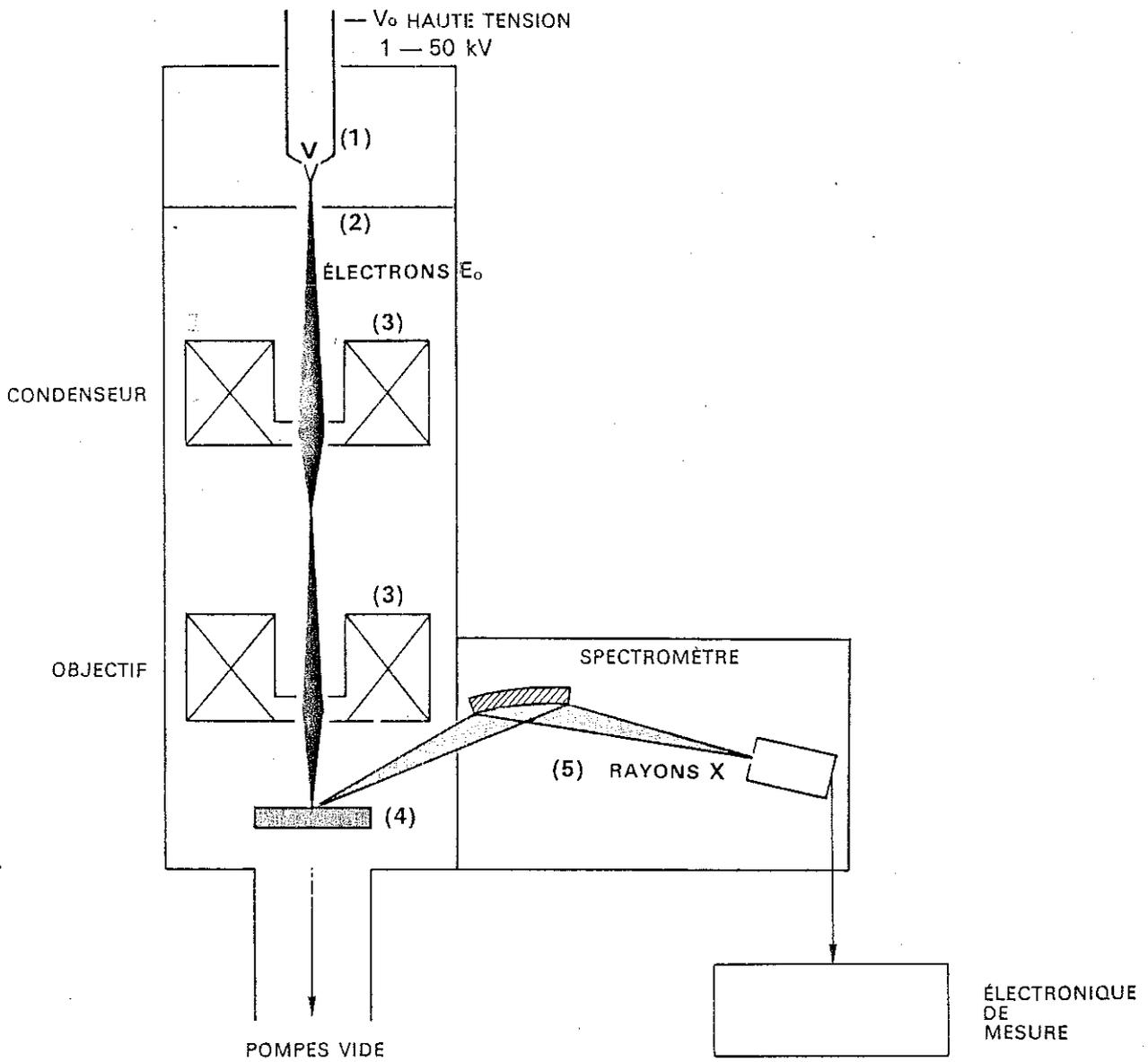


Figure II - 12 : Schéma de principe du microanalyseur à sonde ionique

Pour l'analyse quantitative, le spectromètre est fixé sur la longueur d'onde caractéristique de l'élément considéré ($K\alpha$ par exemple) et on compte le nombre d'impulsions. Après corrections, le résultat est donné sous forme de concentration (fraction de masse) de l'élément.

Ces deux analyses ne sont cependant pas à l'abri d'incertitudes et d'erreurs de mesures. Dans l'analyse qualitative par exemple, les causes d'incertitude d'identification d'un élément sont :

- les pics parasites, la résolution insuffisante du spectromètre, le déplacement instrumental des pics dû à la variation de température du cristal analyseur (spectromètre) et le déplacement chimique pour les couches profondes des éléments moyens et lourds.

Pour l'analyse quantitative, nous distinguons deux types d'erreurs :

- Erreurs instrumentales :

telles que la dérive du courant de sonde et la variation des caractéristiques du système de mesure.

- Erreurs dues à l'échantillon :

telles que l'erreur de position et d'orientation (critique pour les corrections d'absorption), le déplacement chimique, la contamination (recouvrement rapide de l'échantillon d'une couche de carbone, issu d'un vide moyen, pouvant fausser les résultats), l'évaporation de certains éléments de la surface de l'échantillon, et l'émission X anormale.

La précision de l'analyse dépend également des mesures statistiques (erreur statistique de comptage) et des corrections (incertitudes sur les coefficients d'absorption).

b) Sonde mobile par balayage de l'échantillon

Le spectromètre étant fixé sur la longueur d'onde caractéristique d'un élément à analyser, on détermine la répartition de cet élément dans l'échantillon.

Méthode de correction

Il existe diverses méthodes de correction apportée à la microanalyse X. Les principales sont, la méthode ZAF (modèle des trajectoires moyennes) et la méthode de Monte-Carlo (modèle des trajectoires individuelles).

Ces méthodes sont des perfectionnements qui ont été apportés aux principes énoncés par Castaing et al. [17] sur les bases physiques de l'analyse quantitative.

A titre d'exemple, nous exposerons en bref le principe de la méthode ZAF universellement utilisée dans l'étude des cibles massives [18].

La méthode ZAF est une technique entièrement analytique dont plusieurs versions (peu différentes entre elles) ont été programmées sur ordinateur.

La grandeur recherchée est la concentration vraie C_A de l'élément A dans l'échantillon au point analysé. Elle s'obtient à partir du rapport :

$$K_A = I_A / I_{(A)}$$

des intensités caractéristiques mesurées sur l'échantillon et sur le témoin pour les mêmes conditions de bombardement électronique et de détection des rayonnements.

Le principe du calcul de correction consiste à prendre en première approximation pour concentration vraie C_A^o , la concentration apparente :

$$k_A / \sum_i K_i \quad (4)$$

puis de calculer l'intensité totale des rayonnements primaire et secondaire

émergeant de l'échantillon, soit :

$$I_A = I_A^\ominus + I_{FC_A} + \sum_q I_{f^q_A} \quad (5)$$

avec

I_A^\ominus : intensité du rayonnement primaire émergeant de l'anticathode sous l'angle θ

I_{FC_A} : intensité du rayonnement secondaire de fluorescence émergeant de l'anticathode sous l'angle θ et produit par l'excitation du spectre continu

$I_{f^q_A}$: intensité (s'il y a lieu) du rayonnement secondaire de fluorescence émergeant de l'anticathode sous l'angle θ et produit par l'excitation d'une raie caractéristique q d'un élément i contenu dans l'échantillon en concentration C_i .

De même, l'intensité totale des rayonnements émergeant du témoin sera :

$$I_{(A)} = I_{(A)}^\ominus + I_{FC_{(A)}} + \sum_q I_{f^q_{(A)}} \quad (6)$$

($\sum_q I_{f^q_{(A)}} = 0$ pour un témoin élémentaire)

A partir de ces deux intensités, on en déduit une valeur calculée de k_A , puis par itération une nouvelle valeur C^1_A de la concentration. Dans le cas d'un rayonnement X caractéristique émis par tous les éléments contenus dans l'échantillon, plusieurs techniques d'itération peuvent être utilisées pour la détermination de la concentration des différents éléments.

VII - LE DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE A 4 CERCLES [19]

Le diffractomètre automatique à 4 cercles permet de mesurer les intensités diffractées par un monocristal ; sa géométrie est plus complexe que celle des appareils à rayons X habituels.

Description et principe de mesure

Le cristal est placé sur une tête goniométrique, elle-même fixée à un ensemble de berceaux mobiles permettant à l'échantillon d'avoir trois degrés de liberté, dans la trajectoire du faisceau de rayons X, (Figure II-13). L'ensemble est appelé Goniomètre. Le détecteur de rayons X est lui aussi mobile en rotation autour d'un axe. L'intersection des quatre axes de rotation est l'échantillon à étudier.

Les différents angles de rotation sont dans la géométrie Kappa du Cad 4 de Nonius :

PHIK = rotation de la tête goniométrique
 KAPPA = rotation du support de la tête gonio
 OMK = rotation du bloc Omega
 2 THETA = rotation du détecteur

Cette géométrie permet de ramener n'importe quel noeud du réseau réciproque dans le plan horizontal et sur la sphère d'Ewald. On peut ainsi mesurer avec précision l'intensité du pic de diffraction et même choisir le trajet du noeud à travers la sphère d'Ewald.

Deux procédures sont souvent utilisées :

- dans la première, appelée mesure en " ω scan", le compteur est maintenu immobile à l'angle 2θ pendant que l'angle de rotation du bloc Oméga varie. Ce type de balayage est souvent utilisé aux angles faibles.

La deuxième méthode est appelée mesure en " $\theta/2\theta$ scan" dans laquelle le cristal et le détecteur sont en rotations couplées. La vitesse du deuxième est le double de celle du premier.

Ces deux méthodes de balayage permettent ainsi d'analyser les noeuds du réseau réciproque dans deux directions perpendiculaires de l'espace. Un grand nombre de directions intermédiaires sont également possibles (Figure II-14).

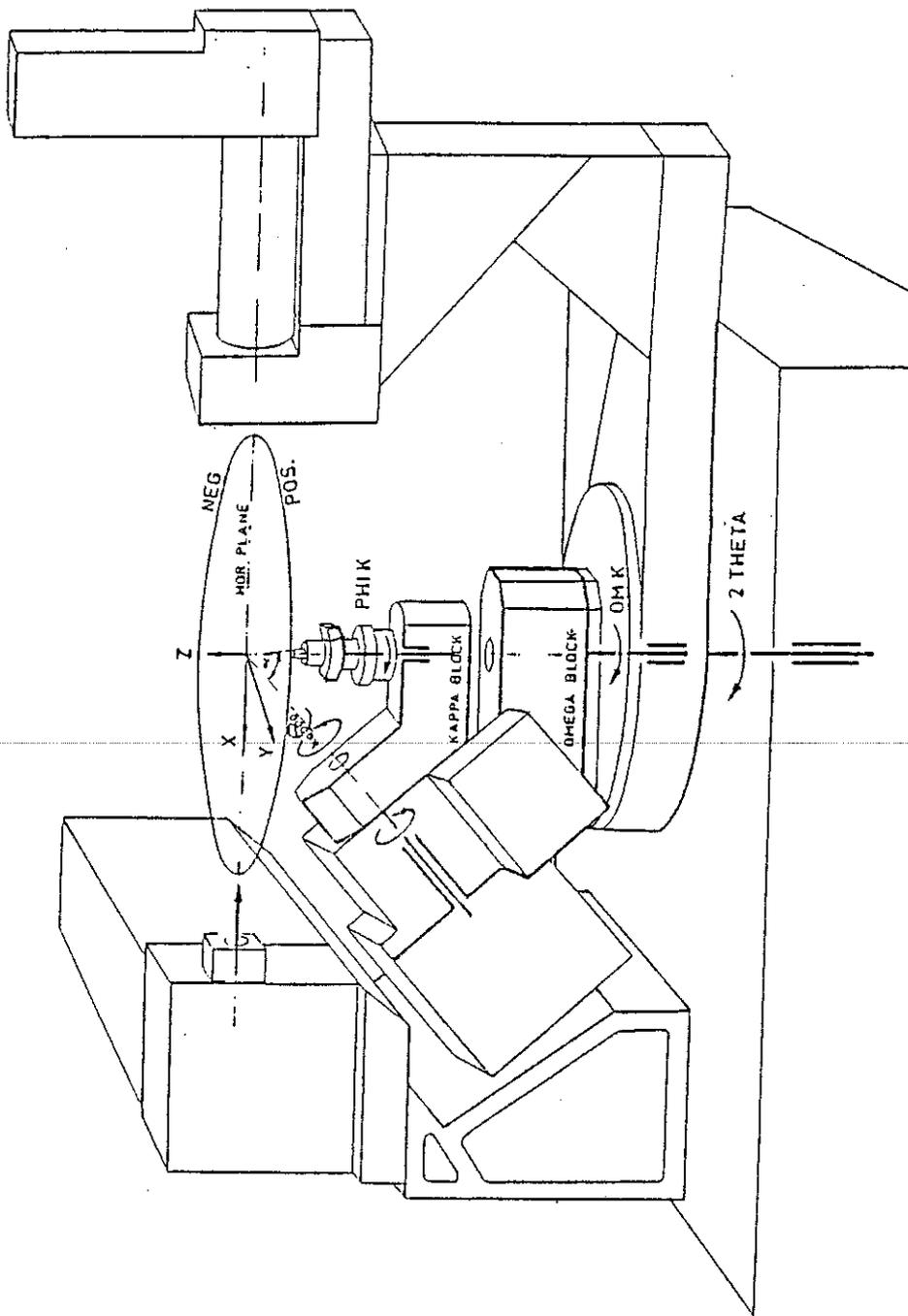


Figure II - 13 : Schéma de principe du diffractomètre à 4 cercles

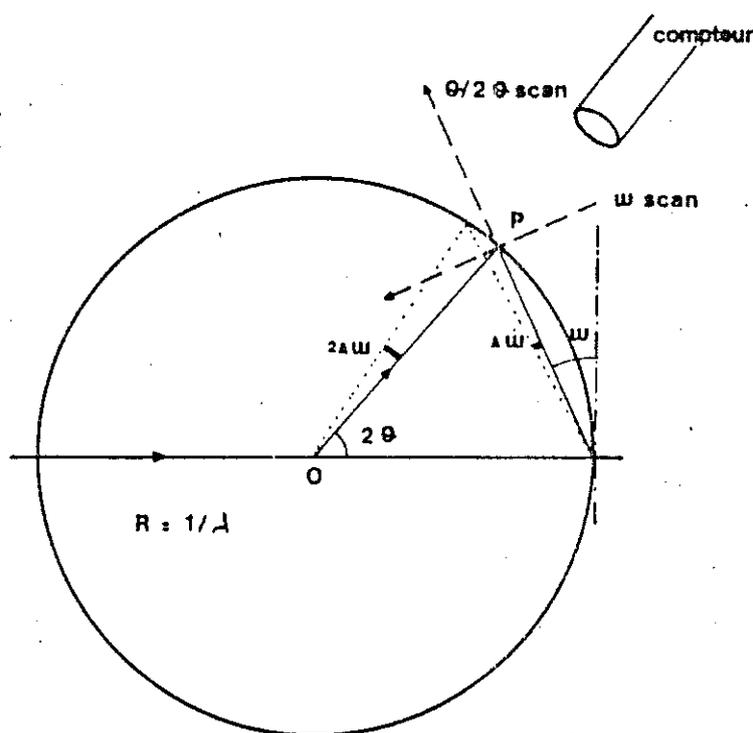


Figure II-14 : Les deux balayages habituellement employés pour la mesure des intensités intégrées : les flèches indiquent dans quelles directions est exploré le réseau réciproque

En général, les intensités sont mesurées par intégration d'une façon continue avec deux mesures supplémentaires en un point fixe de part et d'autre du pic de diffraction pour l'estimation du fond continu.

VIII - L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE [20 à 22]

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) est une technique permettant d'étudier les phénomènes thermiques, physiques ou chimiques, qui apparaissent lorsque des matériaux sont chauffés, tels que les points de fusion, les transitions de phase, etc... Elle tient son nom de l'utilisation du thermocouple différentiel.

Principe de l'analyse

Le principe de l'analyse thermique différentielle consiste en la mesure de la différence de température ΔT entre l'échantillon (T_E) et un corps de référence (T_R) de composition chimique stable dans le domaine de température exploré (en

général de la poudre d'alumine calcinée à haute température) en fonction de la température T de l'enceinte contenant l'échantillon et la référence (Figure II-15).

L'enregistrement de l'écart ΔT en fonction de T est effectué généralement pour une vitesse de montée en température de l'enceinte constante et dans certains cas, il est possible de procéder à des descentes linéaires en température. La régulation de la température de l'enceinte est assurée par un troisième capteur de température (en général un thermocouple).

Les changements de température survenant dans l'échantillon peuvent être dus à des variations enthalpiques exothermiques ou endothermiques.

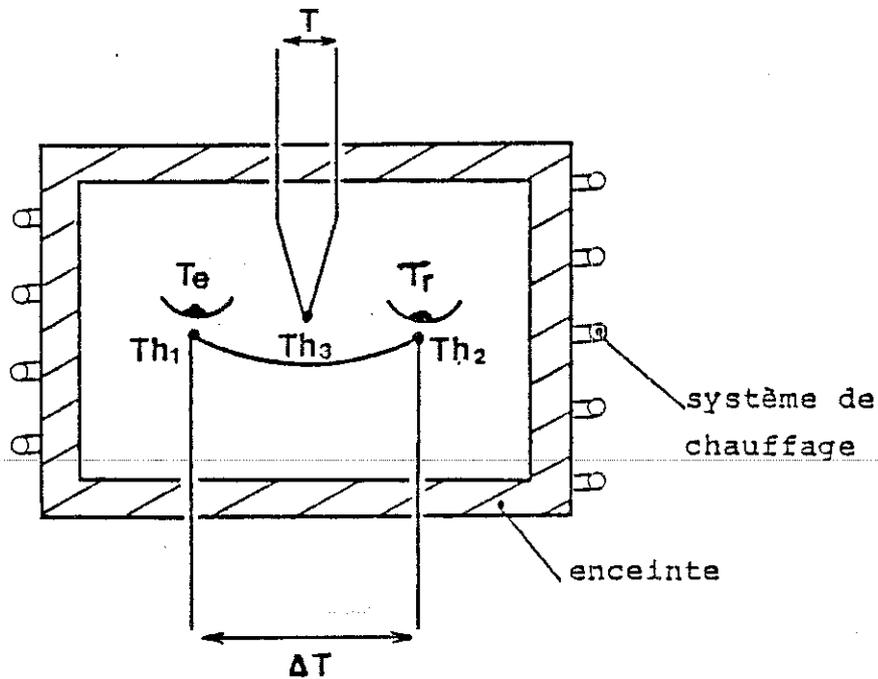


Figure II-15 : Schéma de principe d'un analyseur thermique différentiel

La figure II-16 représente deux types de thermogrammes dans le cas d'une transition endothermique. Le premier (a) est obtenu en analyse thermique classique dans laquelle, seule la température de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps. Dans les deux cas, les pics observés correspondent à une transition au sein de l'échantillon.

La figure II-16 représente deux types de thermogrammes dans le cas d'une

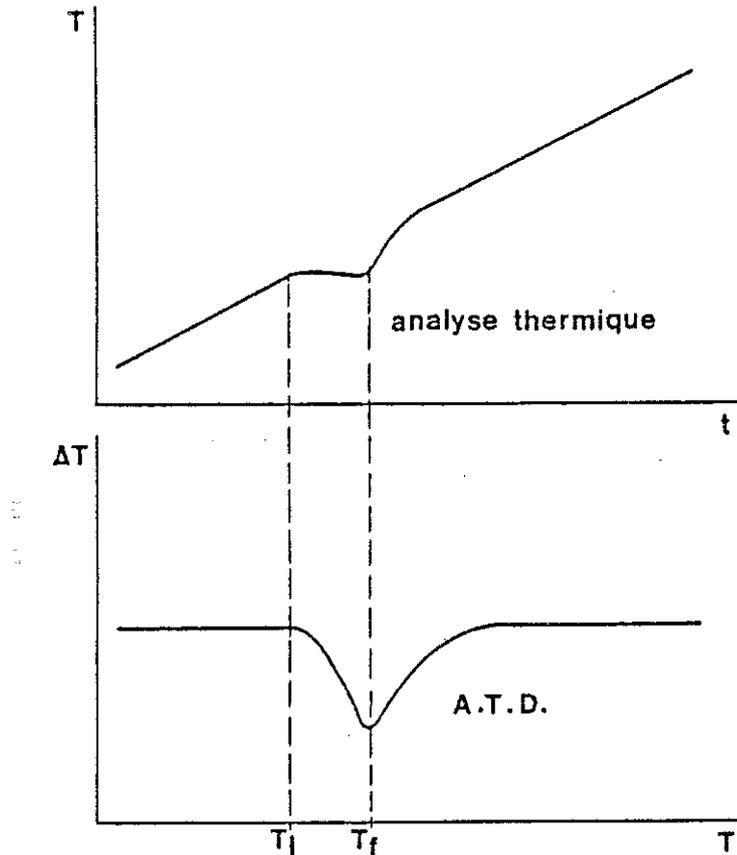


Figure II-16 : Thermogrammes obtenus en analyse classique et en A.T.D.

- (a) Variation de la température de l'échantillon en fonction du temps
 (b) Différence de température échantillon-référence en fonction de la température échantillon + référence

transition endothermique. Le premier (a) est obtenu en analyse thermique classique dans laquelle, seule la température de l'échantillon est enregistrée en fonction du temps. Dans les deux cas, les pics observés correspondent à une transition au sein de l'échantillon.

IX - MESURE DE LA CONDUCTIVITE IONIQUE PAR LA METHODE DES IMPEDANCES COMPLEXES

Les mesures d'impédances ont été effectuées à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert SOLARTRON type 1174 muni d'un générateur de tension. Ce dernier peut couvrir une plage de fréquence s'étendant de 10^{-4} à 10^6 Hz. La

cellule de mesure peut être portée à des températures variant entre "l'ambiante" et 1200°C grâce à un four contrôlé en température. L'appareillage a été mis au point par G. Delabouglisse à l'Institut National Polytechnique de Grenoble.

Description de la cellule de mesure

Le schéma théorique de la cellule de mesure est représenté par la figure II-17. L'échantillon (monocristal ou céramique) est un cylindre plein de longueur L (généralement comprise entre 5 et 10 mm). Sur chacune de ses extrémités sont réalisées des électrodes par dépôt métallique (peintures à l'argent ou au platine par exemple). L'échantillon est ensuite placé entre deux disques métalliques A et B supposés parfaitement conducteurs de même diamètre d .

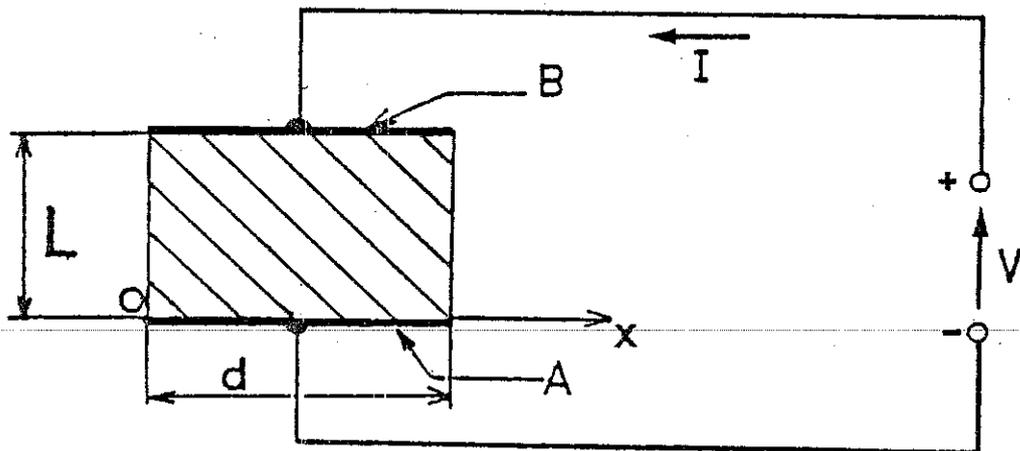


Figure II-17 : Cellule de mesure théorique

Principe de mesure

Le principe de la mesure consiste à appliquer aux bornes des électrodes une tension alternative et à mesurer l'impédance de l'échantillon (matériau + électrode) en fonction de la fréquence, et ceci, sur une gamme de fréquence aussi étendue que possible. Le diagramme obtenu est représenté par la figure II-18(a) dans lequel un point de la courbe est repéré par les parties

réelles $R(Z)$ (en abscisses) et imaginaire $I(Z)$ (en ordonnées) de cette impédance complexe. L'échantillon dont l'impédance présente une telle évolution en

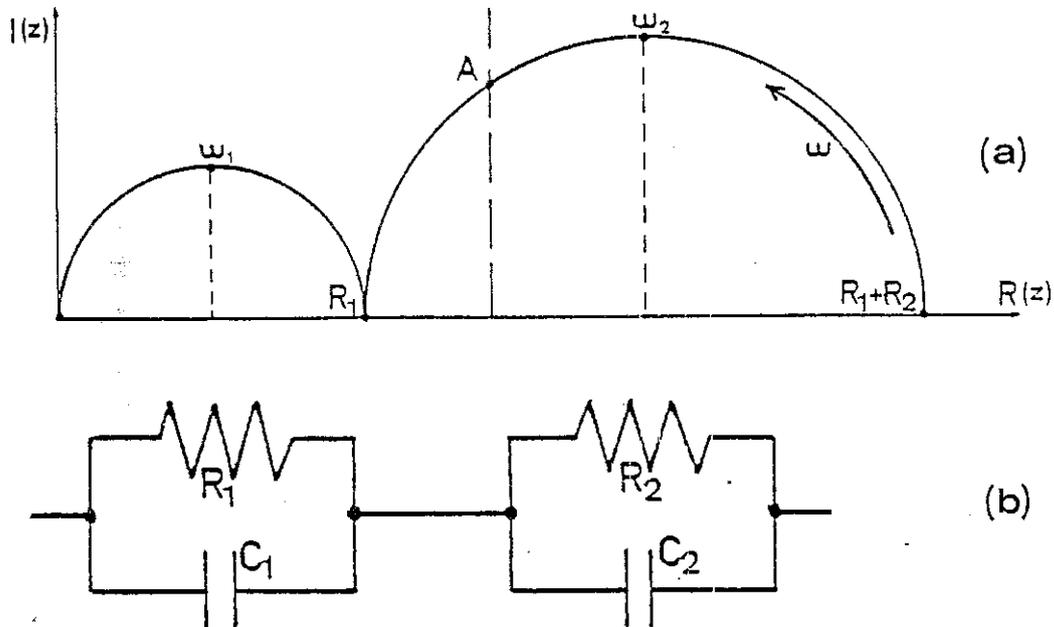


Figure II-18 : Diagramme d'impédance type d'une cellule de mesure (échantillon) (a) et circuit électrique équivalent (b), avec $\omega_1 R_1 C_1 = 1$, $\omega_2 R_2 C_2 = 1$

fonction de la fréquence peut être assimilé au circuit équivalent de la figure II-18(b). Le circuit $R_1 C_1$ correspondant au premier demi-cercle est attribué au comportement électrique du matériau et le circuit $R_2 C_2$ correspondant au deuxième demi-cercle est attribué à celui du système de l'interface matériaux-électrodes.

Dans la figure II-19 sont représentées les courbes idéales d'impédance suivant le type d'électrodes utilisées.

La variation de la conductivité d'un conducteur ionique est donnée par la relation suivante :

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{-Ea/RT}$$

où σ_0 = facteur préexponentiel ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$)

E_a = énergie d'activation ($J \cdot mole^{-1}$)

R = constante des gaz ($J \cdot K^{-1} \cdot mole^{-1}$)

T = température absolue (K)

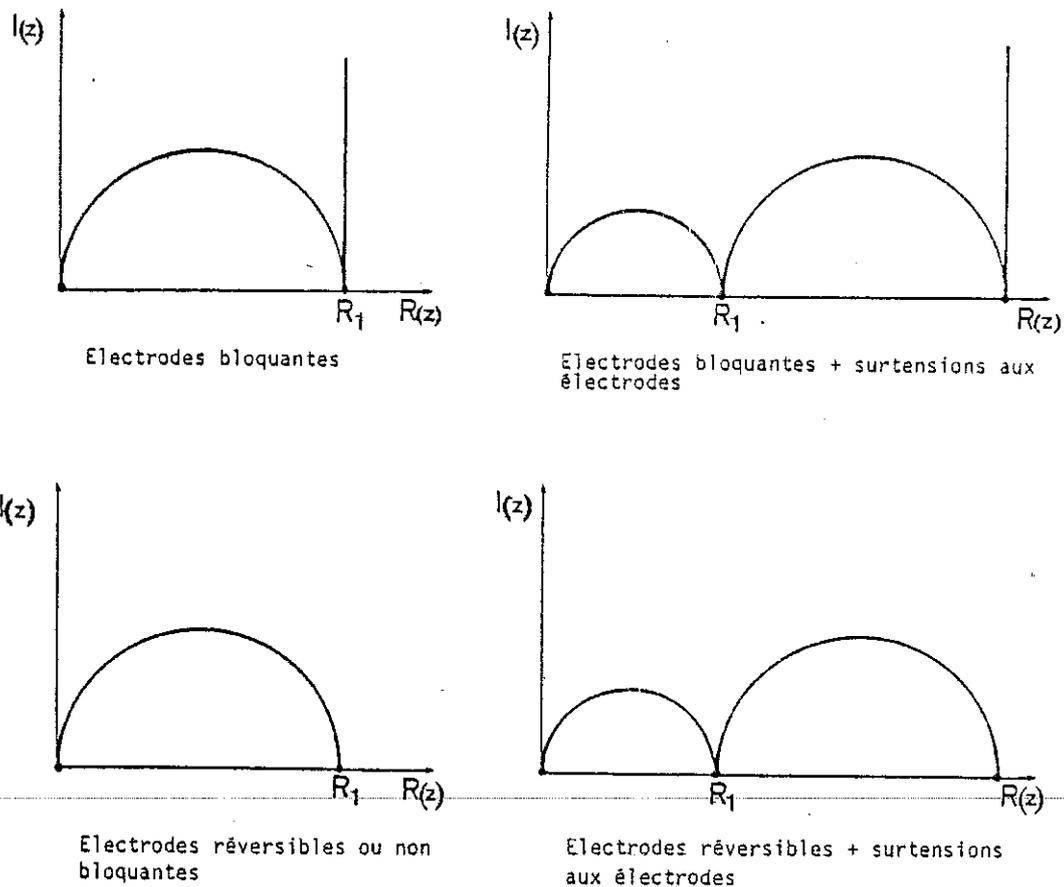


Figure II-19 : Diagrammes d'impédance de quatre cellules typiques

L'énergie d'activation est définie comme étant l'énergie minimale nécessaire au passage d'un ion d'un site à un interstice ou d'un site à un autre site vide. On peut la mesurer graphiquement en traçant $\text{Log}(\sigma \cdot T)$ en fonction de $1/T$. En effet, la courbe obtenue est une droite décroissante de pente E_a/R , et de valeur à l'origine, $\text{Log}\sigma_0$.

Les bons électrolytes solides ont des valeurs de E_a inférieures à 0,2 eV environ [23].

En l'absence de toute conductivité électronique parasite, la conductivité d'un composé à liaison partiellement ionique est couramment de l'ordre de $10^{-10} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les matériaux dont la conductivité dépasse $10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, sont appelés "super-conducteurs ioniques" [24].

REFERENCES

- [1] . S. FONER,
Rev. Sci. Instr., **27**, 548 (1956)

- [2] . D. O. SMITH,
Rev. Sci. Instr., **27**, 261 (1956)

- [3] . S. FONER,
Bull. Am. Phys. Soc. Ser. II., **2**, 128 (1957)

- [4] . DWIGHT, MENYUK et SMITH,
J. Appl. Phys., **29**, 491 (1958)

- [5] . S. FONER,
Rev. Sci. Instr., **30**, 548 (1959)

- [6] . A. ZIEBA et S. FONER,
Rev. Sci. Instr., **53** (9), 155 (1982)

- [7] . A. ZIEBA et S. FONER,
Rev. Sci. Instr., **54** (2), 137 (1982)

- [8] . B. W. PETLEY,
"La Recherche", **133**, 604 (1982)

- [9] . P. WEISS,
J. Phys. et Rad. 1, **4**, 473 (1905)

- [10] . G. FOEX et R. FORRER,
J. Phys. et Rad., **7**, 180 (1926)

- [11] . F. BITTER,
Rev. Sci. Instr., **7**, 482 (1936)

- [12] . J. P. EBERHART,
"Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides",
Doin eds Paris (1976)
- [13] . L. REIMER,
Elektronenmikr. Unters. Präparationsmeth.,
Springer, Berlin (1959)
- [14] . "Microscopie Electronique",
7^e Congr. Internat., Grenoble (Ed. Favard P.) (1970)
Soc. Franç. Microscop. Electron., Vol. 1 et 2, Paris (1970)
- [15] . "Microanalyse et microscopie électronique à balayage",
Ecole d'été de Saint-Martin-d'Hères (1978)
- [16] . R. CASTAING,
Thèse Paris,
Publication ONERA N°55 (1952)
- [17] . R. CASTAING et J. DESCAMPS,
J. Phys. et Rad., 16, 304 (1955)
- [18] . J. HENOC et F. MAURICE,
VIth Int. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis, Osaka, 113 (1971)
University of Tokyo Press (1972)
- [19] . J. VICAT,
Thèse Grenoble (1977)
- [20] . H. LECHATelier,
Bull. Soc. Franç. Minéral., 10, 204 (1887)
- [21] . H. LECHATelier,
Z. Physik. Chem., 1, 396 (1887)

- [22] . W. J. SMOTHERS et Y. CHIANG,
"Differential thermal analysis. Theory and practice",
Chem. Publish. Co., New York (1958)
- [23] . S. SKAARUP
"Solid electrolytes" Lyngby, Denmark (1983)
- [24] . G. DELABOUGLISSE
Thèse d'Université, Grenoble (1981)
-

CHAPITRE III

PREPARATION ET CARACTERISATION DES FERRITES β'' DE POTASSIUM-SODIUM

- Poudres
- Monocristaux
- Caractérisation
 - * Chambre à focalisation
 - * Chambre de précession
 - * Microscope électronique
 - * Microsonde de Castaing
 - * A.T.D.
 - * Conductivité ionique

I - PREPARATION DES ECHANTILLONS

I-1-Introduction

Le ferrite de potassium a été préparé pour la première fois en 1951 par V. Cirilli et C. Brisi [1] en essayant de substituer du potassium au cation Me^{2+} dans des composés de type magnétoplombite $MeO.6M_2O$ ($M = Pb, Sr, Ba...$) [2]. Des études faites sur le ferrite de potassium [1, 3, 4] montrèrent que ce composé cristallisait dans une maille hexagonale et avait comme composition $K_2O.11Fe_2O_3$ analogue à celle de l'alumine β idéale, $Na_2O.11Al_2O_3$. Ohtsubo et Yamaguchi [5] étudièrent en détail ce composé dans le système binaire, $K_2O-Fe_2O_3$ en utilisant l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X. Ils conclurent que la composition chimique de la phase stable du ferrite de potassium n'était pas $K_2O.11Fe_2O_3$ mais $K_2O.7Fe_2O_3$. D'autres auteurs [6] peu après proposèrent pour ce ferrite de potassium la composition chimique $K_2O.6Fe_2O_3$. En 1965, C.J.M. Rooymans et al. [7] obtenaient un composé différent dans le même système $K_2O.Fe_2O_3$. La composition chimique de ce composé était selon eux $K_2O.5Fe_2O_3$ et sa maille avait un axe c environ 1,5 fois plus grand que celui de la phase $KFe_{11}O_{17}$, l'axe a étant le même : 5,93 Å. La symétrie était rhomboédrique. D'autres composés étaient également obtenus dont l'un correspondant à la phase $KFe_{11}O_{17}$.

En 1968, K.O. Hever [8] synthétisait un ferrite β mixte au potassium et sodium de formule chimique $K_xNa_{1-x}Fe_7O_{11}$ avec $x = 0,87$. Il obtenait également un ferrite mixte au sodium et potassium de symétrie rhomboédrique et de composition chimique : $M_2O.5Fe_2O_3$ où $M^+ = 0,89 Na^+ + 0,11 K^+$. L'axe c était là aussi 1,5 fois celui du ferrite β .

Dans son étude des ferrites de potassium, W.L. Roth et al. [9] obtenaient des composés appartenant aux deux types de phases signalés plus haut et mesuraient leur conductivité ionique. Dans les deux types de composés, il était constaté que la proportion d'atomes de potassium était plus élevée que dans la composition idéale proposée en premier lieu pour le ferrite β , $K_2O.11Fe_2O_3$. Des phases non stoechiométriques de ferrite β riche en potassium ont également été obtenues et étudiées du point de vue électrique par G.J. Dupley et al. [10,11] et

par A.T. Howe et al. [12]. Dans ces composés, l'excès de potassium est électriquement compensé par du fer bivalent. La formule chimique générale s'écrit : $K_{1+x}Fe_{11}O_{17}$ avec $0,09 \leq x \leq 0,26$. G.J. Dupley et al. ont proposé une formule générale plus explicite : $K_{(1,09+x)}Fe^{III}_{11-x}Fe^{II}_xO_{17,05}$ en rapport avec le modèle de Roth [13]. Ce dernier suggère que le déséquilibre des charges est compensé par un ion oxygène qui se place dans un interstice du plan de conduction ; l'introduction de cet oxygène entraîne le déplacement d'un ion Al^{3+} à partir d'un site octaédrique vers une position interstitielle tétraédrique proche du plan, (création de défauts de Frenkel). Lorsque des cations de charge moins élevée (Fe^{2+}) sont présents dans la structure le nombre d'ions oxygène interstitiels nécessaires pour maintenir l'équilibre des charges est réduit.

Dans le but d'étudier la conductivité des ferrites β au potassium dopés avec l'oxyde d'un métal divalent, T. Takahashi et al. [14,15] ont synthétisé deux types de composés de formules générales respectives $K_2O \cdot (6-x)Fe_2O_3 \cdot xMeO$ ($Me = Zn, Mg, Ni$) et $((1+x)/2)K_2O \cdot 6Fe_2O_3 \cdot xMeO$ ($Me = Ni, Zn$). Dans ces composés, le potassium en excès occuperait les sites mO plutôt que les sites BR [16,17] et la compensation des charges s'effectuerait selon le modèle de Roth [13].

En 1980, J.P. Boilot et al. [18] ont déterminé la structure cristalline précise du ferrite $K_{1,55}Fe_{10,92}O_{17}$ à partir des données d'un monocristal. Ils expliquent la non stoechiométrie et la compensation des charges par un double mécanisme : il existe dans les blocs spinelles des sites tétraédriques partiellement occupés et de sites octaédriques occupés en partie par du fer bivalent. Aucun défaut de Frenkel n'est apparent.

Récemment, dans le but de synthétiser des monocristaux de ferrite β au potassium de grosse taille, S. Ito et al. [19] ont utilisé un flux constitué par un mélange de $B_2O_3-K_2O-KF$. Ils ont réussi à obtenir des cristaux dont la taille est voisine de $7 \times 6 \times 1$ mm. Leur composition chimique est : $(1,1 \text{ à } 1,2)K_2O \cdot 11Fe_2O_3$.

Le ferrite β de potassium a également été étudié du point de vue magnétique par mesures de susceptibilité [20] et par spectroscopie

Mössbauer [21]. Le ferrite β est un composé ferrimagnétique dont les deux blocs S sont couplés antiferromagnétiquement par l'intermédiaire des deux cations Fe situés, en site tétraédrique, de part et d'autre du plan de conduction. Il présente donc une aimantation nulle à l'ambiante.

Comme on le voit, le ferrite β de potassium a été largement étudié. Il n'en est pas de même du ferrite β'' . Bien que citée comme étant probablement isotype de l'alumine β'' , la structure de ce composé n'a jamais été déterminée. Ses propriétés magnétiques n'avaient, non plus, jamais été étudiées.

Dans le présent travail, nous nous sommes proposés de synthétiser la phase β'' sous forme de poudre et de monocristaux, en la dopant cependant convenablement avec un cation bivalent tel que Zn^{2+} afin de stabiliser cette structure. On sait que Mg^{2+} , par exemple, stabilise l'alumine β'' [22]. Nous nous sommes proposés ensuite d'étudier ce composé du point de vue cristallographique, magnétique et électrique.

II - PREPARATION DES FERRITES β''

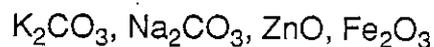
II-1-Poudres

II-1-1 Synthèse

Une série d'échantillons sous forme de poudre ont été préparés, mettant en jeu différentes proportions d'oxydes de potassium, de sodium, de zinc et de fer.

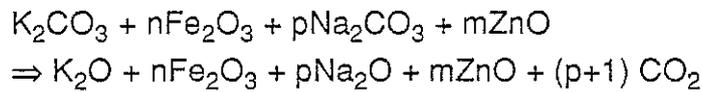
Le mode préparatoire est le suivant :

Les quatre oxydes ou carbonates



sont mélangés en proportions convenables (voir ci-après), puis portés à 500°C dans le cas des composés au potassium uniquement et à 900°C dans le cas des

composés mixtes sodium–potassium, afin de décomposer les carbonates suivant la réaction :

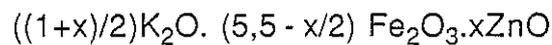


Après un broyage, le mélange décarbonaté subit un traitement thermique spécifique au composé sous atmosphère d'oxygène.

Les essais de synthèse de poudre de ferrite β'' sont :

a) Ferrites au potassium

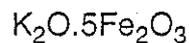
La composition chimique générale des mélanges est :



Deux composés ont été préparés pour $x = 0,3$ et $x = 1$ correspondant respectivement aux rapports $Zn/Fe = 1/32, 3/30$.

Les deux poudres ont été chauffées à $1200^\circ C$ pendant 48 heures puis retirées du four à $800^\circ C$.

Nous avons par ailleurs essayé de préparer la poudre de composition chimique :



correspondant au ferrite KFe_5O_8 rapporté par Rooymans [7]. Le mélange a été chauffé à $1150^\circ C$ pendant 48 heures puis retiré du four à $800^\circ C$.

b) Ferrites mixtes au sodium et potassium

Nous avons préparé quatre échantillons de ferrites β'' au sodium et potassium dont les compositions chimiques sont répertoriées dans le tableau III-1.

Elles ont été suggérées par l'analyse à la microsonde de monocristaux de ferrite β'' synthétisés précédemment (voir § II-2).

Tableau III-1

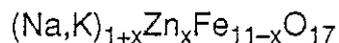
Compositions chimiques des échantillons polycristallins de ferrite β'' Na,K

| Echant. | Nombre de moles | | | | Zn/Fe | K/Na |
|---------|-------------------|-------------------|--------------------------------|------|-------|------|
| | Na ₂ O | K ₂ O | Fe ₂ O ₃ | ZnO | | |
| 1 | 0,83 | 0,17 | 5,17 | 0,33 | 2/31 | 1/5 |
| 2 | 0,83 | 0,17 | 5,17 | 0,17 | 1/31 | 1/5 |
| 3 | 0,83 | 0,17 | 4,83 | 0,17 | 1/29 | 1/5 |
| 4 | 0,70 + 0,10 | 0,30 + 0,14 | 5,33 | 0,17 | 1/32 | 1/5 |

Les mélanges 1, 2 et 3 ont été portés à 1200°C pendant 48 heures (2 jours). Une étude préliminaire de ces poudres aux rayons X avait montré qu'il était nécessaire de procéder à un recuit des mélanges à 480°C pendant 240 heures (10 jours) afin d'améliorer la cristallisation de ces composés. Le choix de cette température est justifié, comme nous le verrons plus loin, (voir §-III), par une décomposition du ferrite β'' au-delà de 500°C.

Avec le mélange 4, nous avons effectué quatre essais de synthèse en chauffant à quatre températures différentes : 1000°C, 1100°C, 1200°C et 1300°C, pendant 48 heures. Pour ce mélange, nous avons introduit dans la composition chimique un excès de sodium et de potassium afin de prévenir une évaporation possible à haute température.

Les mélanges 1 et 4 peuvent être décrits par la formule chimique générale suivante :



le premier correspondant à $x = 0,67$ et le deuxième à $x = 0,33$.

II-1-2 Diagramme de poudres

La caractérisation des matériaux polycristallins a été faite à l'aide d'un diffractomètre à poudre en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre, et d'une chambre à focalisation du type Guinier en utilisant la longueur $K\alpha$ du fer, étalonnée au silicium.

a) Ferrites au potassium

Les diagrammes de poudre de trois échantillons ferrite au potassium ont montré que les composés obtenus sont des ferrites β , $\text{KFe}_{11}\text{O}_{17}$ avec en plus, dans le cas du composé $\text{K}_2\text{O} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ et celui correspondant au rapport $\text{Zn/Fe} = 1/31$, l'impureté $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

b) Ferrite au sodium et potassium

L'étude du composé $(\text{Na,K})_{1+x}\text{Fe}_{11-x}\text{Zn}_x\text{O}_{17}$ avec $x = 0,6$ a montré que le mélange chauffé à 1200°C donnait lieu à la formation du ferrite β'' avec toutefois l'impureté ZnFe_2O_4 . Aux températures 1000°C et 1100°C , il se forme le ferrite β'' avec l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et à 1300°C nous n'obtenons que des impuretés parmi lesquelles l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Les composés 2, 3 et 4 obtenus ont été identifiés comme étant des phases pures de ferrite β'' . Cependant, le composé 4 se distingue des deux autres car mieux cristallisé ; ce qui se traduit par une meilleure définition des raies aux petits angles. Leurs paramètres de maille affinés par la méthode des moindres carrés sont donnés dans le tableau III-2.

Tableau III-2

Paramètres de maille des ferrites β'' mixtes au sodium et potassium pour différents rapports Zn/Fe

| Composés | 4 | 2 | 3 |
|----------|----------|----------|----------|
| Zn/Fe | 1/32 | 1/31 | 1/29 |
| a(Å) | 5,962(1) | 5,963(1) | 5,966(1) |
| c(Å) | 35,89(2) | 35,92(2) | 35,93(2) |

Remarquons la légère augmentation des paramètres de maille c avec l'augmentation du taux de zinc ; ce qui va dans le sens de ce que l'on pourrait prévoir.

Notons par ailleurs que toutes les poudres de ferrite β'' au sodium et potassium obtenues sont magnétiques à température ambiante avec toutefois un magnétisme plus fort pour la phase correspondant au rapport Zn/Fe = 1/32.

Le tableau III-3 donne le diagramme de poudre du ferrite β'' n° 4 obtenu. Y figure également celui de l'alumine β'' à titre de comparaison.

On observe une bonne similitude pour les raies fortes. Des raies supplémentaires apparaissent cependant dans les clichés du ferrite. Elles sont dues au pouvoir diffractant des atomes de fer et de potassium plus important que celui des atomes d'aluminium et de sodium.

Tableau III-3

* : intensité très faible

** : intensité faible

*** : intensité forte

**** : intensité très forte

| Ferrite β'' | | | | Alumine β'' [23] | | |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|------------------------|--------|------|
| h k l | d_{obs} | d_{cal} | I_{obs} | h k l | d | I |
| 0 0 3 | 12,005 | 11,965 | **** | 0 0 3 | 11,300 | **** |
| 0 0 6 | 5,989 | 5,982 | ** | 0 0 6 | 5,680 | *** |
| 0 1 2 | 4,964 | 4,962 | ** | | | |
| 0 1 4 | 4,476 | 4,475 | ** | | | |
| 1 1 0 | 2,982 | 2,981 | **** | 1 1 0 | 2,808 | *** |
| 0 1 10 | 2,948 | 2,947 | *** | | | |
| 0 1 11 | 2,762 | 2,758 | *** | 0 1 11 | 2,618 | ** |
| 1 1 6 | 2,669 | 2,668 | **** | 1 1 6 | 2,518 | *** |
| 0 2 1 | 2,577 | 2,575 | **** | 0 2 1 | 2,416 | ** |
| 0 2 2 | 2,560 | 2,555 | *** | | | |
| 0 2 4 | 2,481 | 2,481 | **** | 0 2 4 | 2,334 | ** |
| | | | | 0 0 15 | 2,274 | ** |
| 0 2 5 | 2,426 | 2,429 | * | | | |
| 1 1 9 | 2,388 | 2,388 | *** | 1 1 9 | 2,258 | ** |
| 0 2 7 | 2,306 | 2,306 | ** | 0 2 7 | 2,174 | * |
| 0 2 10 | 2,095 | 2,096 | *** | | | |
| 1 2 2 | 1,940 | 1,940 | * | | | |
| 2 1 4 | 1,906 | 1,907 | * | | | |
| 0 2 13 | 1,884 | 1,886 | * | | | |
| 1 1 15 | 1,865 | 1,866 | * | | | |
| 2 1 7 | 1,821 | 1,824 | * | | | |
| 0 3 0 | 1,721 | 1,721 | *** | 0 3 0 | 1,614 | * |
| 2 1 10 | 1,713 | 1,714 | ** | 2 1 10 | 1,598 | * |
| 0 2 16 | 1,693 | 1,693 | ** | 0 2 16 | 1,606 | * |
| 1 2 11 | 1,675 | 1,675 | *** | 1 2 11 | 1,580 | * |
| 0 3 6 | 1,653 | 1,654 | ** | 0 3 6 | 1,554 | * |
| 0 3 9 | 1,580 | 1,580 | ** | 0 3 9 | 1,486 | * |
| 1 2 14 | 1,553 | 1,553 | ** | | | |
| 2 2 0 | 1,491 | 1,490 | **** | 2 2 0 | 1,402 | *** |
| 2 2 3 | 1,480 | 1,479 | ** | | | |
| 2 1 16 | 1,473 | 1,472 | *** | | | |
| 2 2 6 | 1,446 | 1,446 | *** | | | |
| 3 1 2 | 1,428 | 1,427 | * | | | |

II-2-Monocristaux

II-2-1 Synthèse

Les échantillons monocristallins ont été préparés par la méthode de flux qui est une variante de la méthode de fusion. Elle met en jeu un fondant dans lequel se dissout le matériau à cristalliser. Ce fondant doit permettre d'abaisser la température de fusion et donc de cristallisation du composé sans entrer en réaction chimique avec le matériau à cristalliser. L'avantage de cette méthode est la possibilité de travailler à des températures raisonnables, (entre 800° et 1400°C) pour dissoudre et recristalliser des matériaux dont les points de fusion sont presque toujours supérieurs à 1500°C. Cependant, il existe dans cette méthode quelques inconvénients parmi lesquels le risque d'impuretés provenant du fondant, et introduites dans l'échantillon par substitutions d'atomes.

Les cristaux ont été préparés en utilisant un flux de $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$. En effet, dans le diagramme de phase correspondant (figure III-1), existe un eutectique E de température 1135°C. Le mélange correspondant constitué de 63 % de Fe_2O_3 et 37 % de Na_2O (introduit sous forme de carbonate) est donc un flux adéquat pour obtenir un ferrite β'' . Par ailleurs, la température de l'eutectique est inférieure à celle (1400°C) où le ferrite β'' se décompose au profit du ferrite β [9 ,24].

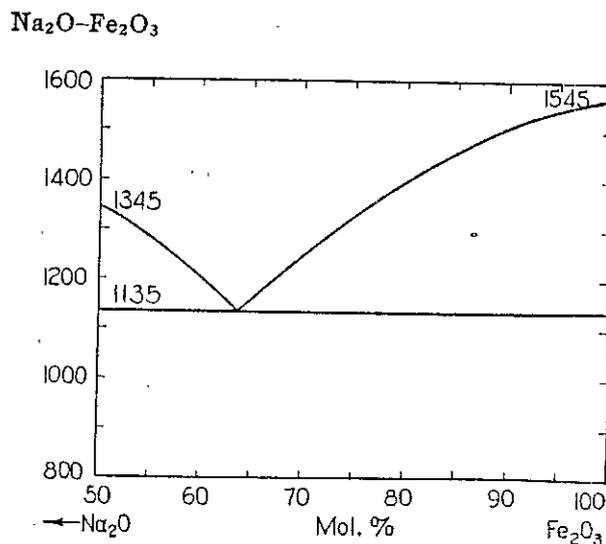
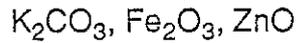


Figure III-1 : Diagramme de phase $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$

Dans un premier temps, cinq préparations du ferrite β'' ont été effectuées à partir de :



en faisant varier le rapport Zn/Fe, trois d'entre elles correspondent à des rapports Zn/Fe voisins de ceux des ferrites obtenus sous forme polycristalline tandis que les deux autres présentent un large excès de zinc soit :

$$\text{Zn/Fe} = 1/31, 2/31, 3/30, 5/30, 10/30$$

Les cinq mélanges ont été mis dans des creusets en platine auxquels on a ajouté les quantités de flux ($0,63 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 0,37 \text{ Na}_2\text{O}$) nécessaires à la croissance des monocristaux. Dans notre cas, la masse du flux était environ de cinq fois celle du matériau à cristalliser. Si l'on tient compte du flux, le rapport Zn/Fe devient :

$$\text{Zn/Fe} = 1/152, 2/165, 3/143, 5/165, 10/184$$

Les cinq préparations ont été mises au four ; le cycle thermique suivi est schématisé sur la figure III-2. Les creusets sont ensuite retirés du four à 800°C .

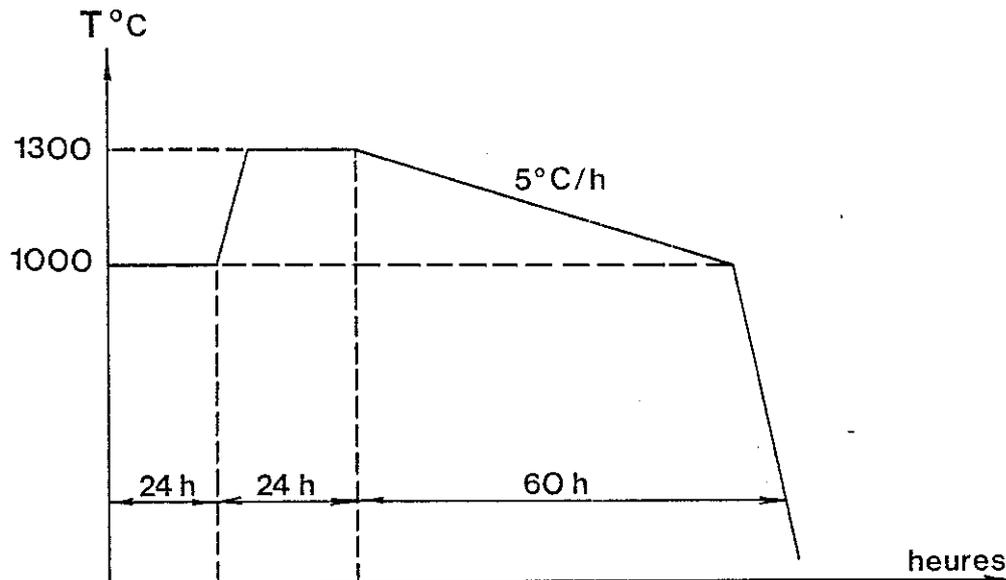


Figure III-2 : Cycle thermique suivi pour la croissance des monocristaux

II-2-2 Diagramme de poudres

La majorité des cristaux récupérés dans la masse du flux solidifié se présentait sous forme de plaquettes plus ou moins épaisses avec des faces planes et brillantes dont les dimensions pouvaient atteindre 5 mm. Les plaquettes se clivent facilement. Quand elles sont très minces, les plaquettes sont transparentes et de couleur rouge foncé.

Hormis la phase correspondant au rapport Zn/Fe = 1/31 qui ne présentait aucun cristal magnétique et de bonne qualité, les autres préparations ont donné lieu à des cristaux magnétiques en quantité comparable apparemment, quelque soit le rapport Zn/Fe.

Une étude préliminaire aux rayons X a été faite à l'aide d'une chambre à focalisation du type Guinier en utilisant la radiation $K\alpha$ du fer (1,93957 Å), et en ajoutant un étalon interne (silicium).

Nous avons choisi quelques cristaux dans chaque phase que nous avons broyés et étudiés.

Les quatre phases obtenues ont été identifiées comme étant le ferrite β ". Notons toutefois que la préparation correspondant au rapport Zn/Fe = 3/30 contenait en plus quelques cristaux d'hémalite $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Cependant, la préparation Zn/Fe = 2/31 contenait des monocristaux fortement magnétiques et d'autres moins ou pas magnétiques alors qu'ils présentaient la même morphologie. Nous avons donc été amenés à faire une sélection des monocristaux : magnétiques et non magnétiques.

Le tableau III-4 permet de comparer les clichés de poudre des phases Zn/Fe = 2/31 magnétique (m) et non magnétique (nm).

Tableau III-4

* : intensité très faible

** : intensité faible

*** : intensité forte

**** : intensité très forte

| Ferrite B'', m | | | | | Ferrite B'', nm | | | | | Alumine B'' [23] | | | | |
|----------------|---|-----------|------------------|------|-----------------|---|-----------|--------|------|------------------|---|-----------|--------|-----|
| h | k | l | d _{hkl} | I | h | k | l | d | I | h | k | l | d | I |
| | | | (Å) | | | | | (Å) | | | | | (Å) | |
| 0 | 0 | 3 | 12.005 | *** | 0 | 0 | 3 | 12.005 | *** | 0 | 0 | 3 | 11.300 | *** |
| 0 | 0 | 6 | 5.952 | ** | 0 | 0 | 6 | 5.974 | ** | 0 | 0 | 6 | 5.680 | *** |
| | | | | | 1 | 0 | 1 | 4.692 | ** | | | | | |
| 1 | 0 | 4 | 4.472 | *** | 1 | 0 | 4 | 4.472 | ** | | | | | |
| 0 | 1 | 5 | 4.185 | * | 0 | 1 | 5 | 4.185 | * | | | | | |
| 1 | 1 | 0 | 2.981 | *** | 1 | 1 | 0 | 2.973 | *** | 1 | 1 | 0 | 2.808 | *** |
| | | | | | 1 | 0 | <u>10</u> | 2.936 | ** | | | | | |
| 0 | 1 | <u>11</u> | 2.754 | *** | 0 | 1 | <u>11</u> | 2.758 | ** | 0 | 1 | 11 | 2.618 | ** |
| 1 | 1 | 6 | 2.665 | *** | 1 | 1 | 6 | 2.668 | *** | 1 | 1 | 6 | 2.518 | *** |
| 0 | 2 | 1 | 2.573 | **** | 0 | 2 | 1 | 2.570 | *** | 0 | 2 | 1 | 2.416 | ** |
| 2 | 0 | 2 | 2.554 | ** | 2 | 0 | 2 | 2.554 | ** | | | | | |
| 0 | 2 | 4 | 2.477 | *** | 0 | 2 | 4 | 2.477 | *** | 0 | 2 | 4 | 2.334 | ** |
| | | | | | 1 | 0 | <u>13</u> | 2.428 | * | | | | | |
| 0 | 0 | <u>15</u> | 2.380 | *** | 0 | 0 | <u>15</u> | 2.380 | *** | 0 | 0 | <u>15</u> | 2.274 | ** |
| | | | | | | | | | | 1 | 1 | 9 | 2.258 | ** |
| 0 | 2 | 7 | 2.301 | ** | 0 | 2 | 7 | 2.301 | ** | 0 | 2 | 7 | 2.174 | * |
| 0 | 1 | <u>14</u> | 2.290 | * | 0 | 1 | <u>14</u> | 2.290 | * | | | | | |
| 2 | 1 | 1 | 1.943 | * | | | | | | | | | | |
| 1 | 2 | 2 | 1.936 | * | | | | | | | | | | |
| 2 | 1 | 4 | 1.903 | * | | | | | | | | | | |
| 0 | 2 | <u>13</u> | 1.879 | * | | | | | | | | | | |
| 1 | 1 | <u>15</u> | 1.859 | * | | | | | | | | | | |
| 0 | 3 | 0 | 1.718 | * | 0 | 3 | 0 | 1.717 | * | 0 | 3 | 0 | 1.614 | * |
| 2 | 1 | <u>10</u> | 1.709 | * | 2 | 1 | <u>10</u> | 1.709 | ** | 2 | 1 | <u>10</u> | 1.598 | * |
| 0 | 2 | <u>16</u> | 1.688 | ** | 0 | 2 | <u>16</u> | 1.688 | ** | 0 | 2 | <u>16</u> | 1.606 | * |
| 1 | 2 | <u>11</u> | 1.669 | ** | 1 | 2 | <u>11</u> | 1.671 | ** | 1 | 2 | <u>11</u> | 1.580 | * |
| 0 | 3 | 6 | 1.651 | ** | 0 | 3 | 6 | 1.651 | ** | 0 | 3 | 6 | 1.554 | * |
| 0 | 3 | 9 | 1.576 | ** | 0 | 3 | 9 | 1.577 | ** | 0 | 3 | 9 | 1.486 | * |
| 1 | 2 | <u>14</u> | 1.548 | ** | 1 | 2 | <u>14</u> | 1.548 | ** | | | | | |
| 2 | 2 | 0 | 1.487 | **** | 2 | 2 | 0 | 1.487 | **** | 2 | 2 | 0 | 1.402 | *** |
| 2 | 2 | 3 | 1.476 | * | 2 | 2 | 3 | 1.475 | * | | | | | |
| 2 | 1 | <u>16</u> | 1.468 | *** | 2 | 1 | <u>16</u> | 1.468 | ** | | | | | |
| | | | | | 2 | 2 | 6 | 1.442 | * | | | | | |

Nous avons également entrepris quelques essais pour savoir s'il était possible d'obtenir des cristaux de la même phase mais en remplaçant le zinc par d'autres cations de taille comparable, tels que Mg^{2+} ou Cu^{2+} .

Les résultats obtenus ont été positifs, les cristaux obtenus présentent les mêmes caractéristiques morphologiques et magnétiques que ceux contenant du zinc.

Leurs diagrammes de poudre montrent clairement que ces composés sont isomorphes du ferrite β'' stabilisé au zinc.

II-2-3 Paramètres de maille

Pour déterminer la symétrie, la maille et le groupe d'espace des cristaux obtenus, nous avons utilisé une chambre de précession de Buerger et une chambre de De Jong Bouman utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène ($0,70926 \text{ \AA}$) [25].

Rappelons qu'en général tout monocristal sous forme de plaquette possède une direction particulière perpendiculaire aux faces. Pour notre cristal, cette direction est celle de l'axe c .

Ainsi, nous avons monté le cristal à étudier de façon à ce que les photos de précession permettent d'enregistrer le plan $h0l$ ($0kl$) et le plan hhl à 30° (ou à 90°) du précédent par la méthode de Buerger puis le plan $hk0$ par la méthode de De Jong -Bouman.

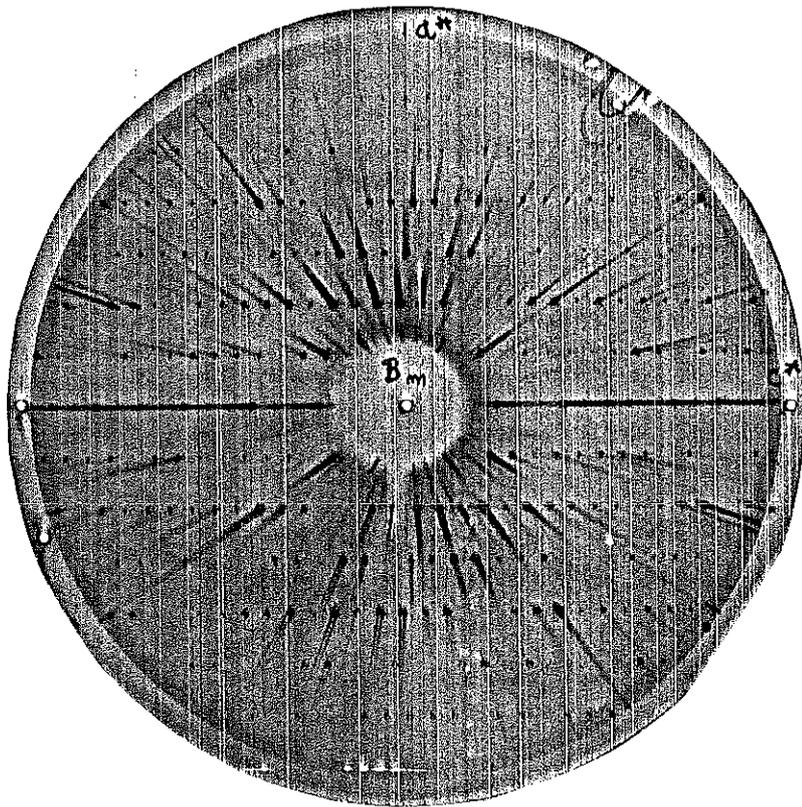
La figure III-3 représente les ² plans de diffraction cités plus haut.

Les plans $h0l$ et hhl ainsi que les photos d'axes de cône relatives aux "directions" a^* et c^* nous ont permis de mesurer les paramètres de maille, de déterminer les règles de non-extinction et par là même de préciser les groupes d'espace possibles. Les paramètres de maille sont :

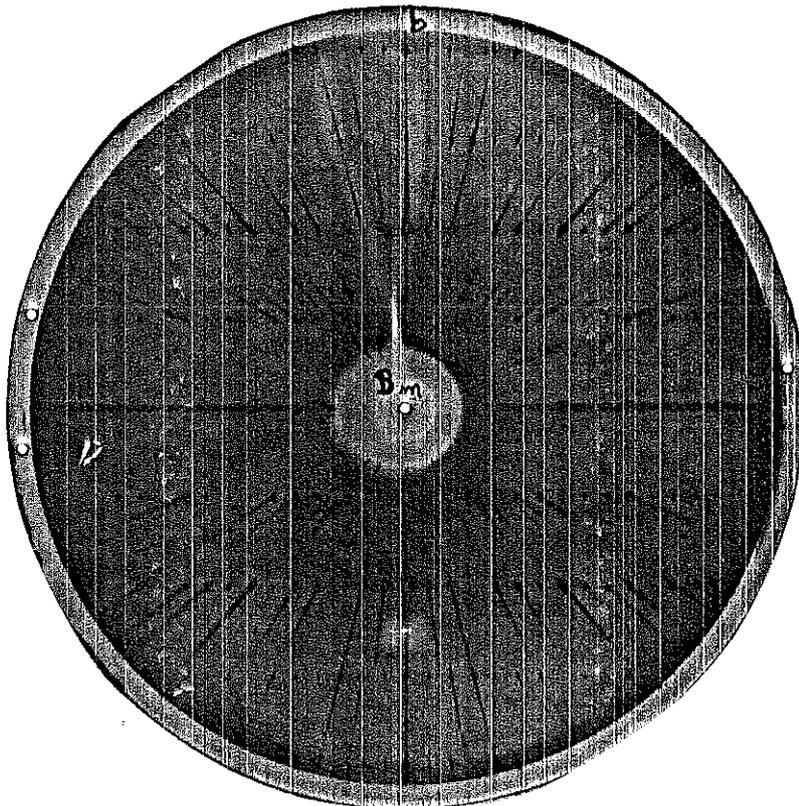
- Pour les cristaux magnétiques :

$$a = 5,93(5) \text{ \AA}$$

$$c = 35,7(3) \text{ \AA}$$



h0l



hhl

Figure III-3

- Pour les cristaux non magnétiques :

$$a = 5,93(5) \text{ \AA}$$

$$c = 35,6(3) \text{ \AA}$$

Par la suite, nous avons pu affiner les paramètres de maille à partir des clichés de poudre obtenus à la chambre à focalisation en utilisant un programme des moindres carrés.

Nous nous sommes limités à l'étude de la phase magnétique et les valeurs sont :

$$a = 5,959(1) \text{ \AA}$$

$$c = 35,85(1) \text{ \AA}$$

Une seule règle de non extinction est observée :

$$-h + k + l = 3n$$

confirmant la symétrie rhomboédrique du composé.

Les groupes d'espace possibles sont :

$$\bar{R}3m, R3m, \bar{R}3, R3, R32$$

II-2-4 Etude par microscopie électronique à transmission

Nous avons complété par microscopie électronique notre étude cristallographique des cristaux de ferrite β'' . Le but était non seulement d'explorer d'avantage l'espace réciproque du réseau, mais aussi et surtout, de mettre en évidence d'éventuels désordres d'empilement des blocs structuraux R et S, pouvant apparaître lors de la croissance des monocristaux.

L'appareil utilisé est un microscope électronique à haute résolution du type JEOL 200 CX de l'I.N.P.G.

Comme il a été mentionné au chapitre I, les ferrites hexagonaux peuvent être décrits par une série de blocs structuraux S, R et T formés de couches d'oxygène de paramètres c respectifs 4,8 Å, 6,8 Å et 9,7 Å (figure III-4).

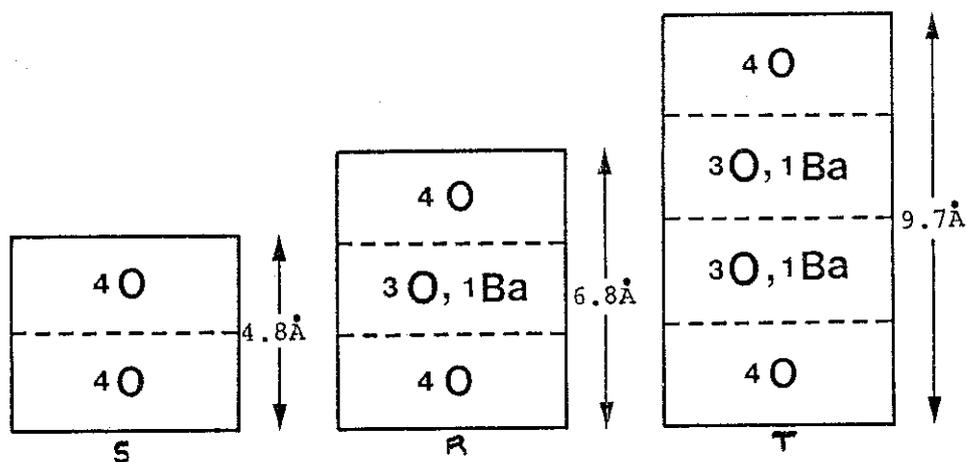


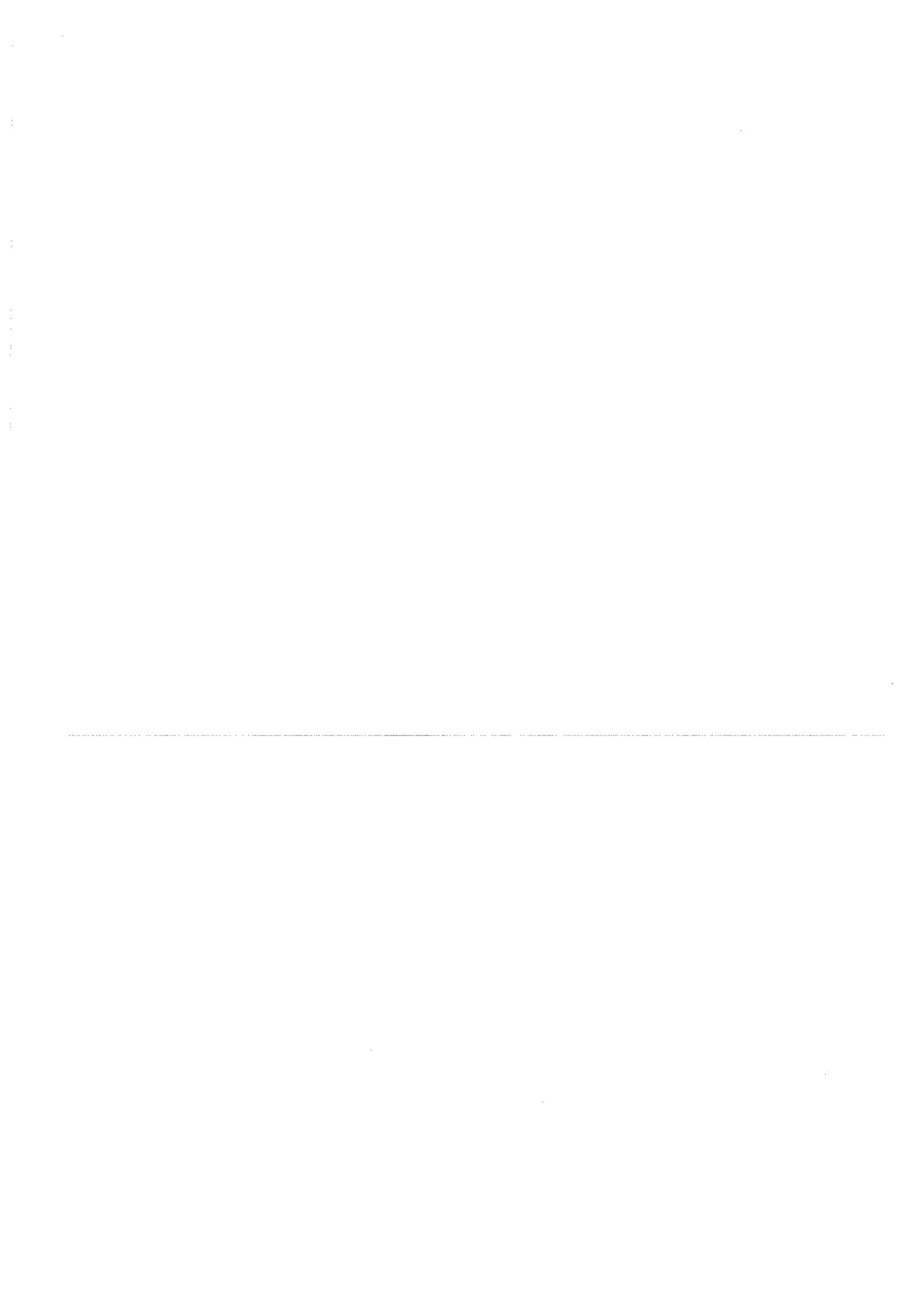
Figure III-4 : Construction schématique des blocs structuraux S, R et T

Dans le tableau III-5 sont regroupés quelques ferrites hexagonaux constitués d'empilements de trois types de blocs : R, S et T ainsi que le paramètre c correspondant.

Comme pour la phase M, la phase β'' peut être décrite par des doubles blocs RS mesurant 11,9 Å ($= 35,7/3$).

Les franges noires représentent les plans de conduction de faible densité électronique. Ainsi la distance séparant deux franges blanches (ou noires) correspond à la hauteur d'un bloc double RS.

La figure III-5(b) représente des franges de réseau traduisant la périodicité suivant la direction [001] des plans de conduction (lignes blanches).



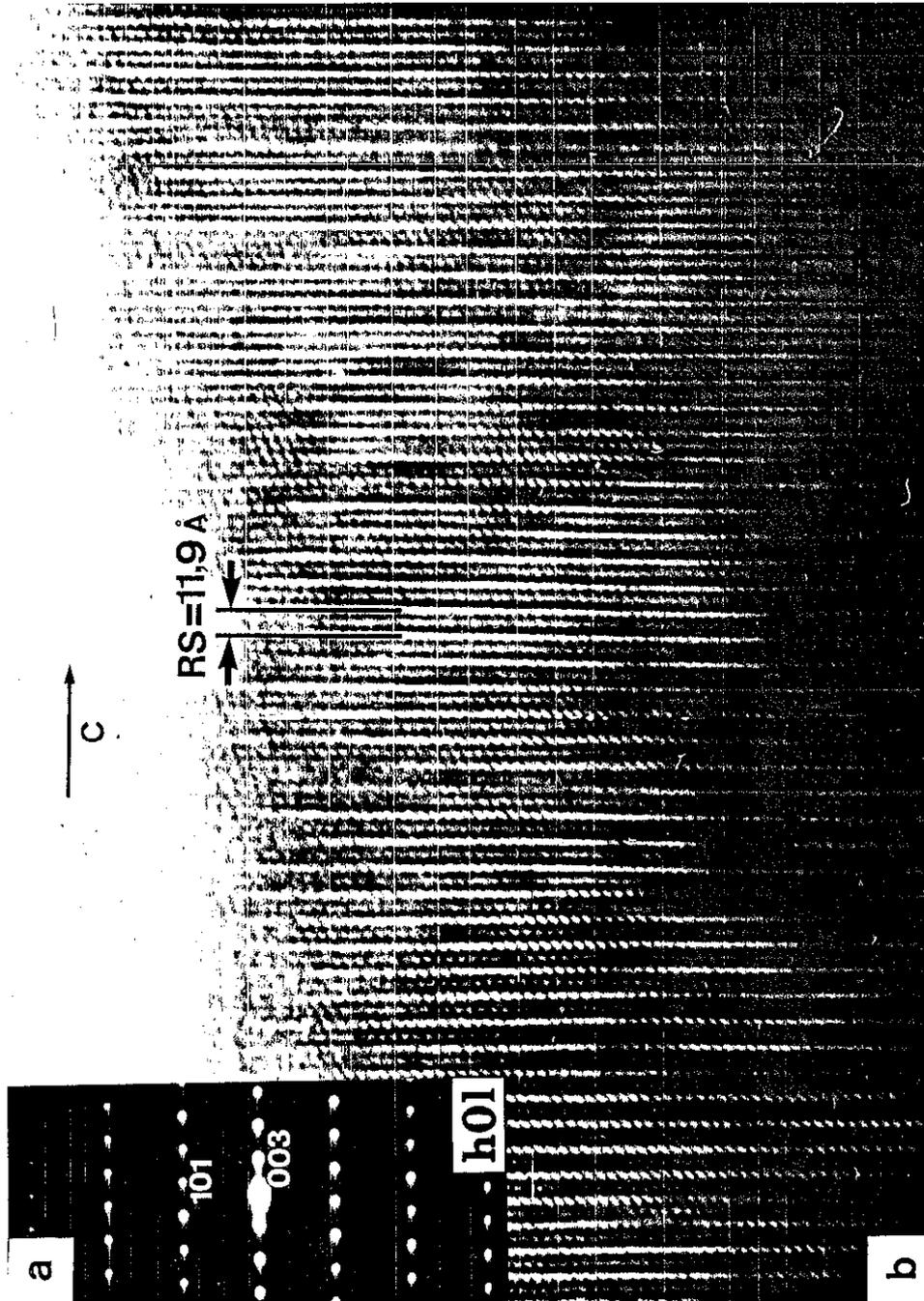


Figure III-5 : Ferrite β "

(a) Plan $h0l$ du ferrite β " au sodium et potassium

(b) Image en champ clair correspondante. La distance séparant deux franges blanches (ou noires) consécutives vaut $11,9 \text{ \AA}$ et correspond à la taille du bloc RS.

Tableau III-5

Ferrites hexagonaux décrits par les 3 blocs structuraux R, S, T et le paramètre c associé

| Phase | Blocs constituants | Longueur totale de l'empilement (Å) |
|-------|--------------------|-------------------------------------|
| S | S | 4,8 |
| R | R | 6,8 |
| T | T | 9,7 |
| M | RS | 11,6 |
| W | RSS (MS) | 16,1 |
| X | RSRSS (MMS = MW) | 28,0 |
| Y | TR | 14,5 |
| Z | RSTS (MY) | 26,1 |
| U | RSRSTS (MMU = MZ) | 37,7 |

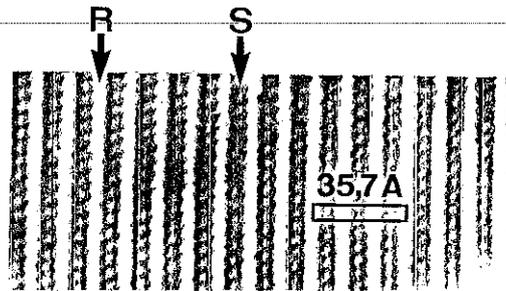


Figure III-6

La disposition des franges est typiquement celle d'un cristal bien ordonné. La figure III-6 représente l'image de la figure III-5(b) agrandie. On peut voir la symétrie rhomboédrique du réseau. En effet, l'espace sombre séparant deux taches blanches peut être interprété, comme le propose J.O. Bovin [26] dans une étude de ferrites, comme étant le chaînon Fe-O-Fe reliant deux blocs spinelles. Ces interprétations ont été confirmées par le bon accord obtenu entre les images observées et calculées (multislice) [27 à 30].

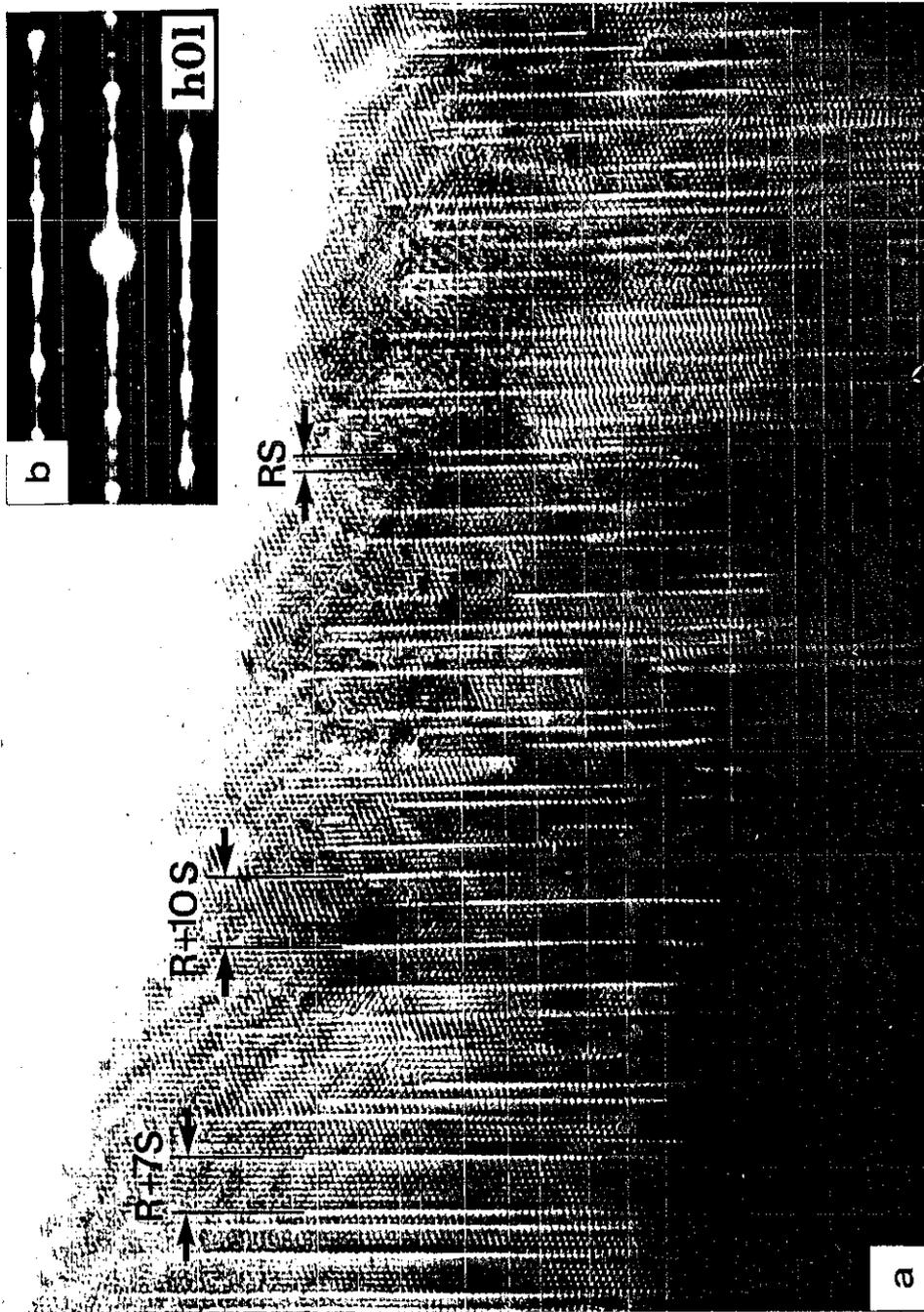


Figure III-7 :

- (a) Franges de réseau d'une phase β'' désordonnée. Il y a disparition irrégulière des plans de conduction (blocs R) associée à une intercroissance de blocs spinelle
- (b) Taches de diffraction du plan $h0l$. Les traînées suivant c^* entre les taches traduisent les défauts dans la succession des plans de conduction le long de l'axe c

Cependant, certaines cristallites de la phase β'' présentent un désordre notable dans leur périodicité suivant c ; on observe des blocs inégaux des écarts existant entre les plans de conduction. La figure III-7 représente une image en champ clair de franges de réseau d'un de ces cristallites.

Ces défauts dans les cristaux se forment en général lors de la synthèse des échantillons. Toutefois, il arrive qu'un tel désordre soit provoqué par une irradiation aux électrons pendant un certain temps [31 à 35], provoquant la disparition des plans de conduction.

Dans l'étude de la formation de la phase spinelle dans l'alumine β'' au sodium, L.C. De Jonghe [31] explique que la différence des espacements entre les franges (blanches) correspond à la disparition d'un plan de conduction de composition chimique Na_2O combiné à un déplacement parallèlement aux plans de conduction d'un bloc spinelle par rapport à l'autre avant leur contact, et cela afin d'éviter une double occupation par le cation Al^{3+} du site octaédrique créé par la destruction des liaisons Al-O-Al (Figure III-8).

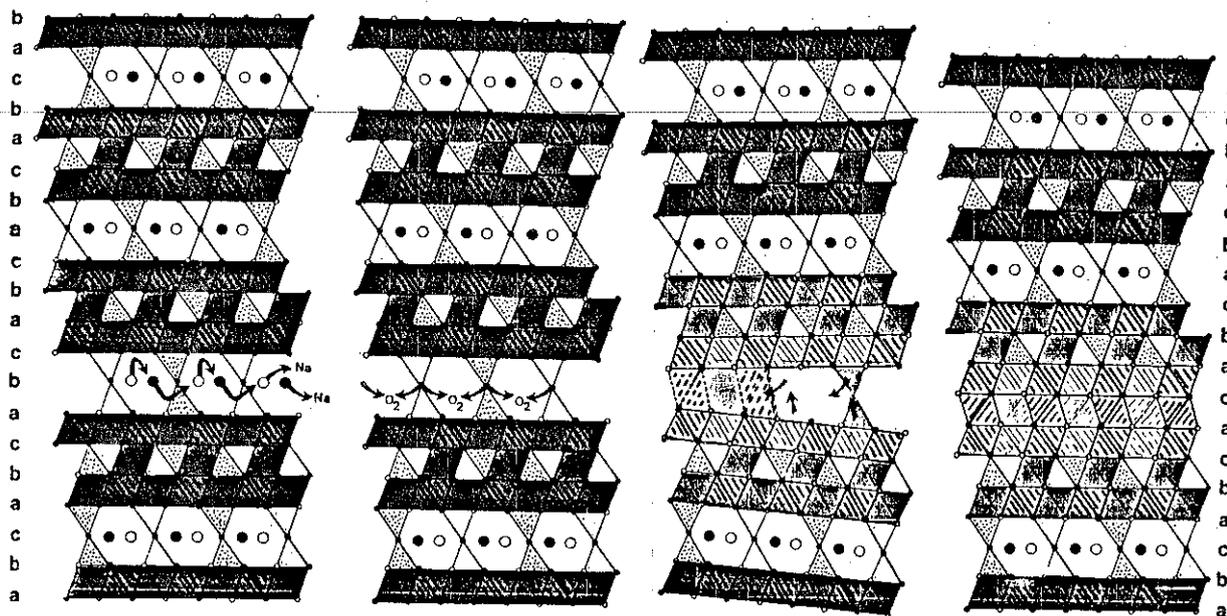


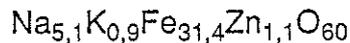
Figure III-8 : Modèles de polyèdres illustrant un mécanisme possible d'une intercroissance de blocs spinelles dans les aluminas ou ferrites.

Il a été montré que l'existence de tels défauts provoque un blocage de la conduction ionique par couche [32]. En effet, les plans de conduction disparaissent progressivement lorsqu'un cristallite est fortement irradié par un faisceau d'électrons de sorte qu'au bout d'un moment, certains plans disparaissent complètement tandis que d'autres ne le font que partiellement. La conduction ionique d'un bout à l'autre du cristal n'est donc plus assurée à 100 %. Ce phénomène a été fréquemment rencontré dans des cristaux d'alumine β [32].

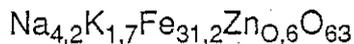
II-2-5 Analyse chimique

Dans le but de déterminer la composition exacte des ferrites obtenus, nous avons fait effectuer une analyse chimique de ces cristaux à la microsonde électronique de Castaing. Cette analyse révèle la présence de sodium dans les cristaux. Les compositions moyennes sont :

- pour les cristaux magnétiques à l'ambiante (m) :

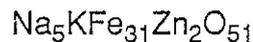


- pour les cristaux non magnétiques (nm) :

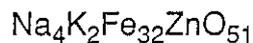


Le nombre d'atomes d'oxygène est donné par différence. Ce dernier est trop fort ; il est vraisemblablement obtenu ainsi, parce qu'on a sous estimé le nombre d'atomes de fer et de zinc. Compte tenu des incertitudes, nous écrirons pour simplifier les compositions chimiques idéales suivantes :

- pour les cristaux magnétiques :



- pour les cristaux non magnétiques :



Ainsi donc, l'utilisation du flux $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ pour la croissance des monocristaux a contribué à la formation de composés ferrites mixtes au sodium potassium stabilisés au zinc.

III - A.T.D.

Nous avons effectué des analyses thermiques différentielles sur les différentes phases de ferrite β'' polycristallines obtenues (poudre ou cristaux broyés). Dans les diagrammes donnant ΔT en fonction de T , (T étant la température), nous avons observé un pic net ou parfois étalé, caractéristique d'une décomposition rapide ou lente de l'échantillon. Les températures obtenues sont comprises entre 500°C et 600°C . La température de décomposition observée la plus basse est celle des cristaux broyés ; elle est de $524(2)^\circ\text{C}$.

IV - MESURES DE CONDUCTIVITE

Les alumines β et β'' sont connues pour leur forte conductivité ionique et ont fait l'objet de nombreuses études en vue d'une possible utilisation comme électrolytes solides dans les batteries à forte densité d'énergie. Grâce aux travaux théoriques de Wang et al. [17] et de Wolf [36], le mécanisme de conduction dans les alumines β est assez bien compris. Par exemple, l'alumine β au sodium est normalement un composé non stoechiométrique avec un excès d'ions sodium donnant lieu à une conduction à travers les interstices de l'édifice cristallin. Dans le cas de l'alumine β'' , la structure cristalline et la composition chimique de ce matériau indiquent que le mécanisme de conduction est dû aux sites vacants à travers lesquels l'ion de conduction se déplace [37]. Des mesures de conductivité électrique sur des échantillons polycristallins [38] et monocristallins [39 à 40] d'alumine β'' ont cependant montré que le mécanisme de la conductivité ionique y est plus compliqué que dans le cas de l'alumine β .

Les ferrites β et β'' étant isomorphes des alumines β et β'' , des mesures de conductivité ionique et électronique ont été effectuées sur ces composés.

Dans notre travail, nous avons effectué des mesures de conductivité sur un monocristal et sur une poudre de ferrite β'' mixte au sodium et potassium.

IV-1-Monocristal

Comme le monocristal est une plaquette dont le plan est parallèle aux plans de conduction de la maille cristalline, nous nous sommes proposés d'étudier la conductivité parallèlement à ce plan. Pour cela, nous avons utilisé une technique de mesure classique imposée par la conception de l'appareillage. Nous avons taillé un cristal en forme de parallélépipède le plus régulier possible et nous avons déposé sur ses deux extrémités un peu de laque de platine pour réaliser les électrodes. Deux fils de platine issus de ces deux électrodes permettent de relier la cellule de mesure à l'analyseur. Les dimensions du cristal sont : 4 mm x 2,4 mm x 0,16 mm. Les mesures ont été effectuées pour des fréquences comprises entre 1 et 10^6 Hz, et des températures variant de 30°C à 800°C par pas de 20°C.

Les courbes d'impédance obtenues à 48° et 116°C sont représentées par la figure III-9. Nous remarquons dans le premier cas des anomalies de mesure aux basses fréquences probablement dues à la mauvaise qualité des électrodes. Dans le deuxième cas, nous observons une apparition progressive et un recouvrement à la fois, d'un phénomène de conduction (premier arc de cercle) et des polarisations aux électrodes (deuxième arc de cercle). En traçant les demi-cercles caractéristiques des impédances, nous pouvons estimer les valeurs de celles-ci.

La figure III-10 représente la variation de $\text{Log}(\sigma T)$ en fonction de $10^3/T$. La courbe obtenue n'est linéaire qu'à partir de 80°C. Pour le calcul des différentes caractéristiques électriques de l'échantillon, nous n'avons considéré que la partie linéaire.

L'énergie d'activation correspondante est $E_a = 0,65$ eV. La valeur de la conductivité à l'origine est $\sigma_0 = 2,45 ((\Omega \cdot \text{cm})^{-1} \cdot \text{K})$. La conductivité à 25°C est $\sigma_{25^\circ\text{C}} = 1,56 \cdot 10^{-7} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ et celle à 140°C, $\sigma_{140^\circ\text{C}} = 1,92 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$.

IV-2-Mesures sur poudre

Pour éviter les problèmes de mauvais contact aux électrodes rencontrés lors de l'étude de monocristaux, nous avons effectué également des mesures de conductivité sur un échantillon polycristallin, (échantillon n° 4, cf. §-II-1-1). La poudre a été broyée, puis finement compactée à froid sous une pression de

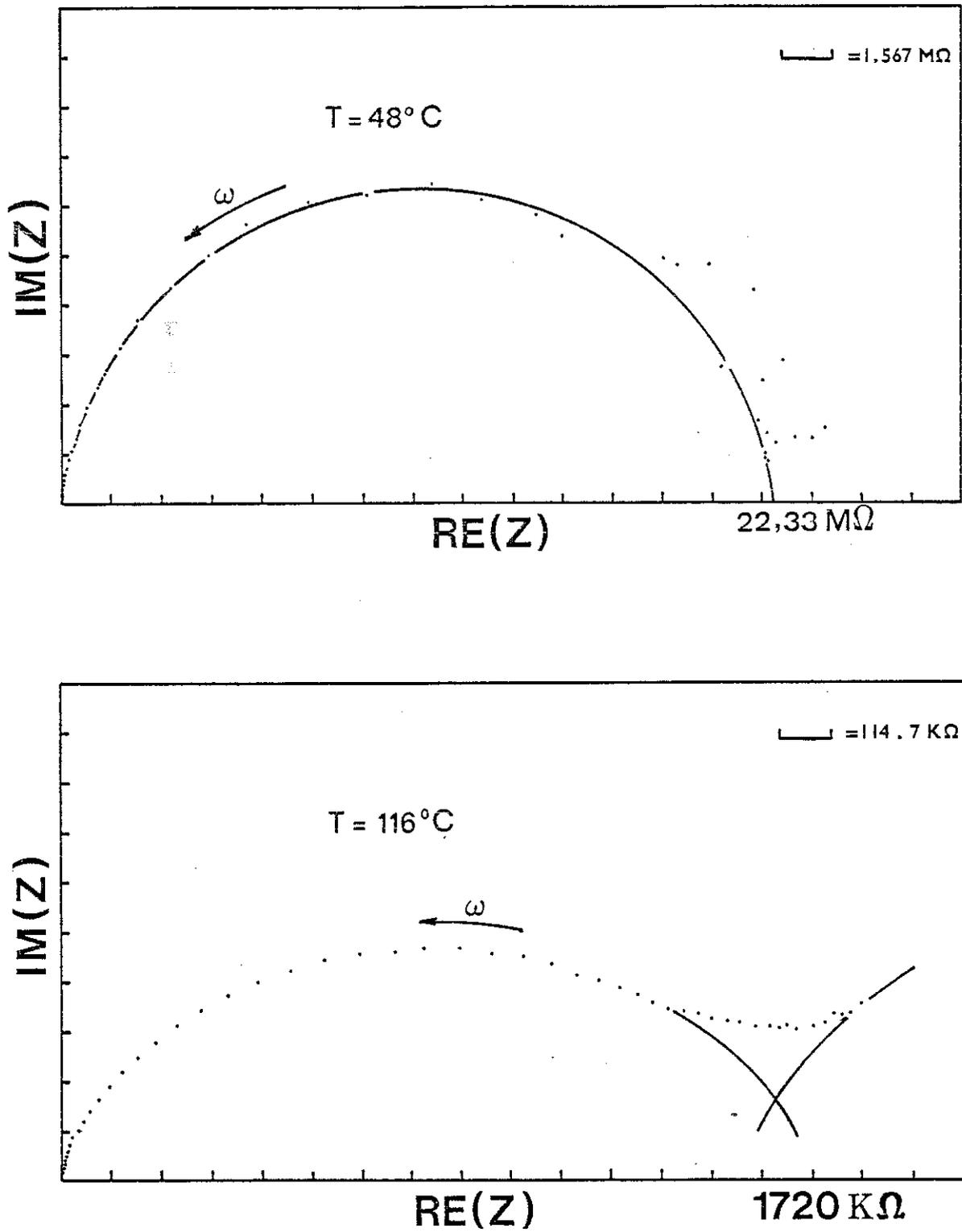


Figure III-9: Diagrammes d'impédance d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ à deux températures différentes

2,5 tonnes. La pastille ainsi obtenue avait un diamètre de 10 mm et une hauteur de 3,1 mm. Les mesures ont été effectuées entre la température ambiante et 800°C à l'air, tous les 50°C, la fréquence variant de 10 à 10⁶ Hz. Les électrodes avaient été réalisées par un dépôt de laque de platine sur les deux faces planes de la pastille.

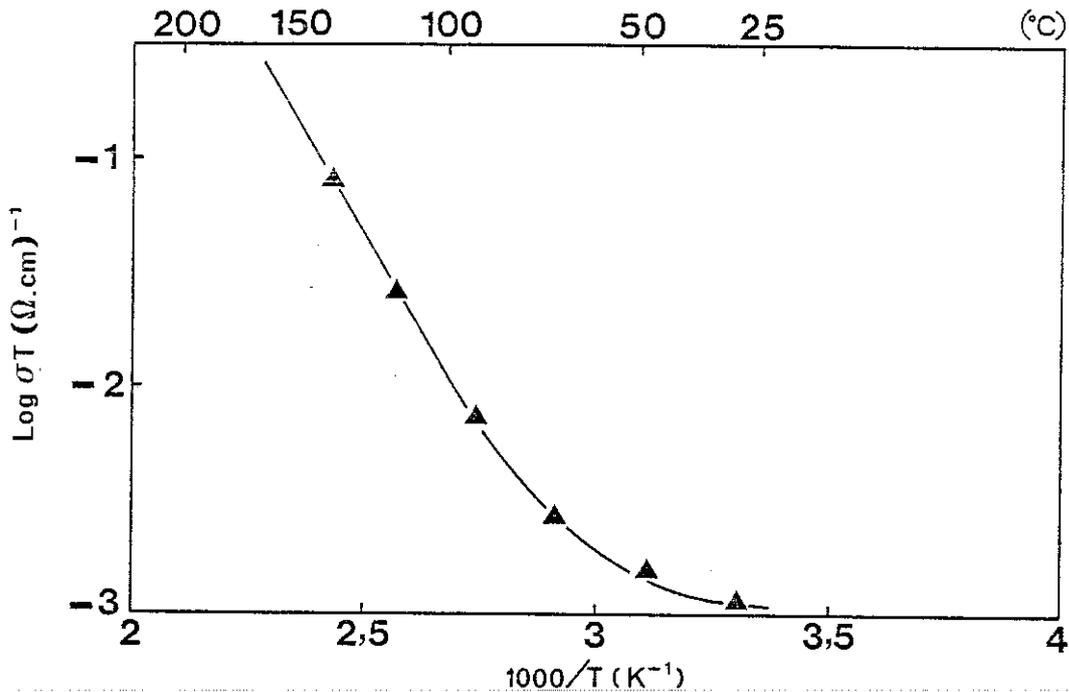


Figure III-10: Conductivité d'un monocristal de ferrite β'' au sodium et potassium.

L'énergie d'activation correspondante est : $E_a = 0,65$ eV.

La valeur de la conductivité à l'origine est : $\sigma_0 = 2,45$ (Ω.cm)⁻¹.K

La figure III-11 représente la variation de la conductivité en fonction de l'inverse de la température. A titre comparatif, nous avons également reporté à la même échelle la conductivité de l'alumine β'' mesurée par M.S. Whittingham et al. [41].

Nous remarquons un léger changement de pente de la droite au voisinage de 400°C. Nous attribuons cette transition à une décomposition de la phase β'' à cette température. En effet, un cliché aux rayons X de la poudre après la mesure montre qu'en plus de la phase β'' est apparue l'hématite αFe₂O₃. L'abaissement

de la température de décomposition, de 500°C (A.T.D.) à 400°C (mesure de conductivité) pourrait être causé par un broyage très fin de la poudre [42 à 44]. Le même phénomène a été observé par W.L. Roth et R.J. Romanczuk [9] dans l'étude du ferrite β .

Dans le tableau III-3, nous avons regroupé les différentes caractéristiques de la courbe $\text{Log}(\sigma T) = f(10^3/T)$ avec, à titre comparatif, celles correspondant aux alumines β''_{Na} et β''_{K} .

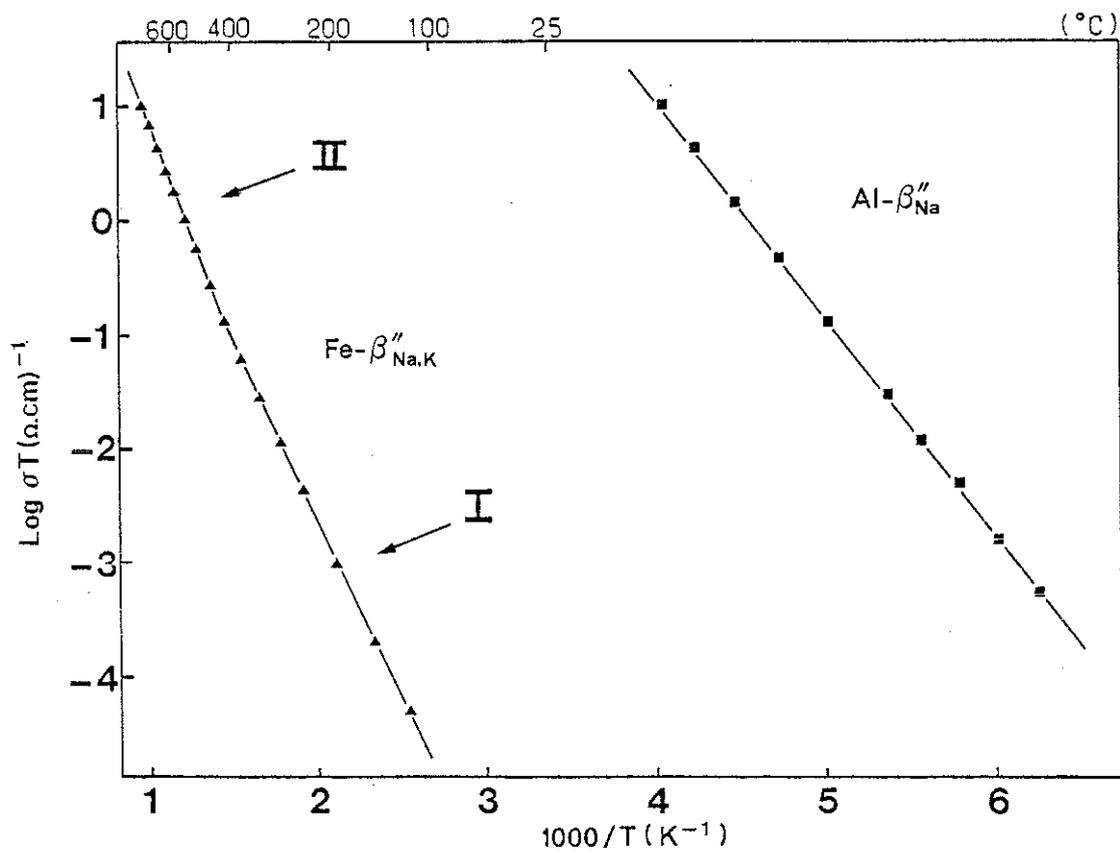


Figure III-11: Conductivité d'une poudre de ferrite β'' au sodium et potassium

La faible valeur de la conductivité du ferrite β'' pourrait être due à une occupation totale (voir chapitre IV) de tous les sites de sodium. Dans le cristal de ferrite β'' , la conductivité est supérieure à celle de la poudre du fait d'une part de sa plus grande compacité, et d'autre part, et surtout du fait que la mesure est faite dans le plan de conduction.

6
 Tableau III-3
Conductivité ionique dans le ferrite et l'alumine β''

| Phase | | σ à 25°C ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) | E_a (eV) | σ_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$) | Références |
|---------------------------------------|-----------|---|---------------|---|------------|
| Ferrite β'' Na,K | Région I | $3,2 \times 10^{-10}$ | 0,64 | $5,5 \times 10^3$ | - |
| poudre | Région II | $1,1 \times 10^{-11}$ | 0,78 | $6,9 \times 10^4$ | - |
| Ferrite β'' Na,K monocristal | | $1,56 \times 10^{-7}$ | 0,65 | 2,45 | - |
| Alumine β'' K | | $6,5 \times 10^{-5}$ | 0,29 | $1,6 \times 10^3$ | [45] |

D'un point de vue électronique, le ferrite β'' obtenu est un isolant. Aucune conductivité électrique n'est observée en courant continu ; la présence de cations Fe^{2+} est donc exclue.

CONCLUSION

Dans nos tentatives de préparation de poudre, nous n'avons réussi à obtenir la phase β'' que dans le cas des composés mixtes au sodium et potassium.

Dans la synthèse des monocristaux, le flux $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ s'est avéré être adéquat pour l'obtention de la phase β'' au sodium et potassium. Grâce à la diffraction électronique, nous avons pu mettre en évidence dans certaines cristallites l'existence de défauts d'empilement des blocs suivant la direction c. Ce désordre se traduit par la disparition de certains plans de conduction de formule chimique idéale Na_2O et par une succession prolongée de blocs spinelles.

Les mesures de conductivité sur poudre et sur monocristal ont montré que le ferrite β'' est un conducteur ionique relativement médiocre.

REFERENCES

- [1] . V. CIRILLI et C. BRISI
Gazz. Chim. Ital., **81**, 50 (1951)

- [2] . V. ADELSKOLD
Ark. Kemi. Min. Geol., **A12**, 9 (1938)

- [3] . E.W. GORTER
Philips Res. Rep., **9**, 363 (1954)

- [4] . P.B. BRAUN
Philips Res. Rep., **12**, 491 (1957)

- [5] . Y. OHTSUBO et K. YAMAGUCHI
Nippon Kagaku Zasshi, **82**, 676 (1961)

- [6] . R. SCHOLDER et M. MANSMANN
Z. Anorg. Allg. Chem., **321**, 246 (1963)

- [7] . C.J.M. ROOYMANS, C. LANGEREIS et J.A. SCHULKES
Sol. State Com., **4**, 85 (1965)

- [8] . K.O. HEVER
J. Electrochem. Soc. : SOLID STATE SCIENCE, vol. **115**, **8**, 826 (1968)

- [9] . W.L. ROTH et R.J. ROMANCZUK
J. Electrochem. Soc., **116**, 975 (1969)

- [10] . G.J. DUDLEY, B.C.H. STEELE et A.T. HOWE
J. Sol. State Chem., **18**, 141 (1976)

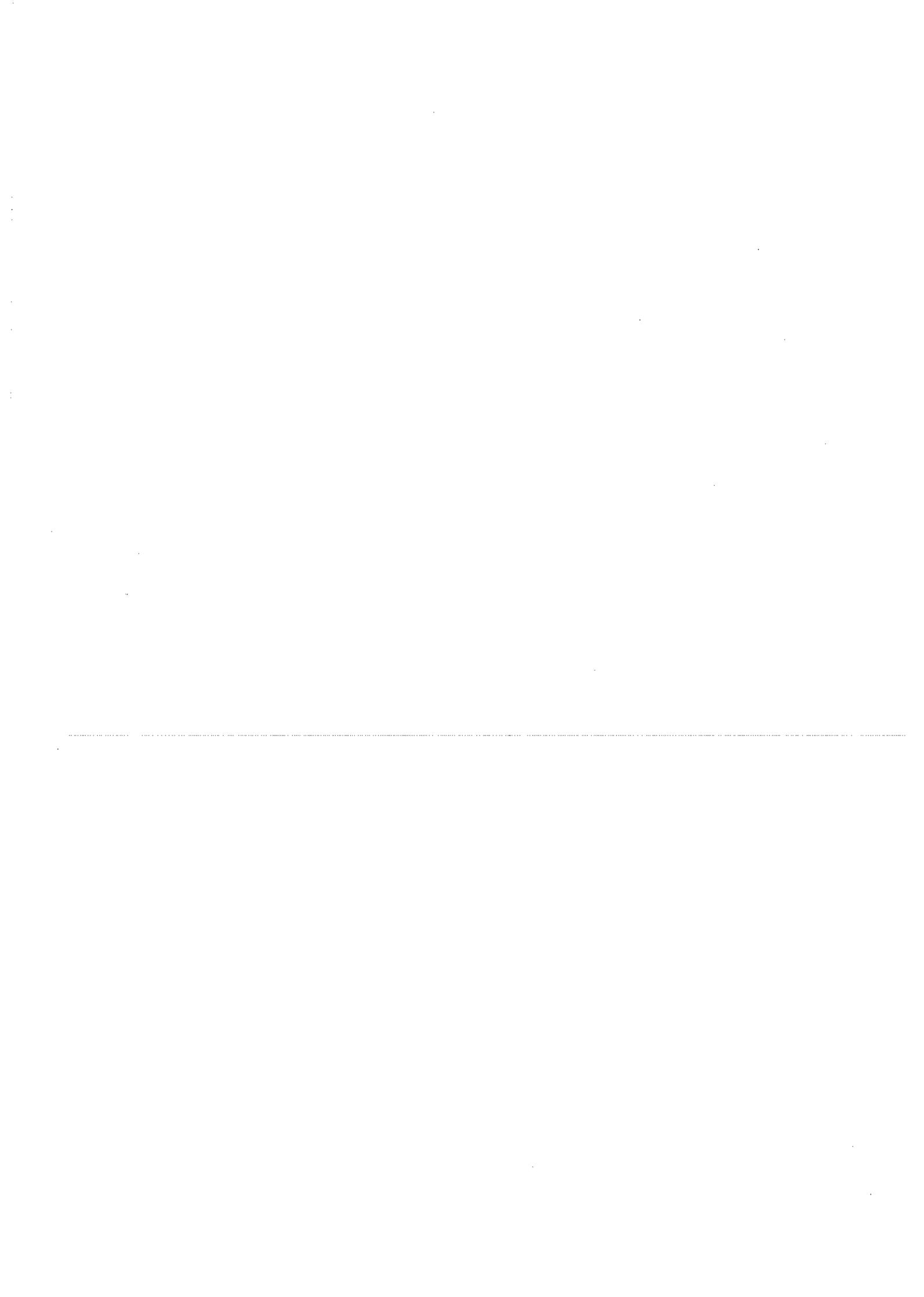
- [11] . G.J. DUDLEY, et B.C.H. STEELE
J. Sol. State Chem., **21**, 1 (1977)

- [12] . A.T. HOWE et G.J. DUDLEY
J. Sol. State Chem., **18**, 149 (1976)
- [13] . W.L. ROTH
General Electric Research Report 74, CRD054 (1974)
- [14] . T. TAKAHASHI, K. KUWABARA et Y. KASE
Nippon Kagaku Kaishi 1305 (1975)
- [15] . T. TAKAHASHI et K. KUWABARA
J. Sol. State Chem., **29**, 27 (1979)
- [16] . C. PETERS, M. BETTMAN, J. MOORE et M. GLICK
Acta Cryst., **B27**, 1826 (1971)
- [17] . J.C. WANG, M. GAFFARI et SANG-IL CHOI
J. Chem. Phys., **63**, 772 (1975)
- [18] . J.P. BOILOT, Ph. COLOMBAN, G. COLLIN et R. COMES
Sol. State Ionics, **1**, 69 (1980)
-
- [19] . S. ITO, N. KUBO et N. YONEDA
J. of Crystal Growth, **71**, 253 (1985)
- [20] . E.W. GORTER
J. Appl. Phys., **33**, 1253 (1963)
- [21] . A.T. HOWE et G.J. DUDLEY
J. Sol. State Chem., **30**, 157 (1979)
- [22] . M. BETTMAN et C.R. PETERS
J. Phys. Chem., **73**, 1774 (1969)

- [23] . D.J. DYSON et W. JOHNSON
Trans. Brit. Ceram. Soc., **72**, 243 (1973)
- [24] . D.R. WHITE, S. CHEN, H.R. HARRISON et H. SATO
Sol. State Ionics, **9 & 10**, 255 (1983)
- [25] . M.J. BUERGER
"The Precession Methode", J. WILEY and Sons Edit., New York (1964)
- [26] . J.O. BOVIN
Acta Cryst., **A35**, 572 (1979)
- [27] . J.M. COWLEY et A.F. MOODIE
Acta Cryst., **10**, 609 (1974)
- [28] . P. GOODMAN et A.F. MOODIE
Acta Cryst., **A30**, 280 (1974)
- [29] . J.M. COWLEY et S. IIJIMA
Z. Naturforsch. Teil. A, **27**, 445 (1972)
- [30] . M.A. O'KEEFE
Acta Cryst., **A29**, 389 (1973)
- [31] . L.C. DE JONGHE
Mat. Res. Bull., **12**, 667 (1977)
- [32] . J.O. BOVIN
Nature, **273**, 136 (1978)
- [33] . Y. MATSUI, Y. BANDO et Y. KITAMI,
Acta Cryst., **B41**, 27 (1985)

- [34] . Y. MATSUI et S. HORIUCHI
Acta Cryst., **A37**, 51 (1981)
- [35] . Y. MATSUI
J. Appl. Cryst., **14**, 38 (1981)
- [36] . D. WOLF
J. Phys. Chem. Solids, **40**, 757 (1975)
- [37] . G.C. FARRINGTON et J.L. BRIANT
Science, **204**, 1371 (1979)
- [38] . W. JAKUBOWSKI et D.H. WHITMORE
J. Am. Ceram. Soc., **62**, 381 (1979)
- [39] . G.C. FARRINGTON et J.L. BRIANT
"Fast Ion Transport in Solids", Eds
P. Vashishta, J.N. Mundy and G.K. Shenoy (North Holland,
Amsterdam), p. 395 (1979)
-
- [40] . J.L. BRIANT et G.C. FARRINGTON
J. Sol. State Chem., **33**, 385 (1980)
- [41] . M.S. WITTINGHAM et R.A. HUGGINS
J. Electrochem. Soc., **118**, 1 (1971)
- [42] . F.H. NORTON
J. Am. Ceram. Soc., **22**, 54 (1939)
- [43] . R.W. GRIMSHAW, E. HEATON et A.L. ROBERTS
Ibid., **44**, 87 (1945)

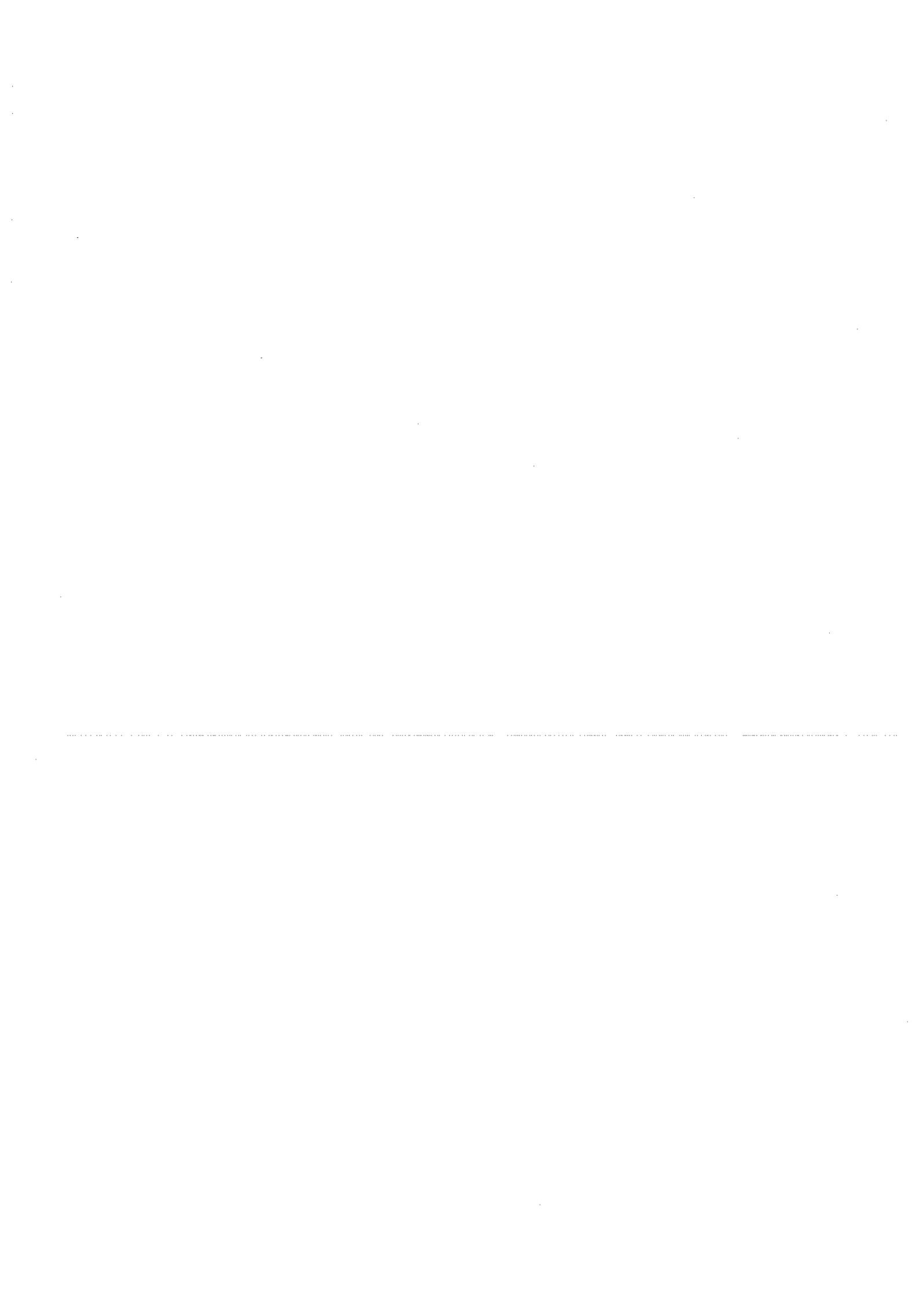
- [44] . C.B. MURPHY
Analyt. Chem., **30**, 867 (1958)
- [45] . J.T. KUMMER
"Progress in Solid State Chemistry"
(H. Reiss and J.O. Mc Caldin, Eds); **vol. 1**, p. 150, Pergamon,
Oxford (1972)



CHAPITRE IV

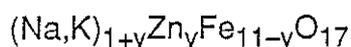
Première partie

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE



I - INTRODUCTION

La formule générale du ferrite β'' au sodium et potassium dopé au zinc peut être écrite de la manière suivante [1] :



par bloc RS.

W.L. Roth et al. [2,3] ont montré que dans l'alumine β'' au sodium, stabilisée au magnésium, le cation Mg^{2+} ne peut occuper qu'un site tétraédrique du bloc spinelle, celui de l'atome Al(2) (6c). Les cations Na^+ et K^+ n'occupent généralement que les positions 18 h et/ou 6 c [1,4].

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous proposons de déterminer la structure du ferrite β'' en partant du modèle proposé par W.L. Roth et collaborateur, relatif à l'alumine β'' au sodium stabilisée par le magnésium [2]. Dans ce modèle, le seul site de sodium est en position 18 h et se trouve décentré par rapport à l'axe d'ordre 3.

La deuxième partie est consacrée à l'étude magnétique de cette phase.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE

Les cristaux de ferrite β'' au sodium et potassium que nous avons obtenus, sont lamellaires et présentent par conséquent une forte tendance à se cliver perpendiculairement à l'axe c.

Aussi, en essayant de tailler des cristaux en forme de sphère, nous obtenions dans le meilleur des cas des disques très minces. Ceci nous a donc contraint à choisir un cristal assez épais et à le découper à la main. Ainsi, nous avons pu obtenir pour nos mesures un échantillon en forme de prisme dont la base était un triangle équilatéral de côté 0,025 cm et dont la hauteur était de 0,010 cm. Pour les calculs de correction d'absorption, nous avons assimilé le prisme à une sphère de même volume et de rayon : 0,0087 cm.

Les intensités des réflexions de Bragg ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre quatre-cercles CAD4, ENRAF NONIUS piloté par un ordinateur PDP 8. La longueur d'onde utilisée était celle du molybdène.

8386 réflexions ont été mesurées dans une demi-sphère selon la technique ω -scan. Le domaine angulaire s'étendait jusqu'à $\theta = 42^\circ$. La vitesse de balayage était de $0,3^\circ \cdot s^{-1}$ et l'intervalle d'intégration était de $1,5^\circ$ quelque soit l'angle de Bragg θ correspondant.

Après avoir corrigé les raies du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation puis moyenné les réflexions équivalentes selon la classe de Laue $3m$, nous avons obtenu 1735 réflexions indépendantes dont 742 réflexions de rapport $F/\sigma \geq 2$.

La structure cristalline du ferrite β'' au Na est donc décrite dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$ (D_{3d}^5) en considérant les positions atomiques de la phase alumine β'' au sodium [2,5].

L'affinement de la structure s'effectue par la méthode des moindres carrés. Il consiste à minimiser la fonction :

$$M = \sum_{hkl} \omega_{hkl} [F_o(hkl) - k|F_c(hkl)|]^2$$

où : F_o = facteur de structure observé

F_c = facteur de structure calculé

ω = poids affecté à chaque observation

$(\omega(F) = 1/\sigma^2(F) \cdot \sigma^2(F)$ étant la variance du facteur de structure observé)

k = facteur d'échelle

Dans nos calculs, $\sigma^2(F^2) = (k^2/LP) \cdot (\sigma^2(I) + (pI)^2)/I_r$

avec $\sigma^2(I) = (N_1 + N + N_2)$

$I_r = N - N_1 - N_2$

où : N_1, N_2 = nombres de coups correspondant au fond continu à gauche et à droite de la réflexion

N = nombre de coups total correspondant à la réflexion

Le facteur de structure correspondant au plan hkl se met sous la forme :

$$F_c(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \cdot e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)} e^{T_n}$$

où :

F_n = facteur de forme de l'atome n

Le facteur T_n est appelé facteur de température ou de Debye-Waller et vaut dans l'approximation des vibrations atomiques isotropes :

$$T_n = - 8\pi^2 U_n (\sin\theta/\lambda)^2 = -B (\sin\theta/\lambda)^2$$

où : U_n = vibration quadratique moyenne.

Dans le cas des vibrations harmoniques anisotropes, l'expression de T_n se ramène à :

$$T_n = -(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)$$

avec : $\beta_{ij} = 2\pi^2 U_{ij} a_i^* \cdot a_j^*$

$$B_{ij} = 8\pi^2 U_{ij}$$

où : U_{ij} = élément de matrice des déplacements quadratiques moyens

a_i^* = vecteur de base du réseau réciproque.

Des indices, appelés facteurs de véracité ou encore facteurs de confiance, "mesurent" l'accord entre les valeurs calculées et observées des facteurs de structure ; elles ont pour expression :

$$R(F) = \frac{\sum_{hkl} (F_o - k|F_c|)}{\sum F}$$

$$R_{\omega}(F) = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \omega(F_o - k|F_c|)^2}{\sum \omega F_o^2}}$$

Le premier s'appelle le facteur de confiance cristallographique, et le second, le facteur de confiance pondéré.

Dans un premier temps, nous avons réalisé l'affinement de la structure à l'aide du programme du système SDP [6] puis du programme X-RAY implanté sur le PDP 10 [7].

Nous avons d'abord effectué un affinement portant sur 27 variables : 12 paramètres de positions, 10 paramètres de température isotropes, 1 facteur d'échelle et 4 taux d'occupation correspondant aux atomes Fe(2), Fe(3)... et Na. Ce dernier a été placé en position 18 h du groupe R3m. Son taux d'occupation était de 0,2767 avant l'affinement et correspondait donc à 1,66 atomes de sodium par bloc. Cette valeur était celle obtenue par W.L. Roth [8] par diffraction des neutrons.

Les facteurs de véracité obtenus sont :

$$R = 0,064 ; R_w = 0,085$$

Nous avons ensuite effectué un affinement portant sur 44 variables en considérant des vibrations thermiques anisotropes.

Les facteurs de véracité obtenus sont :

$$R = 0,033 ; R_w = 0,043$$

Les résultats des deux affinements sont répertoriés dans les tableaux IV-1 et IV-2 respectivement.

Tableau IV-1

Paramètres structuraux du ferrite β'' au sodium et potassiumU = Paramètres thermiques isotropes en $\text{\AA}^2 \times 10^5$ - R = 0,064 ; R_w = 0,085

| Atome | Site | Symétrie | Facteur d'occupation | X | Z | U(iso) |
|-------|-------|----------|-------------------------|------------|-------------|-----------|
| Fe(1) | 18(h) | m | 1,0 | 0,1688(2) | -0,06991(2) | 372(11) |
| Fe(2) | 6(c) | 3m | 0,333 | 0 | 0,35039(4) | 326(18) |
| Fe(3) | 6(c) | 3m | 0,340 | 0 | 0,44976(4) | 356(18) |
| Fe(4) | 6(c) | 3m | 0,168 | 0 | 0 | 338(26) |
| O(1) | 18(h) | m | 1,0 | 0,1561(8) | 0,03411(12) | 618(62) |
| O(2) | 18(h) | m | 1,0 | 0,1644(8) | 0,23607(11) | 466(60) |
| O(3) | 6(c) | 3m | 0,333 | 0 | 0,29646(20) | 434(98) |
| O(4) | 6(c) | 3m | 0,333 | 0 | 0,09581(20) | 600(107) |
| O(5) | 3(b) | 3m | 0,166 | 0 | 0,5 | 2036(242) |
| Na | 18(h) | m | 0,249 | 0,6945(21) | 0,16206(29) | 1651(248) |

A ce stade de l'étude cristallographique de ce ferrite, deux questions sont encore posées :

- 1) Combien d'atomes de zinc sont dans la maille et sur quels sites ?
- 2) Combien d'atomes de potassium et de sodium exactement occupent les plans de conduction ?

En effet, les valeurs des facteurs d'occupation des atomes de fer correspondent à une occupation normale des sites, en particulier celui du site tétraédrique Fe(2) susceptible d'être occupé par l'atome de zinc.

D'autre part, compte tenu de l'agitation thermique apparente très élevée des cations (Na,K) situés dans les plans de conduction, et de la grande corrélation qui existe entre ce facteur et le taux d'occupation du site, les valeurs obtenues en fin

Tableau IV-2

Paramètres structuraux du ferrite β'' au sodium et potassium

U_{ij} = Paramètres thermiques anisotropes en $\text{\AA}^2 \times 10^5$ - R = 0,033 ; R_w = 0,043 ; X = -Y ; U_{11} = U_{22} ; U_{13} = $-U_{23}$

| Atome | Site | Symétrie | Facteur d'occupation | X | Z | U_{11} | U_{33} | U_{12} | U_{13} |
|-------|-------|----------|----------------------|--------------|-------------|-------------|-----------|-------------|-----------|
| Fe(1) | 18(h) | m | 1,0 | 0,16889(5) | -0,06991(1) | 508(17) | 203(17) | 282(17) | 25(7) |
| Fe(2) | 6(c) | 3m | 0,330(2) | 0 | 0,35041(2) | 477(24) | 30(28) | $U_{11}/2$ | 0 |
| Fe(3) | 6(c) | 3m | 0,334(2) | 0 | 0,44982(2) | 586(26) | -102(27) | $U_{11}/2$ | 0 |
| Fe(4) | 3(a) | 3m | 0,165(2) | 0 | 0 | 514(36) | -147(39) | $U_{11}/2$ | 0 |
| O(1) | 18(h) | m | 0,918(12) | 0,15604(29) | 0,03389(6) | 474(81) | -4(/) | 133(84) | -86(35) |
| O(2) | 18(h) | m | 0,949(14) | 0,16404(26) | 0,23599(6) | 451(81) | 328(89) | 242(87) | 94(38) |
| O(3) | 6(c) | 3m | 0,329(7) | 0 | 0,29639(13) | 547(124) | 309(142) | $U_{11}/2$ | 0 |
| O(4) | 6(c) | 3m | 0,306(8) | 0 | 0,09588(13) | 402(128) | 156(/) | $U_{11}/2$ | 0 |
| O(5) | 3(b) | 3m | 0,174(7) | 0 | 0,5 | 4234(470) | 248(/) | $U_{11}/2$ | 0 |
| Na | 18(h) | m | 0,3996(106) | 0,69981(294) | 0,16350(22) | 12983(1050) | 2957(377) | -8566(1255) | 5029(575) |

d'affinement doivent être examinées avec précaution. C'est ce qui fait l'objet de la discussion qui suit.

Ecrivons le facteur de structure pour un site 18 h occupé par des atomes de sodium :

$$F(H) = p \cdot f_{\text{Na}} \sum_{i=1}^{18} e^{2\pi i \cdot H \cdot X_i} \quad (\text{IV-1})$$

où : f_{Na} = facteur de diffusion de l'atome de sodium

p = taux d'occupation du site

Si maintenant X atomes parmi les 18 équivalents sont remplacés par les atomes de potassium, le facteur de structure s'écrit :

$$F'(H) = p [X/18 f_K + (18-X)/18 f_{\text{Na}}] \sum_{i=1}^{18} e^{2\pi i \cdot H \cdot X_i} \quad (\text{IV-2})$$

où : f_K = facteur de diffusion de l'atome de potassium.

Précisons cependant que cette expression du facteur de structure n'est qu'une approximation car les facteurs de forme des atomes de sodium et potassium n'évoluent pas proportionnellement en fonction de $\sin\theta$. où encore :

$$F'(H) = p f_{\text{Na}} [X/18 \cdot f_K/f_{\text{Na}} + (18-X)/18] \sum_{i=1}^{18} e^{2\pi i \cdot H \cdot X_i} \quad (\text{IV-3})$$

On définit ainsi un taux d'occupation apparent pour le sodium considéré seul :

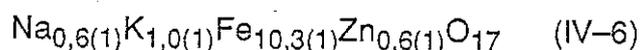
$$p' = p [X/18 \cdot f_K/f_{\text{Na}} + (18-X)/18] \quad (\text{IV-4})$$

les nombres d'atomes de sodium et de potassium contenus dans la maille et partageant le même site sont donnés par :

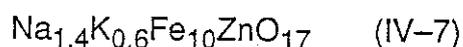
$$N_K = X.p \quad \text{et} \quad N_{Na} = (18-X)p \quad (\text{IV.5})$$

A partir de la relation (IV-4), nous pouvons déduire la valeur de X et par la suite grâce aux expressions IV-5, celles de N_K et N_{Na} .

Si l'on admet dans ce ferrite la même stoechiométrie que celle que l'on observe habituellement dans les aluminés β'' , $p = 0,27$ [4], la formule chimique ainsi calculée par bloc s'écrit :



Dans tous les cas où tous les sites de sodium-potassium sont complètement occupés ($p = 0,33$), la formule devient :



L'analyse à la microsonde de Castaing nous fait pencher plutôt vers la deuxième formule car elle ne révèle en aucun cas que le composé contient plus de potassium que de sodium. Ceci pourrait être une des raisons de la très forte résistivité de ce composé, obtenue lors des mesures de conductivité ionique si les sites de sodium et de potassium sont totalement occupés, la conduction ionique est quasiment bloquée.

L'hypothèse d'un atome de zinc par bloc partageant avec le fer un site tétraédrique ou octaédrique n'est cependant pas confirmée par l'affinement qui aurait donné 0,3696 comme facteur d'occupation sur ce site au lieu des valeurs 0,334 ou 0,34 observées.

- Etude par analyse de Fourier

A ce stade de l'affinement, nous avons jugé utile d'établir des cartes de densité électronique pour des sections particulières de la maille cristalline dans le

but de mieux localiser l'atome de sodium-potassium dont l'agitation thermique était très élevée.

Nous avons fait le calcul des facteurs de structure sans introduire l'atome de sodium, puis, à partir des coefficients $F_o - F_c$, nous avons tracé les courbes de Fourier et de différence de Fourier suivant différentes sections caractéristiques du cristal. Les sections étudiées sont les plans (110) et (001) dont les densités électroniques sont représentées par les figures IV-1 et IV-2 respectivement.

Les cartes de différences de F établies à partir du modèle n'incluant pas le sodium nous permet de faire ressortir correctement la densité électronique correspondant à cet atome (fig. IV-1(b), 2(b)).

Dans les figures IV-1(b) et IV-2(b), les atomes de sodium-potassium sont repérés par les courbes de densité électroniques (trait continu) centrées sur la carte $Z = 1/6$. Nous pouvons remarquer qu'en fait ces composés ne sont pas circulaires, mais présentent un allongement en direction des 3 sites de sodium proches voisins et une autre déformation moins importante en direction des sites O(5).

Ces allongements peuvent traduire l'existence d'atomes de sodium occupant statistiquement une autre position à proximité de la position principale du sodium. Nous avons fait un essai en plaçant un deuxième atome de sodium à la position :

$$X = 0,60109$$

$$Y = -0,60109$$

$$Z \approx 1/6$$

et en affectant dans l'affinement le même facteur de température aux deux atomes de sodium et en laissant varier leurs paramètres de position et leur taux d'occupation. Nous avons procédé par étapes successives dans l'affinement compte tenu du fait que la corrélation entre les paramètres de position et les facteurs de température est très forte pour deux sites très rapprochés. Les positions des deux atomes de sodium affinées sont (figure IV-2(b)) :

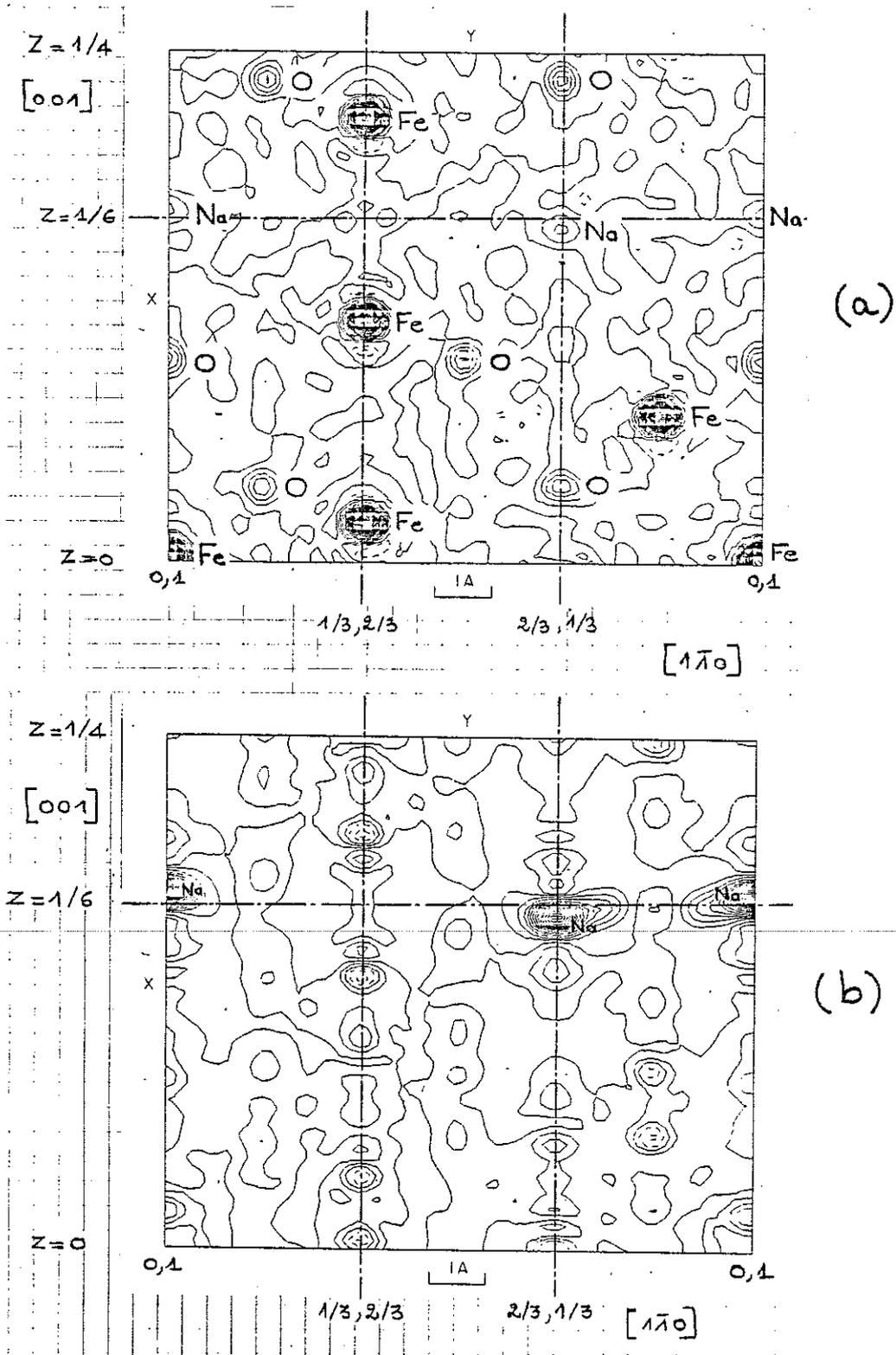


Figure IV-1

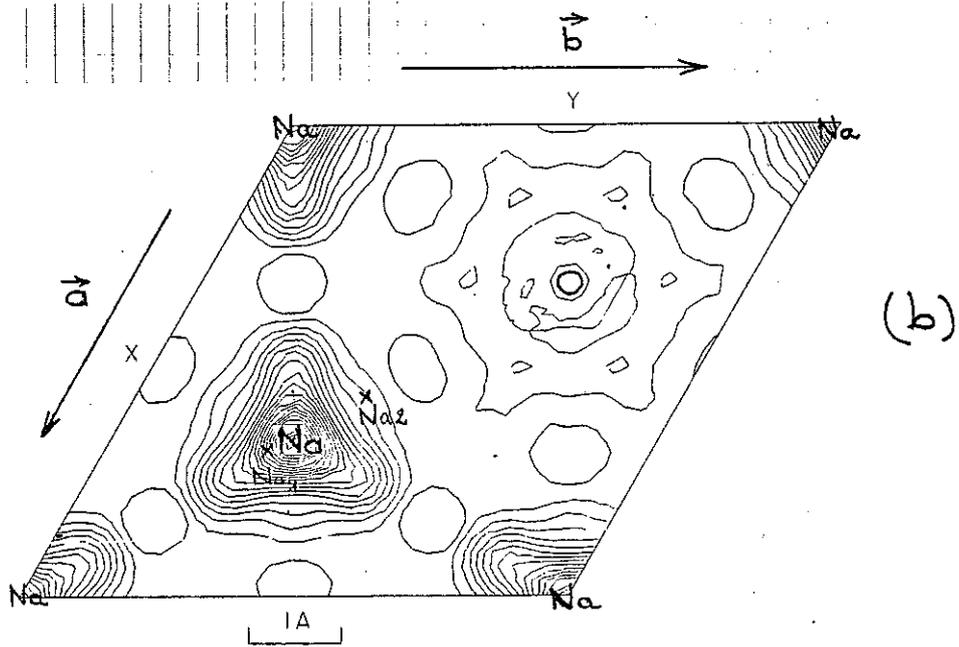
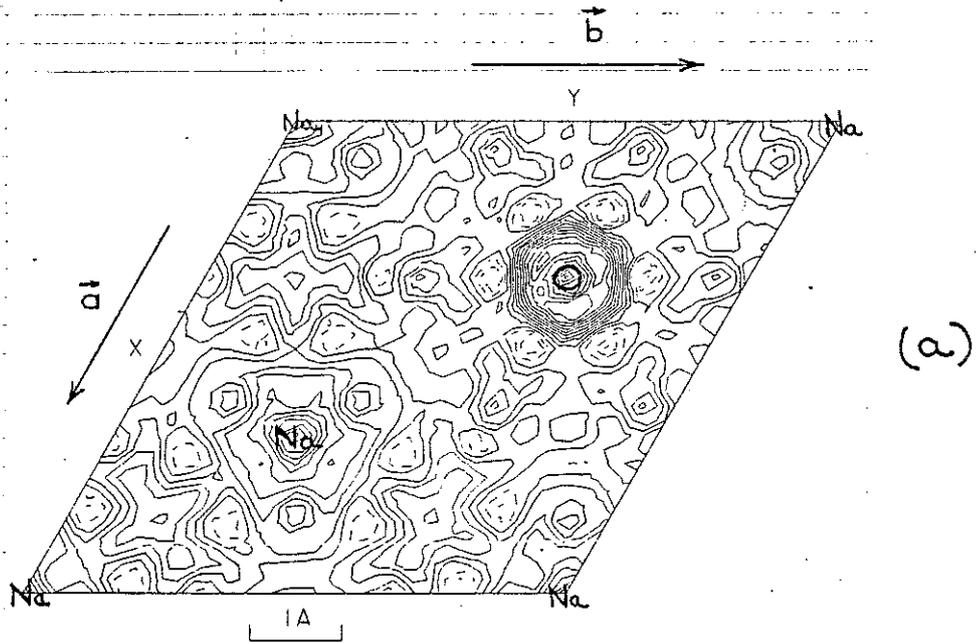


Figure IV-2

$$\begin{array}{ll} X = 0,6917(93) & X = 0,5766(62) \\ Z = 0,1621(2) & Z = 0,1624(14) \end{array}$$

$$\text{avec } X = -Y$$

Les facteurs de véracité sont :

$$R = 0,036 \quad ; \quad R_w = 0,046$$

alors que dans le modèle à 1 site de Na, ils étaient :

$$R = 0,033 \quad ; \quad R_w = 0,041$$

Ceci montre que l'augmentation du nombre de paramètres n'apporte aucune amélioration. Nous avons donc gardé le modèle à 1 site de sodium.

Le tableau IV-3 regroupe les différentes distances interatomiques cation-anion dans les trois types de polyèdres occupés par les atomes de fer et de sodium.

Tableau IV-3

Polyèdre Fe(1) (octaèdre)

| | | |
|----------------------|-----|-------------------|
| Fe(1) - O(1) | x 2 | 2,1156(32) |
| Fe(1) - O(2) | x 2 | 1,9566(33) |
| Fe(1) - O(3) | x 1 | 2,0665(23) |
| Fe(1) - O(4) | x 1 | 1,9735(24) |
| < Fe(1) - O > | | 2,0307(29) |
| O(1) - O(1) | x 2 | 2,9735(65) |
| O(1) - O(3) | x 2 | 2,9774(46) |
| O(4) - O(2) | x 2 | 2,9741(46) |
| O(1) - Fe(1) - O(2) | x 2 | 171,98(1) |
| O(3) - Fe(1) - O(4) | x 1 | 173,262(4) |
| O(1) - Fe(1) - O(2) | x 2 | 90,4(2) |
| O(3) - Fe(1) - O(2) | x 2 | 86,1(1) |
| O(4) - Fe(1) - O(1) | x 2 | 84,1(1) |
| O(3) - Fe(1) - OI(1) | x 2 | 90,8(1) |
| O(1) - Fe(1) - O(1) | x 1 | 82,3(2) |
| O(4) - Fe(1) - O(2) | x 2 | 98,3(1) |
| O(2) - Fe(1) - O(2) | x 1 | 96,8(1) |

Polyèdre Fe(2) (tétraèdre)

| | | |
|-----------------------|-----|-------------------|
| Fe(2) - O(3) | x 1 | 1,9312(25) |
| Fe(2) - O(1) | x 3 | 1,9229(34) |
| <Fe(2)-O> | | 1,9250(32) |
| O(1) - O(1) | x 3 | 2,7839(61) |
| O(3) - O(1) | x 3 | 3,1229(35) |
| O(1) - Fe(2) I - O(3) | x 3 | 108,25(5) |
| O(1) - Fe(2) I - O(3) | x 3 | 60,8(1) |

Polyèdre Fe(3) (tétraèdre)

| | | |
|--------------|-----|------------|
| Fe(3) - O(5) | x 1 | 1,7976(24) |
| Fe(3) - O(2) | x 3 | 1,8738(32) |

| | | |
|--------------------------|-----|-------------------|
| <Fe(3) - O> | | 1,8547(30) |
| O(2) - O(2) | x 3 | 2,9735(65) |
| O(5) - O(2) | x 3 | 3,0337(34) |
| O(5) - Fe(3) - O(2) | x 3 | 111,42(5) |
| O(2) - Fe(3) - O(2) | x 3 | 107,4(1) |

Polyèdre Fe(4) (octaèdre)

| | | |
|---------------------|-----|------------|
| Fe(4) - O(1) | x 6 | 2,0140(33) |
| O(1) - O(1) | x 6 | 3,1631(69) |
| O(1) - O(1) | x 6 | 2,9111(33) |
| O(1) - Fe(4) - O(1) | x 3 | 180,00(3) |
| O(1) - Fe(4) - O(1) | x 6 | 92,5(1) |
| O(1) - Fe(4) - O(1) | x 6 | 87,4(1) |

Polyèdre Na

| | | |
|---------------------------|-----|-------------------|
| Na - O(4) | x 1 | 2,6672(34) |
| Na - O(2) | x 1 | 3,1284(31) |
| Na - O(2) | x 2 | 2,8290(31) |
| Na - O(5) | x 2 | 3,2736(67) |
| Na - O(5) | x 1 | 3,7871(58) |
| Na - Na | x 1 | 2,7386(42) |
| Na - Na | x 2 | 3,8407(89) |
| <Na - O, Na> | | 2,8367(54) |
| O(5) - O(2) | x 3 | 3,0337(34) |
| O(2) - Na - O(2) | x 2 | 58,6(1) |
| O(2) - Na - O(2) | x 1 | 62,3(2) |
| O(5) - Na - Na | x 6 | 63,7(1) |
| O(4) - Na - Na | x 3 | 81,92(1) |
| O(4) - Na - O(5) | x 3 | 91,22(2) |
| O(5) - Na - O(2) | x 1 | 50,96(5) |
| O(5) - Na - O(2) | x 2 | 59,1(1) |
| Na - Na - O(2) | x 2 | 68,1(1) |
| Na - Na - O(2) | x 2 | 76,0(1) |
| Na - Na - O(2) | x 2 | 83,9(1) |

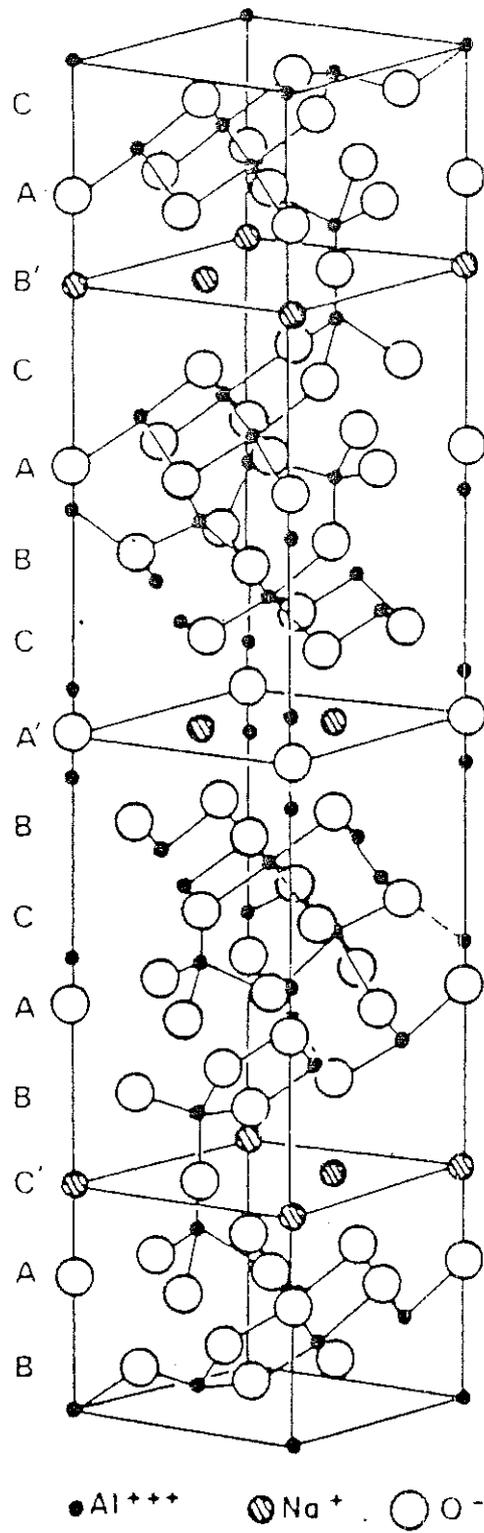


Figure IV-3 : Structure cristallographique d'un ferrite β'' au sodium

La figure IV-3 représente la structure cristallographique d'un ferrite β'' idéal au sodium.

Nous remarquons que la moyenne des distances cation-oxygène des sites tétraédriques 6c, Fe(2) à l'intérieur du bloc spinelle vaut 1,9250 Å, ce qui semble confirmer l'occupation de ce site par du zinc. En effet, en comparant cette valeur avec celle de (1,87(1)) correspondant au site tétraédrique Fe(3) d'un bloc spinelle du composé $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [9] et donc occupé en totalité par du fer trivalent et avec celle (1,97(3)) correspondant au site tétraédrique du composé spinelle ZnFe_2O_4 [10] lequel n'est occupé que par du zinc, nous remarquons qu'elle est comprise entre les deux. La figure IV-4 représente une interpolation de la distance moyenne cation-oxygène observée dans ces deux composés. D'après la courbe, ce pourcentage est de 0,40(5), ce qui correspond pour la formule $(\text{Na,K})_{1+y}\text{Zn}_y\text{Fe}_{11-y}\text{O}_{17}$ à $y = 0,8(1)$. Cette valeur correspond à celle donnée par l'affinement.

- Calcul des forces de liaison de Pauling

Une autre façon de déterminer le pourcentage de zinc sur le site 6c, est de calculer la valence du cation occupant ce site à partir des distances interatomiques cation-anion observée (tableau IV-3) et du modèle des forces de liaisons électrostatiques de Pauling [11].

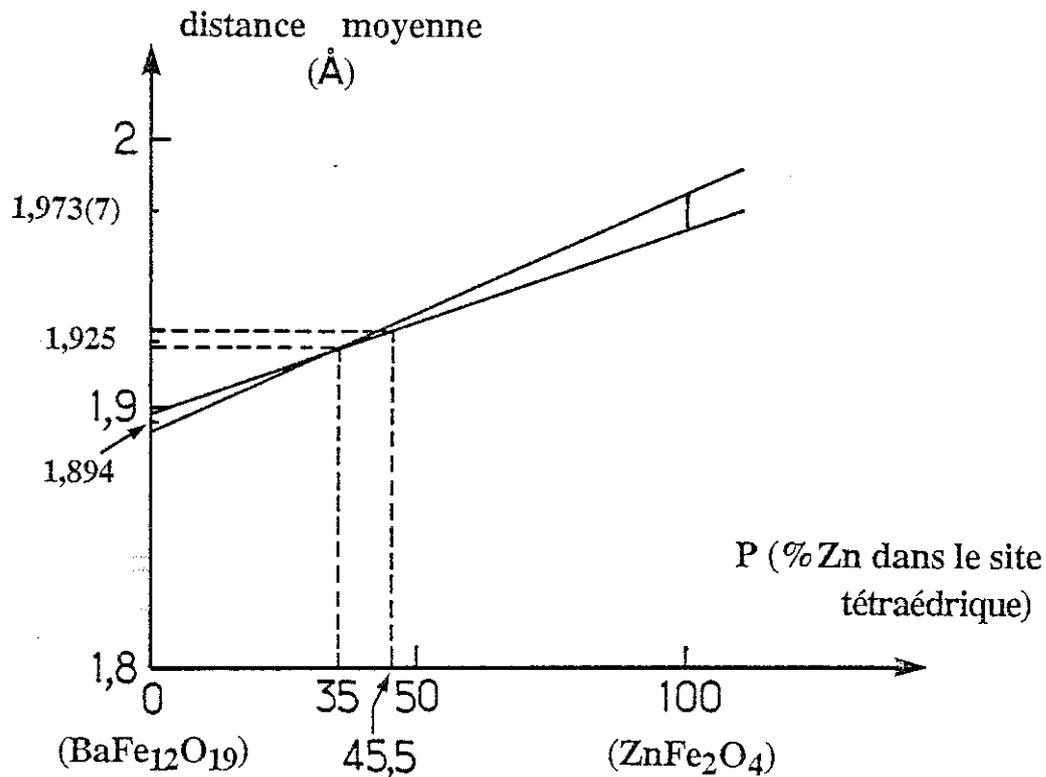


Figure IV-4: Evolution de la distance moyenne cation-oxygène en fonction du pourcentage de Zn²⁺ occupant un site tétraédrique Fe³⁺ dans le bloc spinelle

Rappelons que dans son modèle, Pauling définit la force de liaisons cation-anion comme étant le rapport entre la valence Z_i du cation et sa coordinance n_i :

$$S_i = Z_i/n_i$$

de sorte que dans une structure ionique stable, la valeur absolue de la valence de l'anion est donnée par :

$$S_a = \sum_{i=1}^m Z_i \cdot n_i$$

où : m = nombre de proches voisins cations.

D'autres relations plus élaborées mettant en jeu l'anisotropie des forces de liaison, ont été par la suite proposées.

Pour notre part, nous avons utilisé la loi empirique exprimant la charge d'un cation proposée par Brown [12] :

$$S_c = \sum_{i=1}^n S_o (d_i/R_o)^{-N}$$

où = S_o , R_o et N sont des constantes caractéristiques des cations.
 d_i , la distance cation-anion
 n , le nombre d'anions formant le site du cation.

De même, la valeur absolue de la valence de l'anion est alors donnée par :

$$S_a = \sum_{i=1}^m S_o (d_i/R_o)^{-N}$$

où : m désigne le nombre de cations entourant l'anion.

Les constantes S_o , R_o et N correspondant aux oxydes de tous les cations susceptibles d'être présents dans la structure, sont données par le tableau IV-4.

Tableau IV-4

| Cation | S_o | $R_o(\text{Å})$ | N |
|------------------|-------|-----------------|-----|
| Na ⁺ | 0,166 | 2,449 | 5,6 |
| K ⁺ | 0,125 | 2,833 | 5,0 |
| Fe ³⁺ | 0,5 | 2,012 | 5,3 |
| Fe ²⁺ | 0,333 | 2,155 | 5,5 |
| Zn ²⁺ | 0,5 | 1,947 | 5,0 |

Dans le tableau IV-5 sont consignés les résultats des calculs des forces de liaison et des charges.

Tableau IV-5

N.B. : Les nombres entre parenthèses représentent respectivement les coordinances du cation et de l'anion

| Site | Ions | O1 | O2 | O3 | O4 | O5 | Valence du cation |
|---|-------|----------------------|-------------------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 18 h | Fe1 | (x 2) 0,383 (x 2) | (x 2) 0,580 (x 2) | (x 3) 0,434 (x 1) | (x 3) 0,554 (x 1) | | 2,91(2) |
| 6 c | Fe2 | (x 1) 0,636 (x 3) | | (x 1) 0,621 (x 1) | | | 2,53(2) |
| 6 c | Fe3 | | (x 1) 0,729 (x 3) | | | (x 2) 0,908 (x 1) | 3,09(3) |
| 3 a | Fe4 | (x 1) 0,497 (x 6) | | | | | 2,98(2) |
| 18 h | Na | | (x 1) 0,074 (x 2) (x 1) 0,042 | | (x 1) 0,103 (x 1) | (x 3) 0,033 (x 3) (x 1) 0,014 | 0,373(3) |
| 18 h | Na, K | | (x 1) 0,089 (x 2) (x 1) 0,052 | | (x 1) 0,123 (x 1) | (x 3) 0,041 (x 3) (x 1) 0,019 | 0,455(3) |
| Valence de l'anion occup. 6 Na | | 1,90(2) | 2,00(2) | 1,92(1) | 1,76(1) | 1,96(1) | |
| Valence de l'anion 4,2 Na + 1, 8 K occup. mixte | | 1,90(2) | 2,03(2) | 1,92(1) | 1,78(1) | 2,00(1) | |

Nous remarquons que les sites Fe(1), Fe(3) et Fe(4) sont tous occupés par des atomes de fer trivalent. Le calcul de la valence du site 6c, Fe(2), donne la valeur 2,53 (16 % plus petite) et suggère donc que le site 6c, Fe(2), est occupé en partie par un cation bivalent comme Zn^{2+} par exemple.

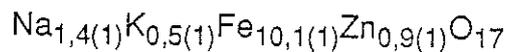
Si dans un bloc spinelle x atomes parmi les 2 atomes de fer trivalent sont des cations bivalents, nous pouvons écrire :

$$(2-x).(+ 3) + x.(+ 2) = 2.(+ 2,53)$$

d'où : $x = 0,9(2)$

Ainsi, dans l'hypothèse où le zinc occupe avec le fer le site tétraédrique 6c, Fe(2), le nombre de cations Zn^{2+} par bloc spinelle est environ de 0,9, ce qui est en accord avec les deux résultats précédents.

Compte tenu de l'étude qui précède, on peut proposer pour le cristal étudié la formule :



Les autres valences calculées sont correctes dans l'ensemble, hormis celle de Na qui est faible, en raison du facteur de multiplicité de cet atome.

Ce désaccord n'est pas surprenant. En effet, dans le cas des cations alcalins, les méthodes de calcul des forces de liaison utilisant des relations telles que celles de Brown ou de Zachariasen, généralement ne marchent pas bien. Dans ces composés, généralement conducteurs ioniques, l'agitation thermique apparente est très élevée et la notion de distance moyenne n'est pas forcément significative. La même remarque peut être faite pour l'atome O(5) dont l'agitation thermique dans le plan de conduction est traditionnellement anormale.

CONCLUSION

L'affinement nous a permis de préciser d'une part le nombre d'atomes de potassium occupant le même site que le sodium et, d'autre part, le nombre d'atomes de zinc contenus dans la maille cristalline du ferrite β'' obtenu et stabilisant celle-ci.

Deuxième partie

ETUDE MAGNETIQUE

I - INTRODUCTION

Comme nous l'avons signalé au chapitre III, les monocristaux de ferrite β'' synthétisés présentent des phases identiques du point de vue cristallographique mais bien différentes du point de vue magnétique. En effet, certains cristaux mis sur le pôle d'un aimant, présentent manifestement un moment magnétique assez fort avec une anisotropie planaire (direction de facile aimantation parallèle au plan de la plaquette), alors que d'autres, moins nombreux, ne réagissent pas ou peu en présence d'un champ magnétique. Après avoir isolé les deux phases, nous avons entrepris une série de mesures magnétiques en utilisant, dans un premier temps, un SQUID. Grâce à une balance magnétique, à haute température nous avons déterminé la température de Néel (ou de Curie) des échantillons. Ces mesures présentent cependant un inconvénient ; que ce soit avec le SQUID ou la balance magnétique il n'était en effet pas possible de fixer l'échantillon suivant une direction particulière du cristal.

Pour remédier à ce défaut, nous avons effectué pour différentes directions cristallographiques d'un monocristal une autre série de mesures d'aimantation en fonction du champ et à différentes températures en utilisant un magnétomètre à échantillon vibrant. Nous nous sommes limités toutefois à l'étude de la phase présentant un moment magnétique important. Nous avons achevé notre étude en mesurant l'aimantation de l'échantillon sous champs magnétiques intenses afin d'observer une éventuelle saturation de celle-ci.

II - MESURES MAGNETIQUES

II-1-Mesures au SQUID et à la balance magnétique

II-1-1 : Cristaux magnétiques à l'ambiante

La figure IV-5 représente le moment magnétique d'un cristal de 9 mg en fonction du champ appliqué, pour différentes températures comprises entre 15 K et 300 K. Le cristal suspendu au bout d'un fil de soie est libre de s'orienter comme il le désire dans le champ magnétique vertical créé par une bobine

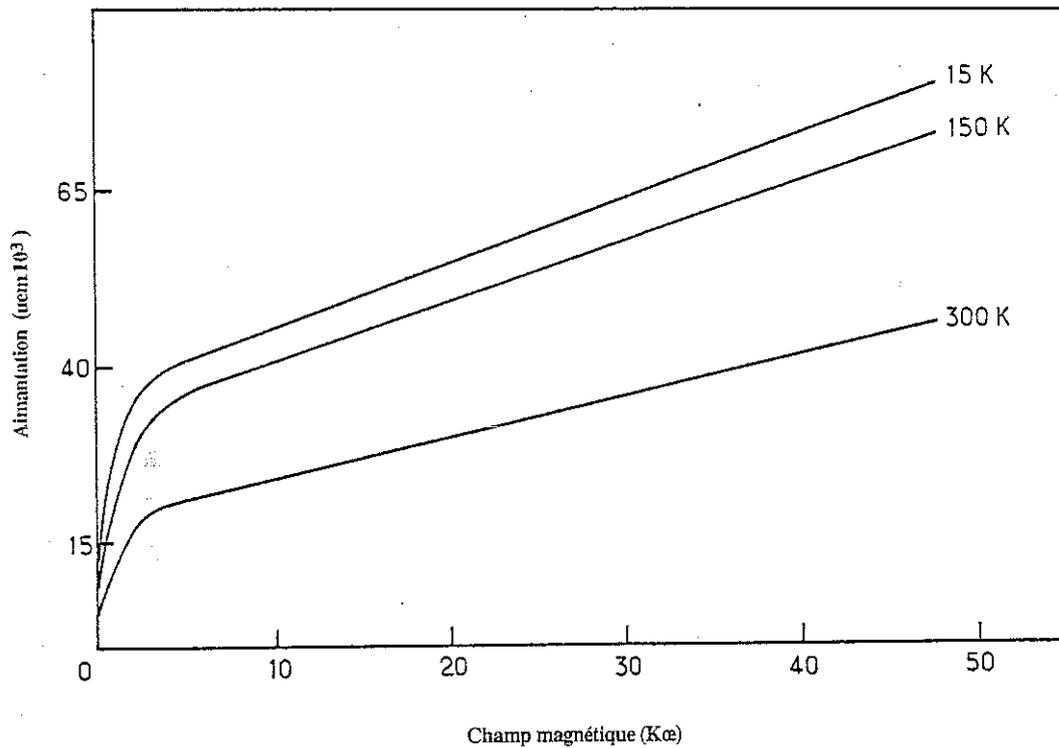


Figure IV-5

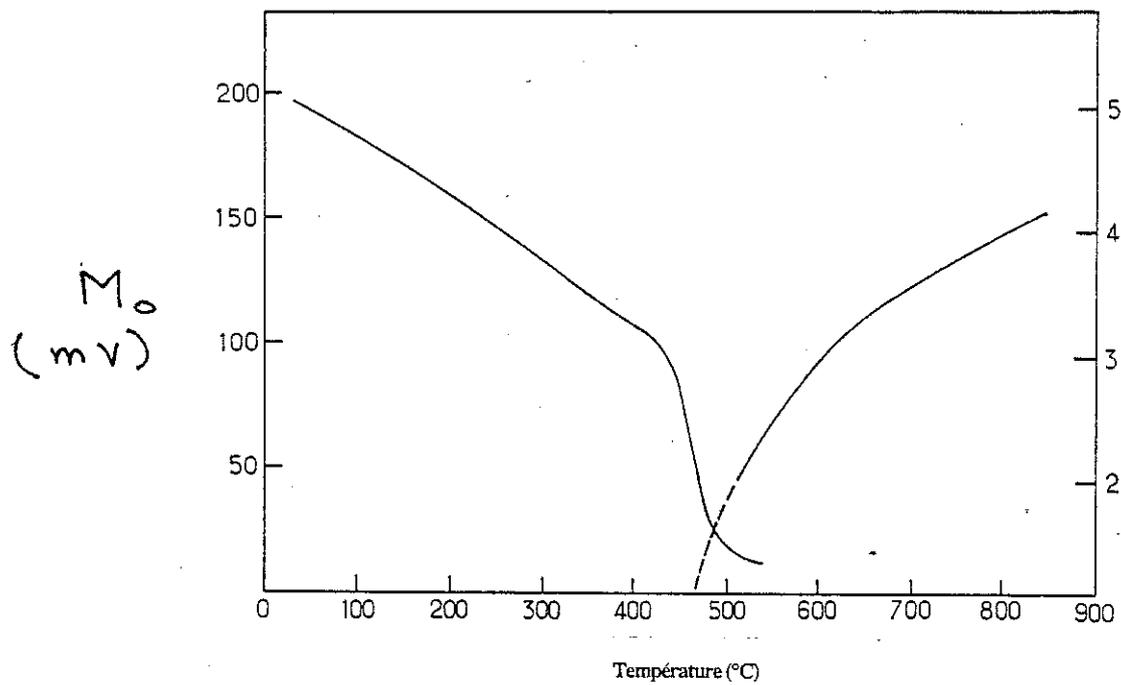


Figure IV-6

supraconductrice. On peut donc considérer que l'aimantation observée correspond à une direction de facile aimantation.

Le comportement magnétique du cristal est typiquement celui d'un composé antiferromagnétique auquel est superposé une composante faible ferro ou ferrimagnétique. Le moment magnétique mesuré M est du type :

$$M = M_0 + \chi H$$

où : M_0 = moment ferromagnétique à saturation

χ = susceptibilité antiferromagnétique superposée.

Le moment magnétique à saturation observé est à 15 K de l'ordre de 0,042 uem, ce qui correspond à une aimantation $M = 4,6$ uem/g ou encore de $2,4 \mu\text{B}$ par maille.

La figure IV-6 représente le moment magnétique à saturation M_0 (obtenu dans un champ de 5000 oersted) ainsi que la susceptibilité inverse (mesurée dans un champ de 10 000 oersted) en fonction de la température de 300 à 700°C. L'échantillon était constitué de deux cristaux d'une masse totale de 12 mg placés dans une étroite ampoule de quartz verticale. Le champ magnétique était horizontal et les deux cristaux coincés dans l'ampoule avaient une position oblique. On peut donc considérer que l'aimantation observée est un mélange d'aimantation $M_{//}$ et M_{\perp} un peu comme dans une poudre.

La courbe $M_0(T)$ révèle un comportement ferrimagnétique, que confirme l'allure hyperbolique de la susceptibilité inverse. La température de Curie est de 475(5)°C. La balance utilisée n'était pas étalonnée, les unités portées en ordonnée sont arbitraires, et la constante de Curie n'a pu être déterminée.

II-1-2 Cristaux non magnétiques à l'ambiante

La figure IV-7 représente le moment magnétique d'un cristal de 2,5 mg, en fonction du champ appliqué, pour différentes températures comprises entre 15 et

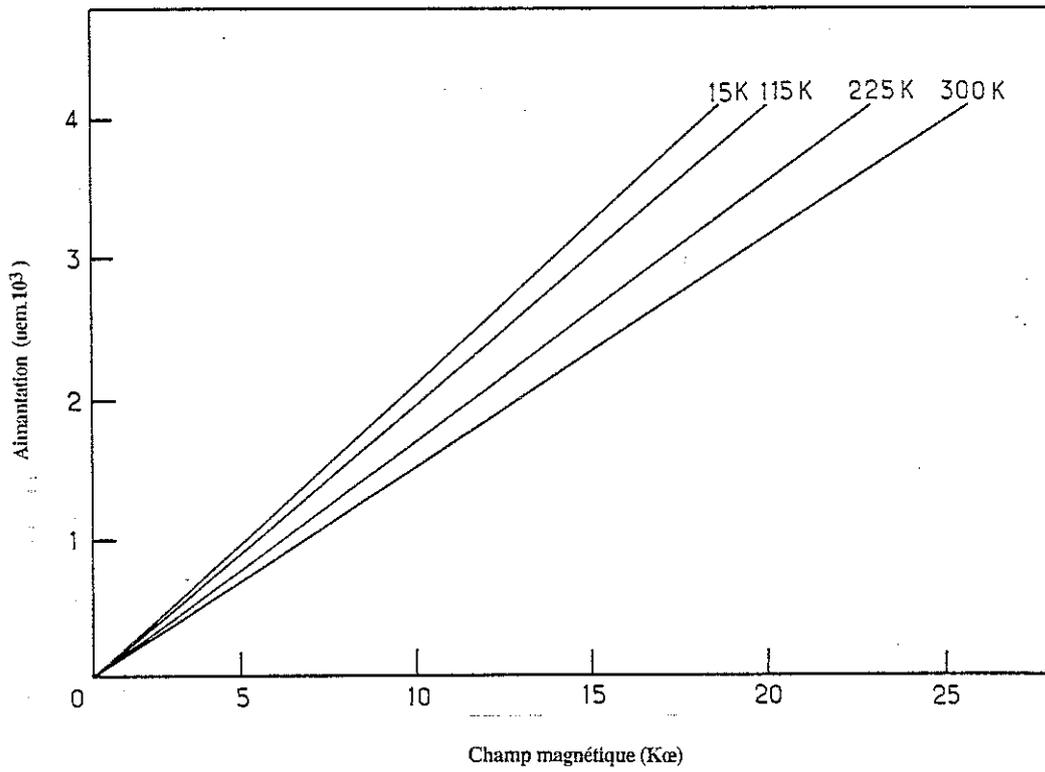


Figure IV - 7

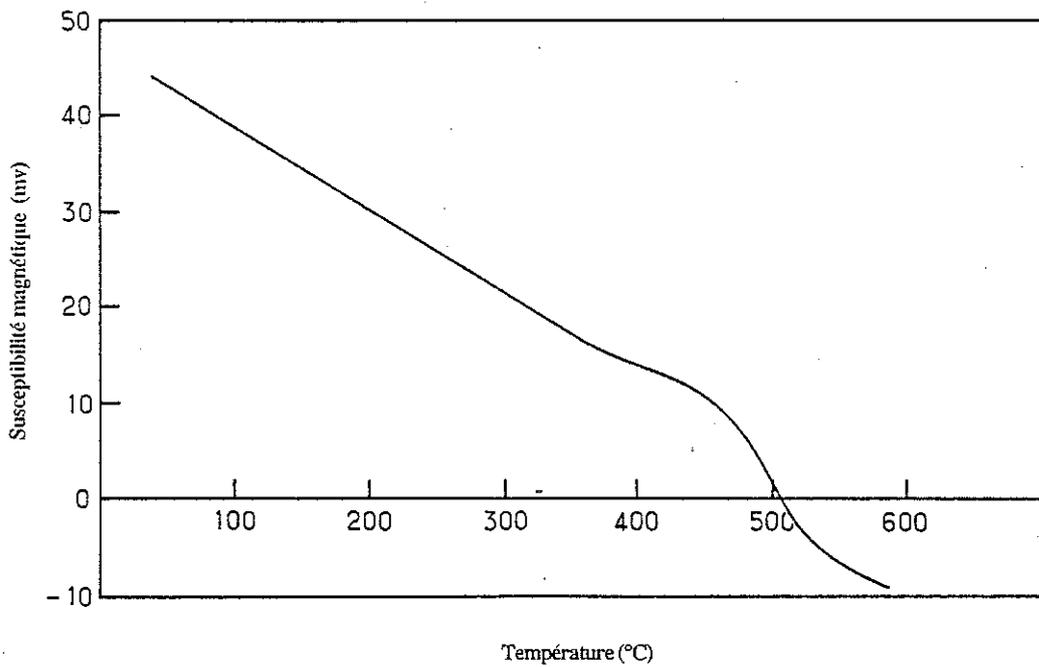
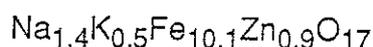


Figure IV - 8

300 K. Comme précédemment, on peut considérer que l'aimantation observée correspond à une direction de facile aimantation.

Le comportement magnétique linéaire observé est typiquement celui d'un composé paramagnétique ou antiferromagnétique. La faible valeur de la susceptibilité $\chi = 0,66 \cdot 10^{-4} \text{ uem g}^{-1} \text{ oersted}^{-1}$ à 300 K montre sans ambiguïté que l'échantillon étudié est antiferromagnétique à cette température.

En effet, si l'on considère la composition chimique de ce cristal donnée par l'étude cristallographique :



la susceptibilité paramagnétique théorique serait à 300 K :

$$\chi = (k \cdot 30,3 \text{ C}) / MT$$

où : $k = cte = 5585,17 \text{ uem}/\mu_B$ et par oersted.

$M = \text{masse molaire} = 946,61 \text{ g}$

$T = \text{température} = 300 \text{ K}$

$C = cte \text{ de Curie de l'ion } \text{Fe}^{3+} = 4,4$

c'est-à-dire : $\chi = 2,62 \text{ uem g}^{-1} \text{ oe}^{-1}$, donc 4×10^4 fois plus élevée.

La figure IV-8 représente la susceptibilité magnétique d'une masse de cristaux de 10,2 mg, dans un champ de 10 000 oersted, en fonction de la température de 300 à 650°C. Les conditions de mesures étant les mêmes que précédemment, on peut considérer que la susceptibilité observée correspond à celle d'une poudre. Le comportement magnétique observé rappelle celui des cristaux magnétiques à l'ambiante étudiés plus haut. La susceptibilité mesurée est cependant beaucoup plus faible : (environ 7 fois), l'échantillon présente ici une très faible composante ferrimagnétique alors que le cristal du même type étudié au SQUID avait un comportement rigoureusement antiferromagnétique. La température d'ordre est voisine de la précédente : 510(5)°C.

II-2-Mesures magnétiques sous champs intenses

II-2-1 Mesures magnétostatiques

L'appareillage utilisé conçu pour un échantillon polycristallin a une sensibilité médiocre de 2,65 uem par digit. Compte tenu du moment observé dans notre échantillon, la masse devait être de 50 mg environ, ce qui nous a amené à utiliser une dizaine de cristaux avec des faces bien planes d'une masse totale de 46 mg que nous avons ensuite orientés puis assemblés en les collant les uns aux autres parallèlement au plan des plaquettes. Nous avons ensuite enduit le tout d'araldite afin d'éviter que les cristaux ne bougent pendant les mesures. L'échantillon après équarrissage avait la forme d'un cube de 3 mm de côté.

Les figures III-9 représentent les courbes d'aimantation des cristaux assemblés en fonction du champ magnétique appliqué parallèlement à a^* et à c respectivement. Celles-ci présentent une susceptibilité antiferromagnétique superposée comme c'était le cas des mesures faites au SQUID. A partir d'un certain champ, la variation des aimantations en fonction du champ est quasi-linéaire et doit par conséquent, être exprimée par une loi $M = M_0 + \chi H$, où χ est la susceptibilité antiferromagnétique superposée.

Ceci nous a permis de soustraire de l'aimantation la susceptibilité superposée, puis en traçant $M' = M - \chi H$ en fonction de H (figure IV-10), nous avons déterminé l'aimantation à saturation M_0 . Les variations de M_0 et de χ avec la température sont représentées par la figure IV-11.

L'examen de la courbe d'aimantation $M'(H)$ suivant le plan (a,b) (figure IV-10(a)) montre que l'échantillon est sensiblement désorienté. En effet, l'aimantation ne se sature qu'à partir d'un champ de 70 Koe bien que le déplacement des parois de domaine et la rotation de l'aimantation s'effectuent à partir de 10 KOe environ.

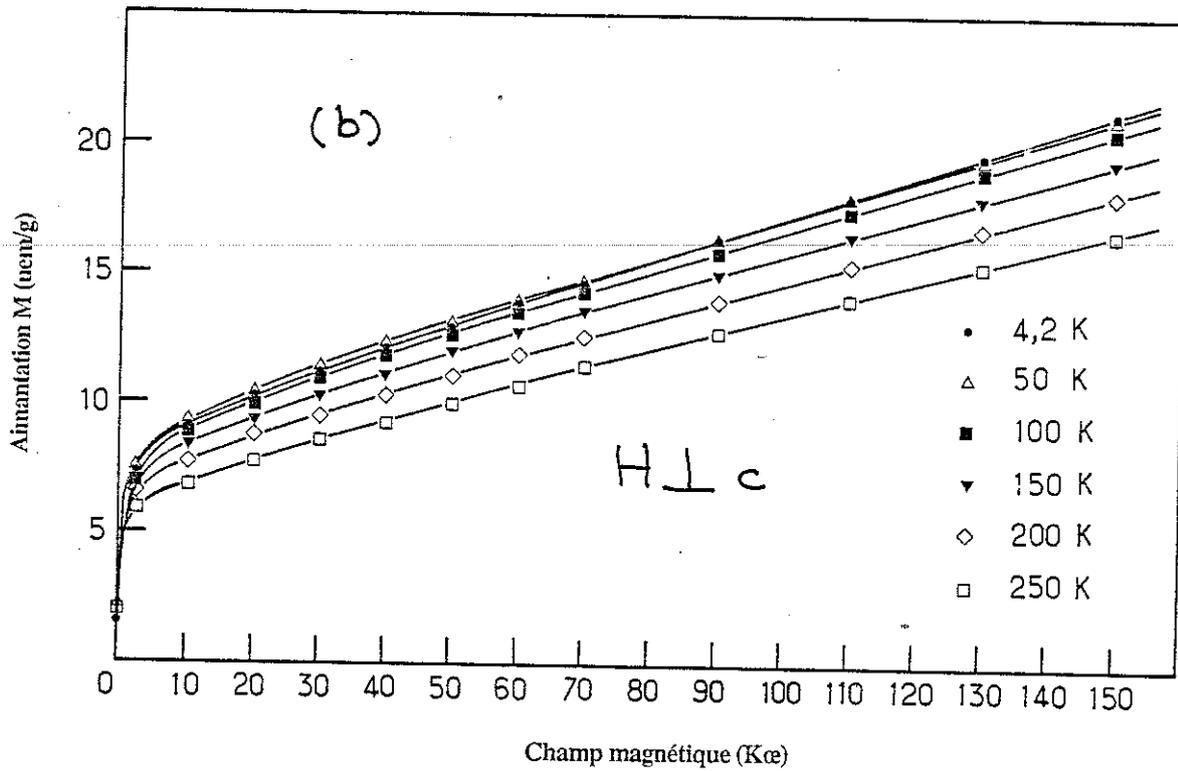
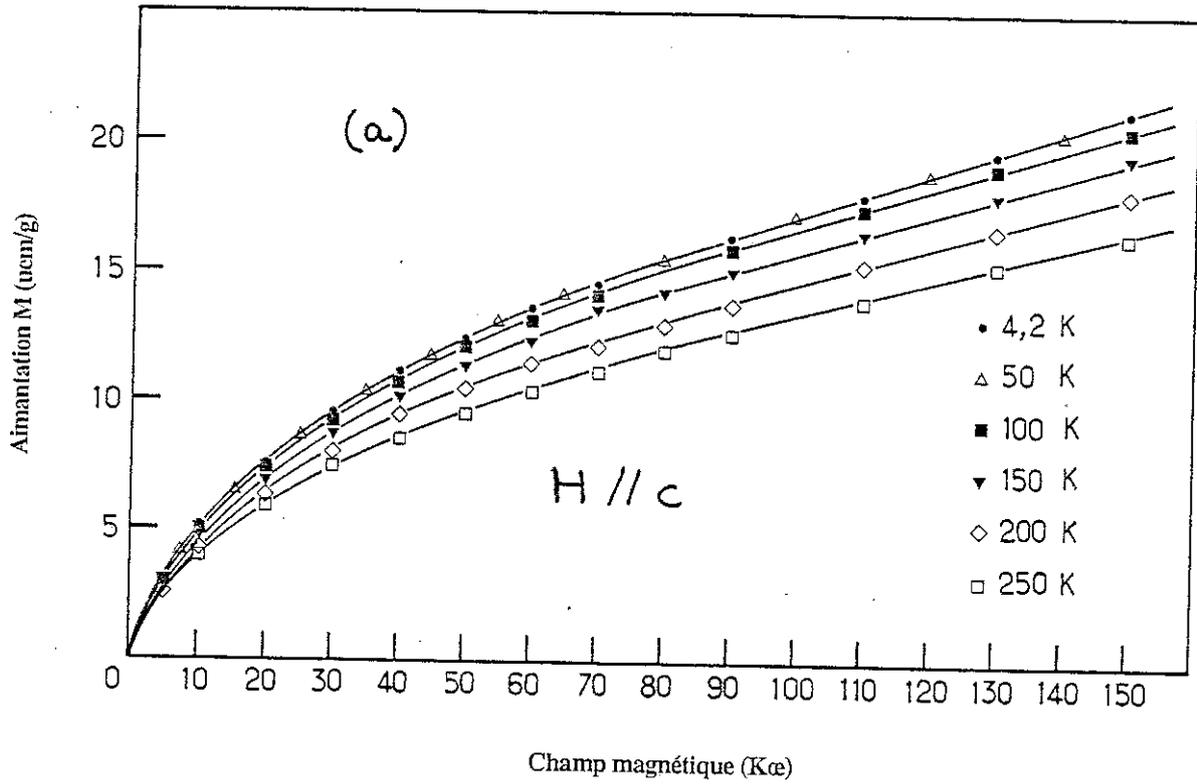


Figure IV-9

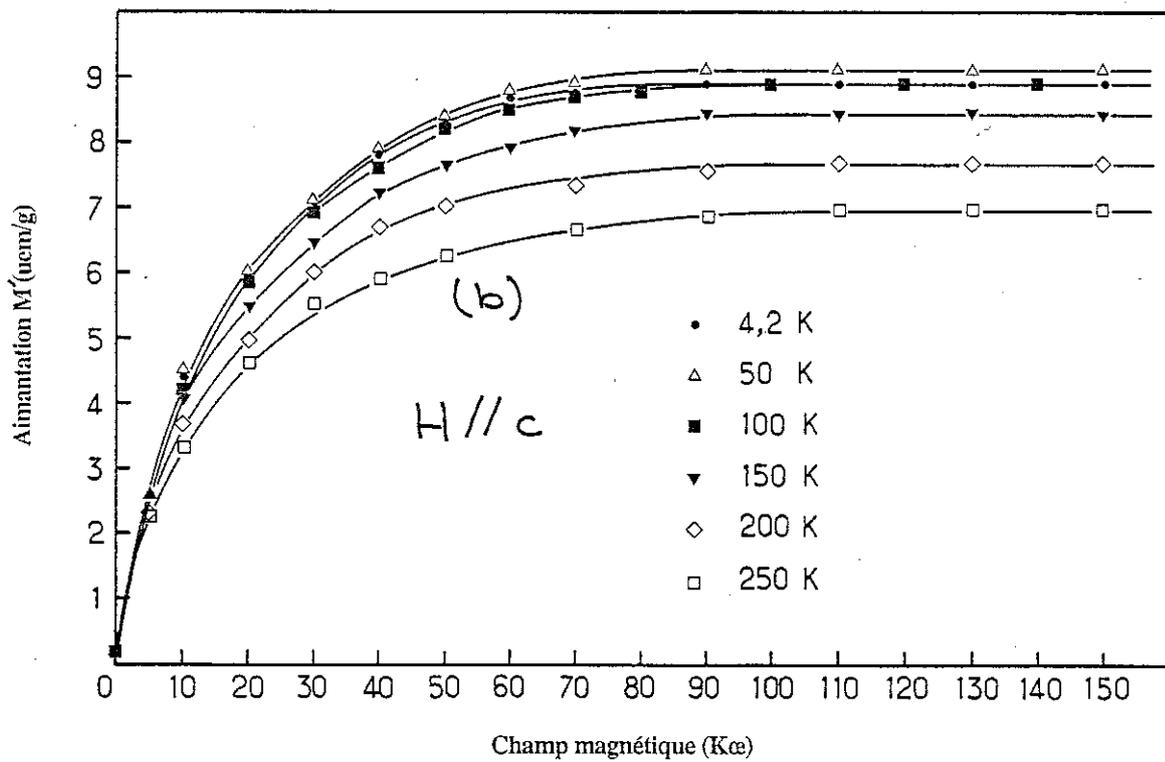
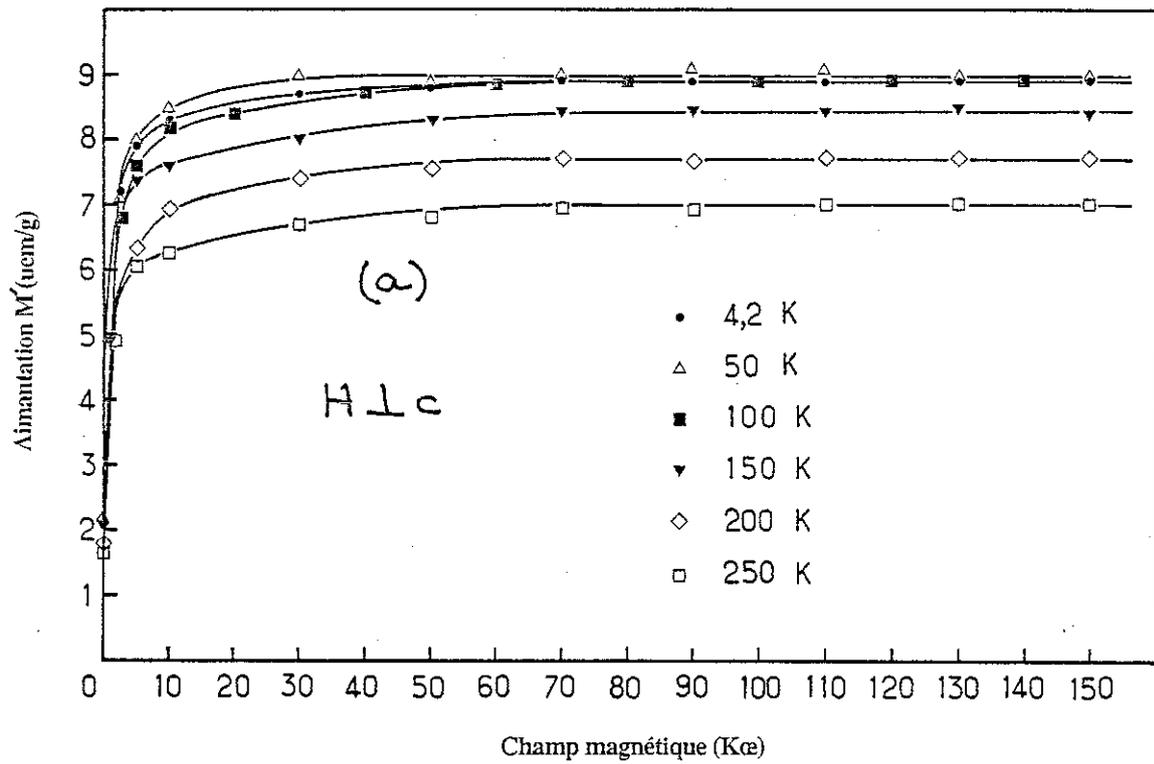


Figure IV-10

II-2-2 Etude de l'anisotropie magnétique

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer l'énergie ou les constantes d'anisotropie. On peut par exemple mesurer le travail qu'il faut fournir pour aimanter un cristal dans plusieurs directions cristallographiques ; on peut aussi mesurer le couple qui s'exerce sur un monocristal placé dans un champ uniforme ou encore étudier sa résonance ferromagnétique.

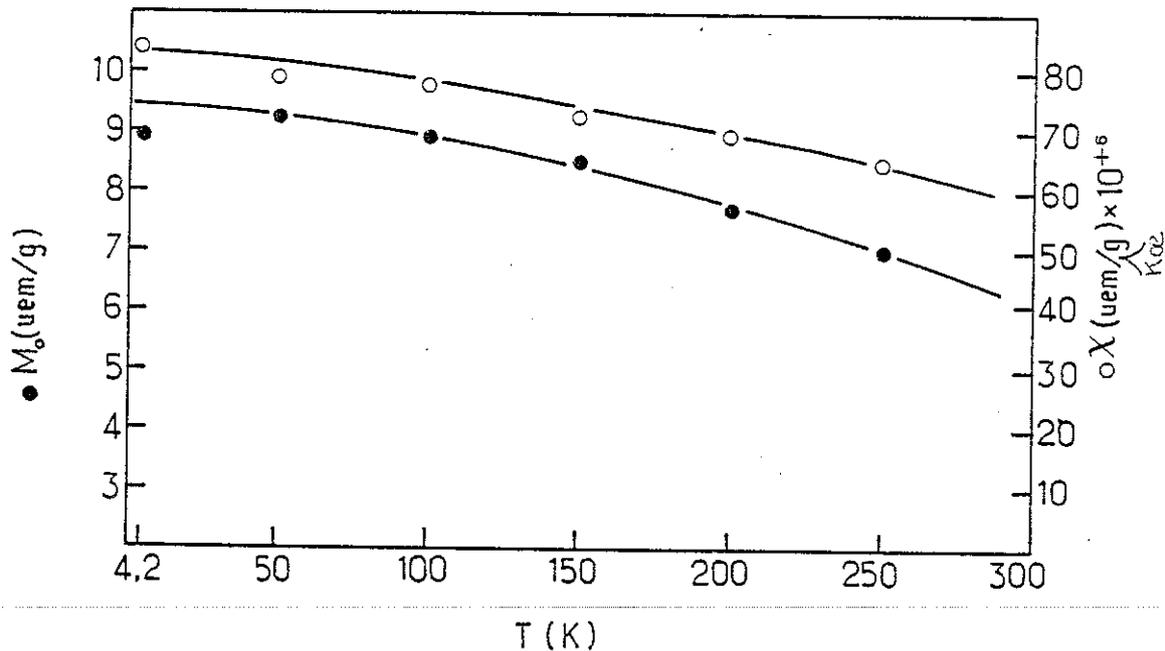


Figure IV-11 : Aimantation à saturation et susceptibilité magnétique superposée du ferrite $\beta''_{Na,K}$ en fonction de la température

Dans notre cas, nous avons essayé de déterminer les constantes d'anisotropie individuellement, en utilisant la relation de Sucksmith et Thompson [13], modifiée par L. Néel et al. [14], la structure étant considérée comme colinéaire. Nous avons également déterminé la somme des constantes d'anisotropie $K_1 + K_2 + K_3 + \dots$ en utilisant la première des trois méthodes citées plus haut, ce qui nous a permis de vérifier nos résultats.

Le plan (a,b) est un plan de facile aimantation ; en appliquant un champ dans la direction de l'axe c, on peut admettre que le processus d'aimantation se fait seulement par une rotation uniforme de l'aimantation.

L'énergie du système est donnée par :

$$E(H,T) = E_o(M,T) - HM_s \cos\theta$$

où $M = M_s \cos\theta$

et $E_o = E_a + E_d$ (énergie libre)

E_a étant l'énergie d'anisotropie

E_d , l'énergie du champ démagnétisant et

θ , l'angle que fait l'aimantation avec l'axe c.

En posant :

$$E_a = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + K_3 \sin^6\theta$$

et

$$E_d = 1/2 \cdot 4\pi/3 \cdot M_s^2 \cdot \cos^2\theta \text{ (échantillon sphérique)}$$

On peut considérer que dans le cas de notre échantillon cubique, cette approximation est valable. L'expression de l'énergie du système sera donc :

$$E = K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + K_3 \sin^6\theta - M_s H \cos\theta + 1/2 \cdot 4\pi/3 \cdot M_s^2 \cdot \cos^2\theta$$

En introduisant la condition $\delta E/\delta\theta = 0$, minimisant l'énergie du système, on trouve entre l'aimantation M dans la direction c et le champ appliqué H , la relation suivante :

$$H/M = [4\pi/3 - 2/M_s^2 (K_1 + 2K_2 + 3K_3)] + [4/M_s^4 (K_2 + 3K_3)] M^2 + [-(6K_3)/M_s^6] M^4$$

Dans le cas où K_3 est négligeable à basse température, les courbes $H/M = f(M^2)$ sont des droites dont les constantes permettent d'évaluer K_1 (ordonnée à l'origine) et K_2 (pente).

Dans le cas où K_3 n'est pas négligeable, pour les valeurs élevées de M^2 , les points s'écartent de la droite d'une quantité proportionnelle à M^4 .

La figure IV-12 représente la variation de H/M , en fonction de M'^2 ($M' = M - \chi H$) obtenue à partir des courbes d'aimantation pour des températures comprises entre 4,2 K et 250 K. Les points expérimentaux sont situés sur une droite jusqu'à un champ moyen de 30 KOe environ à partir duquel ils s'écartent de la droite et cela quelque soit la température. Cette observation signifierait que la constante K_3 contribue, néanmoins faiblement, à l'anisotropie magnétocristalline. Cependant, il est connu que l'allure de la courbe H/M au voisinage de M_s^2 peut être modifiée lorsque l'échantillon est légèrement désorienté [15]. L'orientation de notre cristal n'étant pas parfaite, nous pencherons vers la deuxième hypothèse.

Les deux constantes d'anisotropie K_1 et K_2 ont été calculées pour les différentes températures comprises entre 4,2 K et 250 K et sont représentées par la figure IV-13. Nous remarquons que K_1 et K_2 sont de signes opposés ($K_1 < 0$, $K_2 > 0$) et que la configuration stable correspond à l'inégalité $K_1 < -2K_2$ quelque soit la température.

~~Nous pouvons en conclure que le composé possède un plan préférentiel d'aimantation qui est le plan (a,b) [16]...~~

Il est possible d'accéder à la somme des constantes d'anisotropie en mesurant l'aire ΔI comprise entre les courbes d'aimantation $M(H)$ suivant les deux directions de facile [100] et de difficile [001] aimantation.

En effet, l'énergie d'anisotropie peut être définie [17] par la relation :

$$E_a = E_1(T, M) + 1/2 M \cdot H_d$$

où : E_1 = énergie libre du système
 T = température de l'échantillon
 M = aimantation de l'échantillon
 H_d = champ démagnétisant

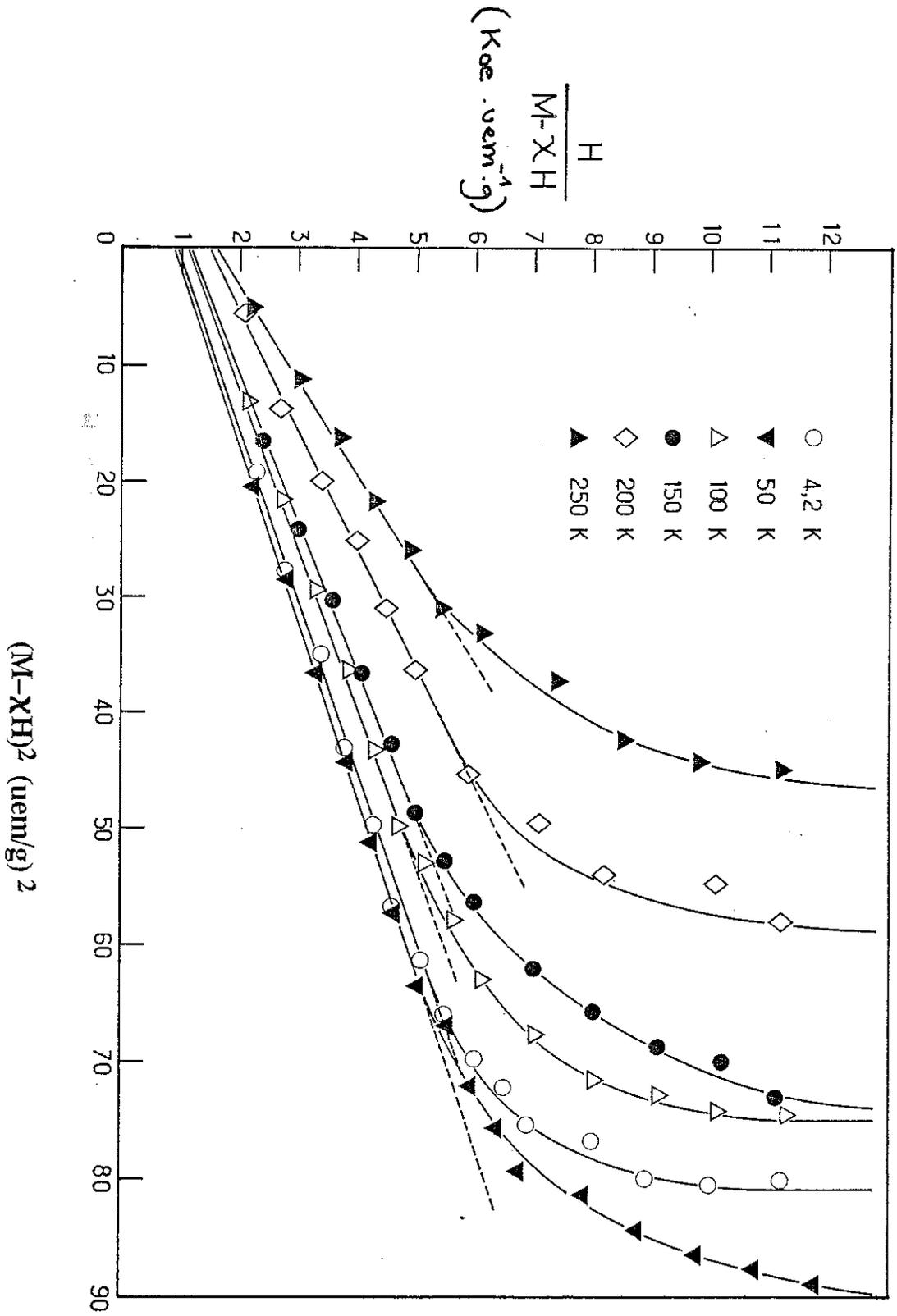


Figure W-12

La transformation de Legendre nous permet d'écrire :

$$E_2(T, H) = E_1(T, M) - H \cdot M$$

où E_2 est un potentiel dépendant de T et de H .

A température constante, nous pouvons alors écrire :

$$\begin{aligned} dE_a &= (H + H_d) \cdot dM \\ dE_2 &= M \cdot dH \end{aligned}$$

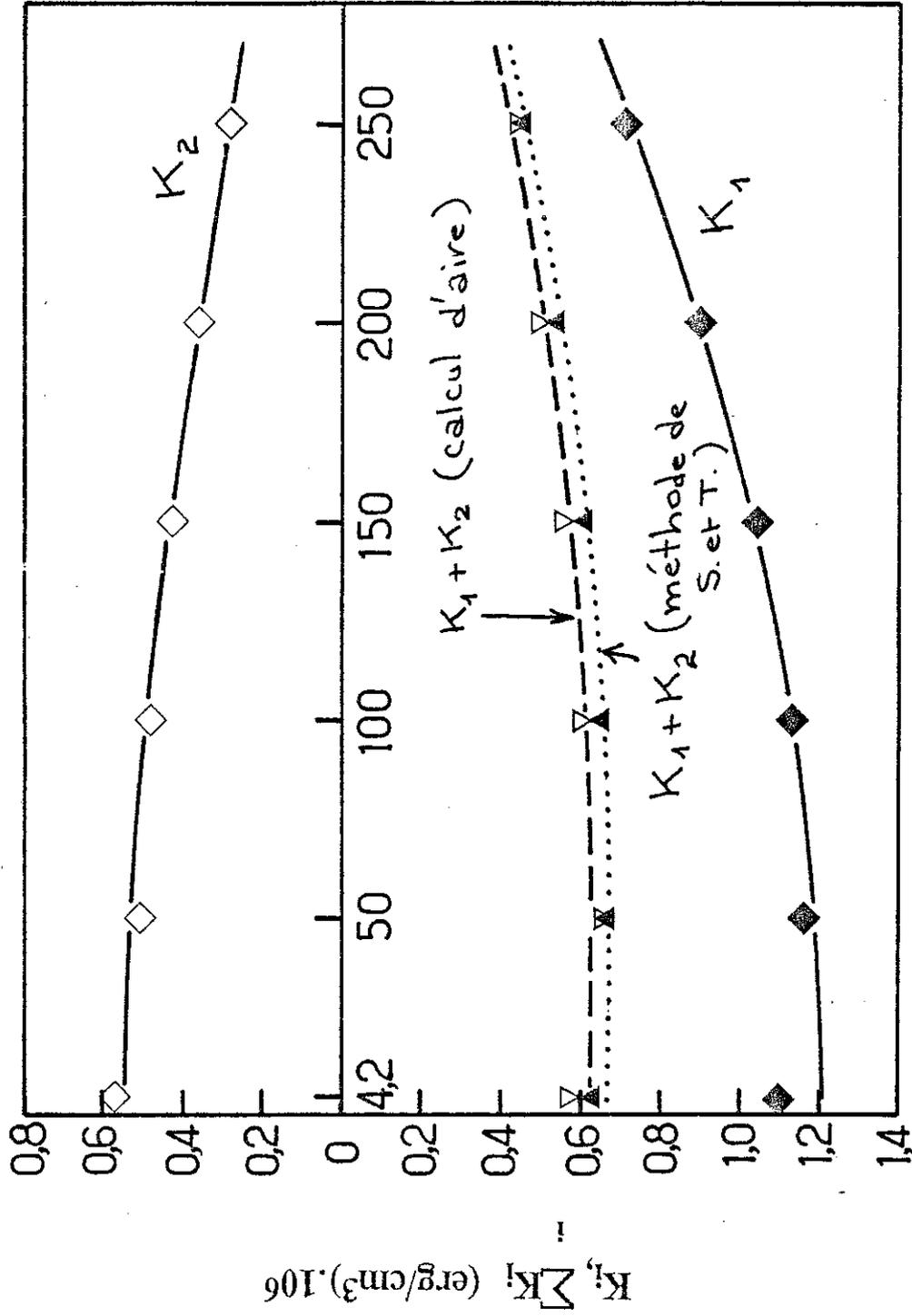
L'expression de l'énergie d'anisotropie limitée aux deux premiers termes est donnée par :

$$E_a = K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta$$

où θ est l'angle formé entre l'aimantation et l'axe c .

Les intégrales I des courbes d'aimantation isothermes $M(H)$ dans les directions $[100]$ et $[001]$ du cristal, saturées à H_s sont respectivement :

$$\begin{aligned} I_{[100]} &= \int_0^{H_s} M \cdot dH \\ &= M_s \cdot H_s - \int_0^{M_s} H \cdot dM \\ &= M_s \cdot H_s - \int_0^{M_s} dE_a + \int_0^{M_s} H \cdot dM \end{aligned}$$



Température (K)

Figure IV-13

$$= M_s \cdot H_s - (K_1 + K_2) + \int_0^{M_s} H_d \cdot dM$$

$$I_{[001]} = M_s \cdot H_s + \int_0^{M_s} H_d \cdot dM$$

En considérant que le champ démagnétisant H_d est le même suivant les deux arêtes d'un cube, nous avons alors :

$$\Delta I = I_{[100]} - I_{[001]} = - (K_1 + K_2)$$

La somme $K_1 + K_2$ est représentée dans la figure IV-1³ en fonction de la température. Dans la même figure, nous avons également représenté la somme des constantes $K_1 + K_2$ obtenues individuellement à l'aide de la relation de Sucksmith et Thompson. Nous constatons que les deux méthodes utilisées sont en bon accord.

Le champ d'anisotropie est défini par [16] :

$$H_a = 1/M_s \delta^2 E_a / \delta \theta^2 \big|_{\theta = \pi/2} = -2(K_1 + 2K_2)$$

La figure IV-1⁴ représente la variation thermique de H_a .

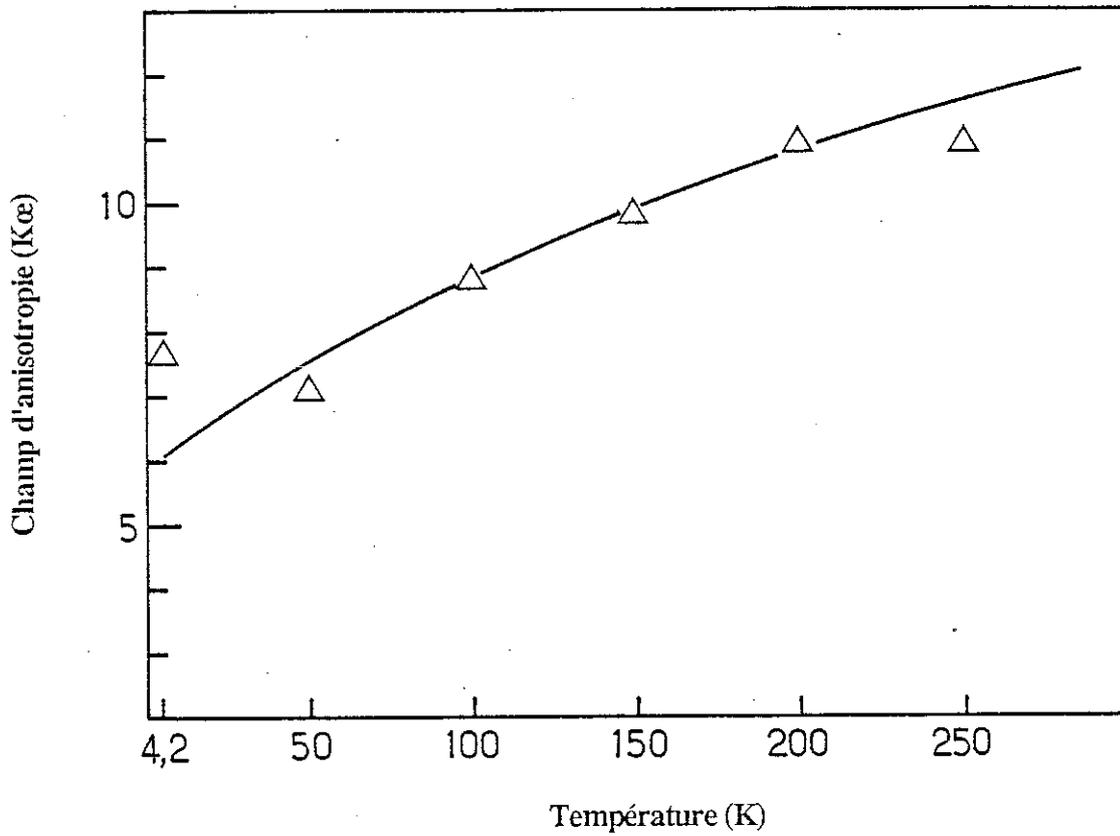


Figure IV-17⁴: Champ d'anisotropie en fonction de la température du ferrite $\beta''_{Na,K}$

DISCUSSION

Lors des mesures d'aimantation de cristaux de ferrite $\beta''_{Na,K}$, nous avons constaté que ce matériau pouvait avoir des propriétés magnétiques très différentes : certains présentent à l'ambiante une aimantation nulle et se comportent à première vue comme un composé antiferromagnétique, d'autres présentent une aimantation et ont le comportement apparent d'un ferrimagnétique. L'aimantation de ces cristaux varie, en fait, d'un échantillon à l'autre.

Le ferrite de potassium β a été étudié par Gorter [18]. Ce dernier propose le modèle magnétique suivant :

- un arrangement ferrimagnétique entre les cations Fe^{3+} octaédriques et tétraédriques dans les blocs S,

- un arrangement antiferromagnétique entre les cations Fe^{3+} tétraédriques et opposés par le sommet dans les blocs R.

Ce dernier arrangement entraîne un couplage antiferromagnétique des moments résultants de deux blocs spinelles adjacents au bloc R (figure IV-16).

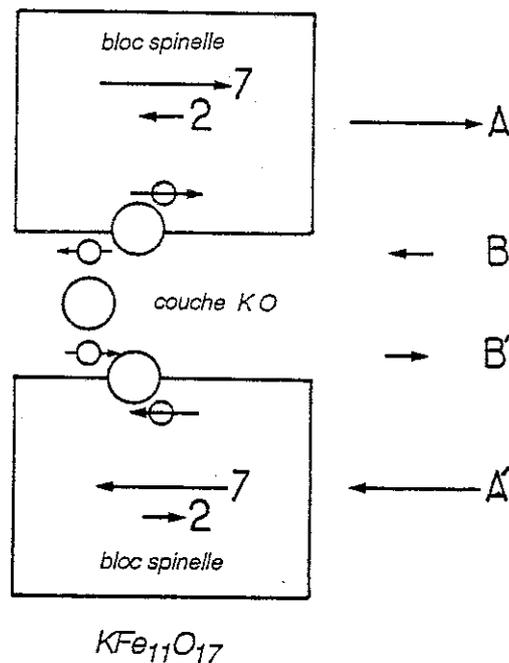


Figure IV-16: Ferrite β de potassium ; modèle de GORTER.

Si l'on considère l'arrangement magnétique dans le ferrite $\beta''_{\text{Na,K}}$ comme planaire dans le plan (a,b), conformément aux conclusions précédentes, trois types de modèles sont possibles :

α) Structure colinéaire dans le plan ; cristal parfaitement ordonné

Cette configuration nécessite de raisonner sur une maille magnétique double suivant c de la maille cristallographique. En effet, étant donné que la structure cristalline de la phase β'' est constituée d'un empilement de trois blocs structuraux du type R+S, il faut considérer une maille formée de 6 double-blocs pour avoir une aimantation totale nulle (figure IV-17(a)). Dans le cas où 1 bloc S contient un atome de zinc en site tétraédrique, le modèle de Gorter conduit à une aimantation du bloc S plus grande. L'aimantation résultante est par conséquent

non nulle d'où le comportement ferrimagnétique du composé, si toutefois ce type d'arrangement reste cohérent à l'intérieur d'un domaine suffisamment grand (figure IV-1⁶(b)).

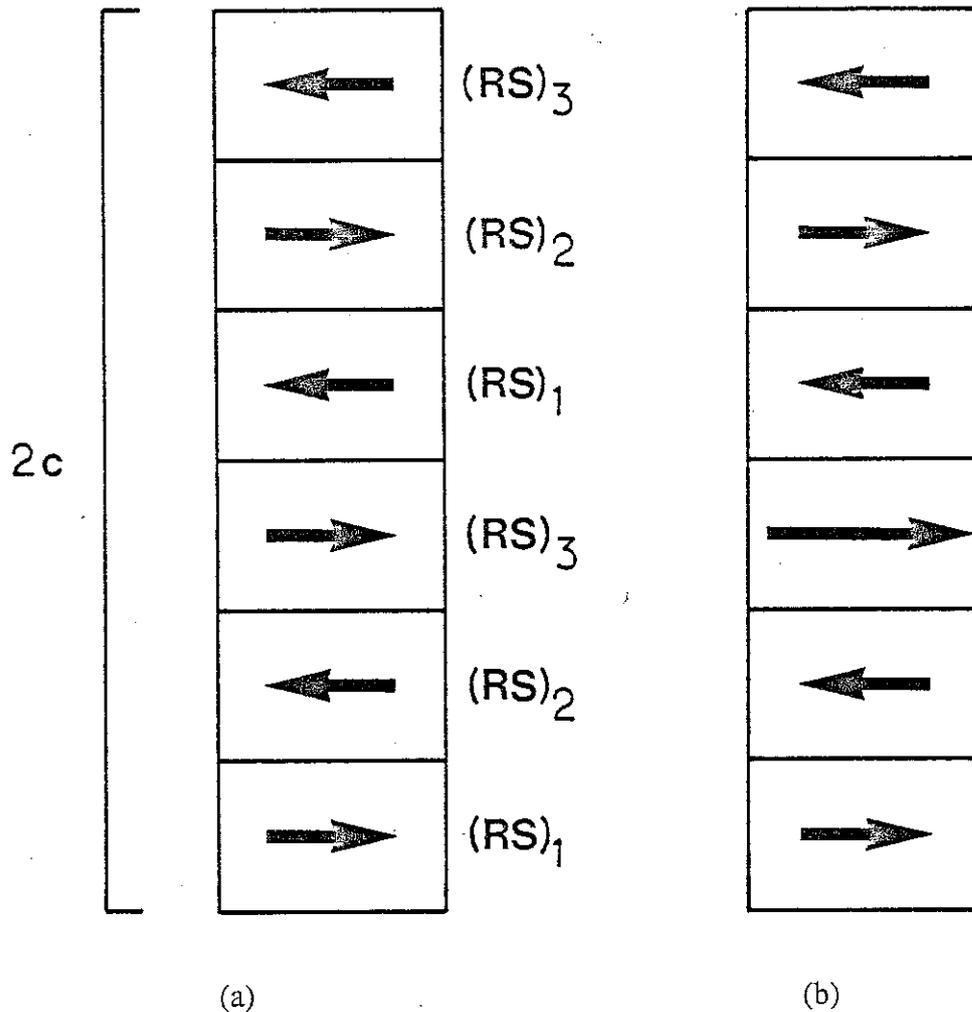


Figure IV-1⁶: Maille cristalline double du ferrite $\beta''_{Na,K}$. En l'absence du zinc dans le composé, l'aimantation résultante est nulle (a) : antiferromagnétisme.

Lorsque 1 atome de zinc occupe un site tétraédrique du bloc spinelle, il apparaît une composante non nulle de l'aimantation (b) : ferrimagnétisme

β) Structure colinéaire dans le plan : cristal désordonné

Un cristal présentant un désordre d'empilement des blocs structuraux R et S, le long de l'axe c, peut également avoir une composante non nulle de l'aimantation dans le plan (a,b). En effet, si dans certaines régions du cristal l'empilement des blocs est du type ...RSSRS... (disparition d'un bloc R), les moments magnétiques résultants dans les 2 blocs spinelle successifs sont parallèles et de même sens (figure IV-18) ; d'où l'apparition d'un moment magnétique non nul. Rien n'empêche ce phénomène de désordre de coexister avec le phénomène d'antiferromagnétisme non compensé précédent.

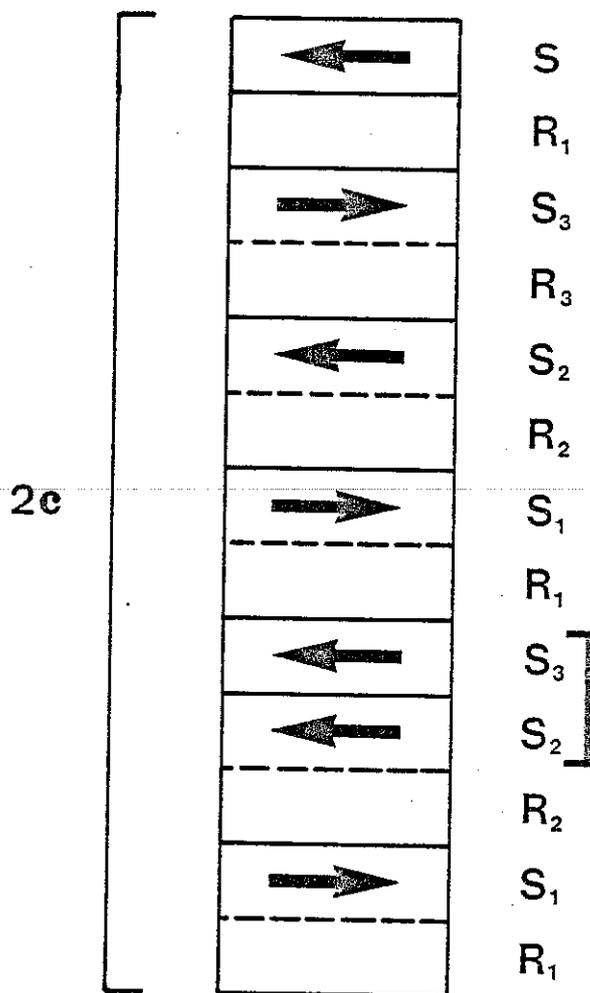


Figure IV-18: Défaut d'empilement des blocs R et S créant une composante non nulle de l'aimantation résultante

γ) Structure non colinéaire dans le plan

Dans les six double-blocs RS de la maille magnétique, les six vecteurs d'aimantation ne sont plus colinéaires (figure IV-18). Il apparaît dans le plan un faible ferromagnétisme superposé comme dans α -Fe₂O₃ à température ambiante. L'angle de rotation α pourrait varier suivant le taux d'occupation de zinc et donc donner lieu à un moment magnétique résultant variable.

Seule une étude par diffraction des neutrons que nous allons entreprendre permettra de trancher entre tous ces modèles.

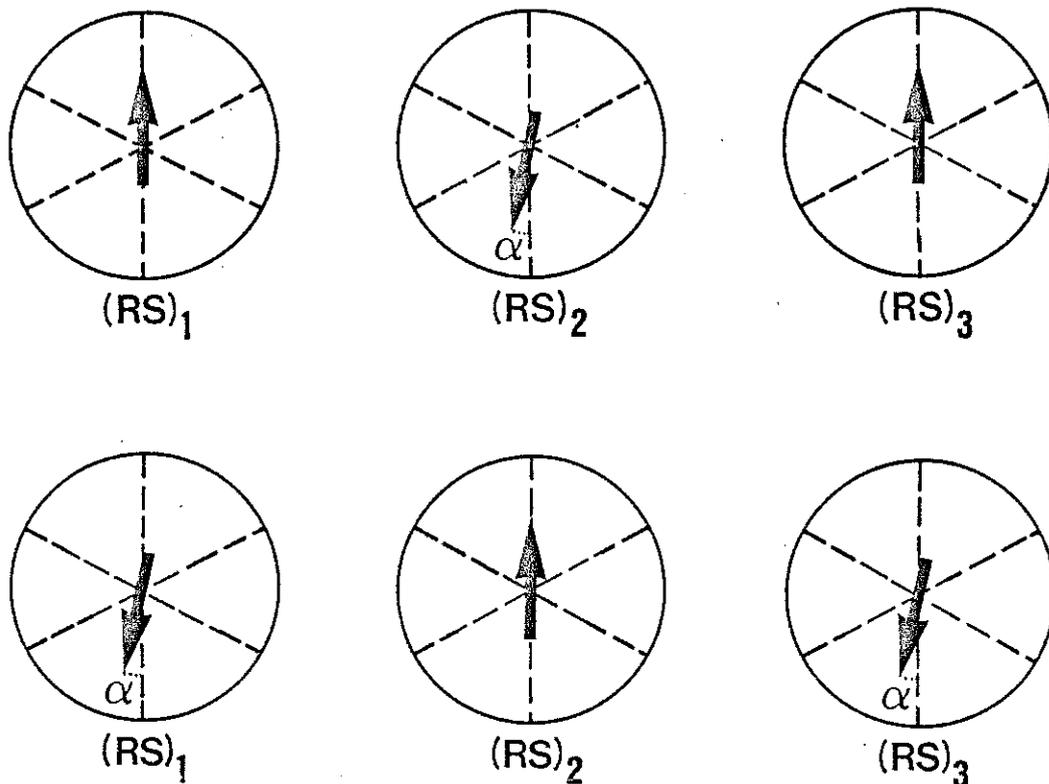


Figure IV-18: Arrangements des moments magnétiques dans les blocs RS du ferrite $\beta''_{Na,K}$.
Le composé est antiferromagnétique pour $\alpha \neq 0$

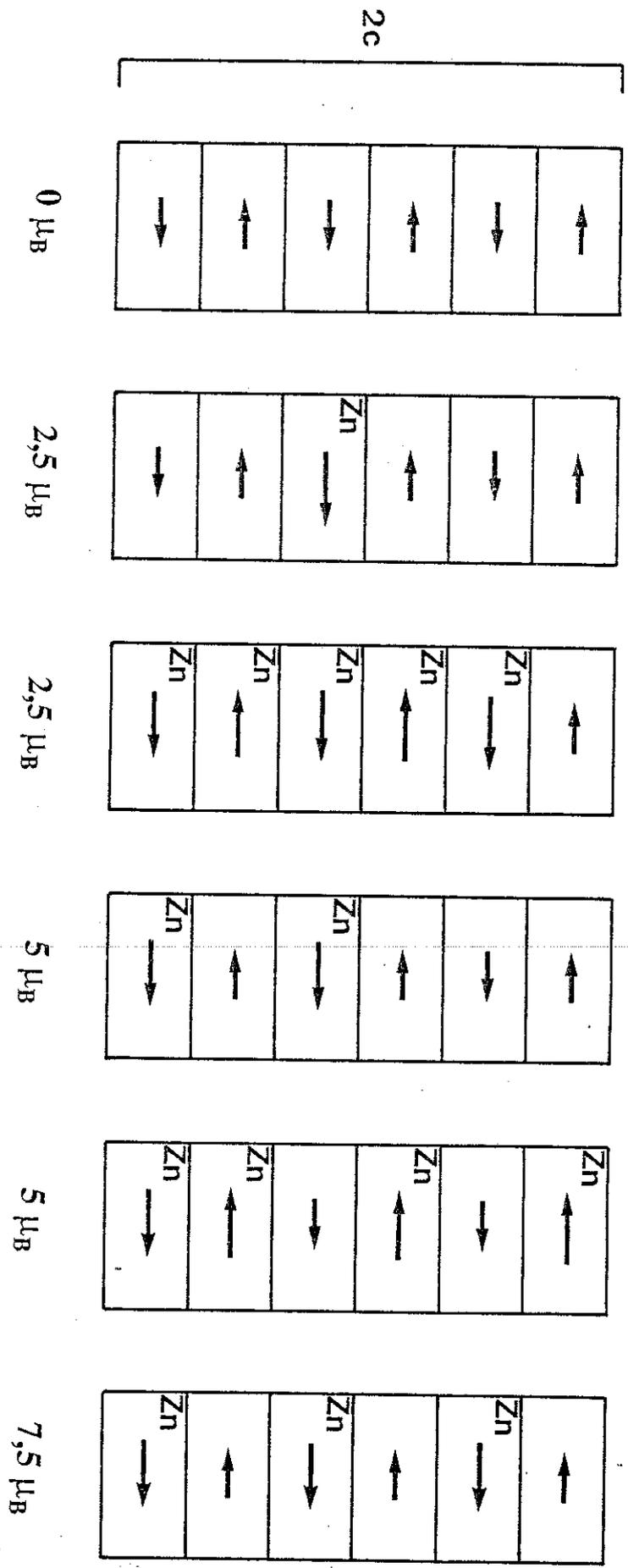


Figure IV-19

Les aimantations extrapolées en champ nul que nous avons obtenues à partir de trois échantillons différents :

$$\begin{aligned} M_1 &= 4,6 \text{ uem.g}^{-1} = 2,4 \mu_B/\text{maille} \\ M_2 &= 8,9 \text{ uem.g}^{-1} = 4,6 \mu_B/\text{maille} \\ M_3 &= 14,8 \text{ uem.g}^{-1} = 7,7 \mu_B/\text{maille} \end{aligned}$$

peuvent très bien s'interpréter en considérant le premier modèle.

D'après le modèle de Gorter, l'introduction de 1 cation Zn^{2+} (ou de 5 cations Zn^{2+}) par maille double, conduit à une aimantation résultante de $2,5 \mu_B$ par maille proche de M_1 . L'introduction de 2 cations Zn^{2+} (ou de 4) dans des blocs S bien déterminés peut conduire à une aimantation de $5 \mu_B$ par maille, proche de M_2 . Celle de 3 cations Zn^{2+} à $7,5 \mu_B$ par maille, proche de M_3 (figure VI-20). Ainsi en faisant varier dans le composé $(\text{Na,K})_{1+x}\text{Fe}_{11-x}\text{Zn}_x\text{O}_{17}$ le taux de zinc x entre $x=0$ et $x=1$, on peut faire varier théoriquement l'aimantation entre 0 et $7,5 \mu_B$ par maille, le maximum étant atteint pour $x=0,5$. Le problème majeur soulevé par ce modèle est que la substitution du zinc dans les blocs spinelles doit être corrélée à l'intérieur d'un domaine magnétique sur plusieurs dizaines de mailles pour pouvoir expliquer l'allure des courbes d'aimantation.

Si l'on considère le dernier modèle, plus vraisemblable au demeurant, l'angle moyen α serait de :

- $9,2^\circ$ pour le 1er échantillon,
- $17,8^\circ$ pour le 2e échantillon,
- $30,9^\circ$ pour le 3e échantillon.

CONCLUSION

Le ferrite β'' au sodium-potassium a le comportement d'un composé ferrimagnétique avec un mode antiferromagnétique superposé. Sa température de Curie est voisine de 480°C .

La relation de Sucksmith et Thompson appliquée à l'étude de notre échantillon nous a fourni des résultats cohérents et en bon accord avec ceux déduits de l'aire comprise entre les courbes de facile et difficile aimantation.

Elle nous a permis d'obtenir les constantes d'anisotropie K_1 et K_2 et de confirmer que l'anisotropie du cristal est planaire.

REFERENCES

- [1] . G.M. BROWN, D.A. SCHWINN, J.B. BATES et W.E. BRUNDAGE
Solid State Ionics, **5**, 147 (1981)
- [2] . W.L. ROTH, W.C. HAMILTON et S.J. LAPLACA
Am. Cryst. Assoc. Abstr., Ser. 2, **1**, 169 (1973)
- [3] . W.L. ROTH
Trans. Am. Cryst. Assoc., **11**, 51 (1975)
- [4] . M. BETTMAN et C.R. PETERS
J. Phys. Chem., **73**, 1774 (1969)
- [5] . M. ANNE
Thèse d'Etat, Grenoble (1985)
- [6] . Système "Structural Determination Package"
B.A. Frenz Associates, Inc College Station Texas, 77840, Enraf-Nonius,
DELFT Holland
- [7] . Système X-RAY
J.M. STEWART, X-RAY 1963 System, version June 1974
Tech. Rep. TR-64-6N, 56-398, Computer Science Center, Univers. of
Maryland, College Park, Maryland (1964)
- [8] . W.L. ROWTH, M. ANNE, D. TRAN QUI et A. HEIDEMANN
Fast Ion Transport in Solids, Vashihta, Mundy, Shenoy (eds),
North-Holland, Amsterdam (1979)
- [9] . X. OBRADORS, A. COLLOMB, M. PERNET, D. SAMARAS et J.C. JOUBERT
J. Sol. State Chem., **56**, 171 (1985)
- [10] . M. BALANDA, A. SZYTULA, S. DIMITRIJENIC et J. TODOROVIC
J. Phys. Status Solidi, **32**, K91 (1969)

- [11]. L. PAULING
"The nature of chemical bond", Cornell U.P. (1960)
- [12]. I.D. BROWN et R.D. SHANNON
Acta Cryst., **A29**, 266 (1973)
- [13]. W. SUCKSMITH et F.R.S. THOMPSON
Proc. Roy. Soc. London, **225**, 362 (1954)
- [14]. L. NEEL, R. PAUTHENET, G. rimet et V.S. GIRON
J. Appl. Phys., **31**, 275 (1960)
- [15]. Q. LU
Thèse d'Université, Grenoble (1981)
- [16]. H.B.G. CASIMIR, J. SMIT, U. ENZ, J.F. FAST, H.P.J. WIJN, E.W. GORTER,
A.J.W. DUYVESTYEN, J.D. FAST et J.J. de JONG
J. Phys. et le Rad., **20**, 360 (1959)
- [17]. P. ESCUDIER
Thèse, Ann. Phys., **9**, 125, 173 (1975)
- [18]. E. W. GORTER
Procc. I.E.E.E. **104B**, 225 (1957)

CHAPITRE V

ECHANGES IONIQUES

- Préparation
- Microanalyse
- Etude aux rayons X
- Etude par microscopie électronique

I - INTRODUCTION

D'une manière générale les opérations de substitution obéissent aux principales conditions suivantes :

1) Le substituant (ion) doit :

- posséder un rayon ionique voisin de celui du substitué,
- admettre un voisinage d'anions identique.

2) La charpente formée par les groupements polyédriques de la maille cristalline reste conservée.

3) Le déséquilibre de valence dû au substituant doit être compensé.

Les premières réactions d'échange dans les alumines au sodium ont été étudiées en 1940 par Toropov et Stukalova [1]. Ils substituèrent le sodium par des cations bivalents tels que Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} ; l'échange ionique était réalisé à partir de cristaux broyés d'alumine β_{Na} plongés dans un bain de chlorures fondus convenablement choisis. Depuis, d'autres travaux ont été entrepris en ce sens sur le même type de composé en particulier par Yao et Kummer [2]. Ils ont substitué le sodium dans l'alumine β_{Na} par des cations monovalents tels que Li^+ , K^+ , Ag^+ , NH_4^+ et bivalents tels que Pb^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} et Hg^{2+} . Dans leurs études, ils ont mesuré les cinétiques d'échange de ces réactions. Ils n'ont observé cependant qu'une substitution partielle de Na^+ par les cations bivalents.

De nombreux autres travaux concernant des réactions d'échange dans l'alumine β ont été effectués et ont abouti à des résultats fort intéressants. C'est notamment le cas des travaux de Colomban, Boilot et collaborateurs, ainsi que ceux de Briant et Farrington. Le but recherché par ces réactions d'échanges ioniques dans l'alumine β était de produire des matériaux susceptibles d'être utilisés comme électrolytes solides. Les atomes de sodium ont été échangés par H^+ [3], H_3O^+ [4 à 8], Li^+ [9], Zn^{2+} [10], Eu^{2+} [11], Ni^{2+} [12], K^+ [13].

Les réactions d'échange obtenues à partir de l'alumine β'' (typiquement $\text{Na}_{1,7}\text{Mg}_{0,7}\text{Al}_{10,3}\text{O}_{17}$) semblent encore plus faciles. En effet, le sodium a été remplacé souvent en totalité non seulement par des cations monovalents tels que H_3O^+ [6 à 8, 14], NH_4^+ [15], Ag^+ [16], Li^+ [9], K^+ [13,15] mais aussi par des cations bivalents comme Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Mn^{2+} , Eu^{2+} , Sn^{2+} [17 à 26] et trivalents comme Gd^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} [22,27,28].

A notre connaissance, aucune étude sur les échanges ioniques dans les ferrites β ou β'' n'avait été entreprise. C'est l'étude des composés obtenus par échange ionique à partir de cristaux de ferrite $\beta''_{\text{Na,K}}$ qui constitue ce chapitre.

II - EXPERIENCE

Nous avons, en ce qui nous concerne, utilisé une méthode de substitution en bain de sel fondu.

Tableau V-1

Cations de taille comparable aux atomes de sodium et potassium

| Ion | r^{VIII} (Å) [29] |
|-------------------|----------------------------|
| Ba^{2+} | 1,42 |
| Pb^{2+} | 1,29 |
| Sr^{2+} | 1,26 |
| La^{3+} | 1,16 |
| Ca^{2+} | 1,12 |
| Pr^{3+} | 1,13 |
| Nd^{3+} | 1,11 |
| Sm^{3+} | 1,08 |
| Eu^{3+} | 1,07 |
| K^+ | 1,51 |
| Ag^+ | 1,28 |
| Na^+ | 1,18 |
| $(\text{OH}_3)^+$ | 1,01 |

Le procédé d'échange consiste à immerger le cristal initial dans un bain de nitrate ou de chlorure ou d'un mélange des deux de l'atome substituant, fondu pendant une durée plus ou moins longue. Cette durée dépend de la taille du cristal [2], de la température et des vitesses de diffusion des ions échangés. Le cristal est ensuite lavé, nettoyé aux ultra-sons et séché.

Dans notre cas, les cristaux sur lesquels des échanges ont été effectués sont ceux correspondant à la phase magnétique $Zn/Fe = 2/31$ dans lesquels les atomes à substituer sont le sodium et le potassium.

Différents cations susceptibles de remplacer l'atome de sodium sont répertoriés dans le tableau V-1.

Dans le tableau V-2 sont regroupées toutes les opérations de substitution ainsi que les conditions d'expérience.

Tableau V-2
Opérations de substitution effectuées

| Ion | Composition (mole %) | Température (°C) | Durée (heures) |
|---------------------------------|--|------------------|----------------|
| Ba ²⁺ | 13 Ba(NO ₃) ₂ /87 KNO ₃ | 400 | 24 |
| Ba ²⁺ | 64 Ba(NO ₃) ₂ /36 BaCl ₂ | 550 | 40 |
| Sr ²⁺ | 47 Sr(NO ₃) ₂ /53 SrCl ₂ | 600 | 24 |
| K ⁺ | KNO ₃ | 400 | 40 |
| Pb ²⁺ | PbCl ₂ | 550 | 24 |
| Ag ⁺ | AgNO ₃ | 550 | 20 |
| Ca ²⁺ | Etape I AgNO ₃ | 550 | 20 |
| | Etape II Ca(NO ₃) ₂ | 570 | 22 |
| Ca ²⁺ | Ca(NO ₃) ₂ | 570 | 20 |
| Ca ²⁺ | CaCl ₂ | 772 | 20 |
| Na ⁺ | NaNO ₃ | 380 | 24 |
| Li ⁺ | LiNO ₃ | 300 | 20 |
| (OH ₃) ⁺ | H ₂ SO ₄ concentré | 600 | 0,5 |
| (OH ₃) ⁺ | HCl concentré | 600 | 0,5 |
| (OH ₃) ⁺ | CH ₃ COOH concentré | à froid | 80 |

III - CARACTERISATION

Peu de changements ont été observés en général en ce qui concerne la morphologie des cristaux échangés. Dans certains cas, aucune altération d'éclat ou de couleur n'a été remarquée.

Dans d'autres cas, les cristaux sont devenus plus ternes et plus friables.

Par ailleurs, les propriétés magnétiques des cristaux ont souvent été affectées par l'échange. Par exemple, les cristaux échangés au baryum ou au strontium sont devenus fortement magnétiques avec une direction de facile aimantation perpendiculaire à la plaquette. D'autres cristaux par contre sont devenus inertes en présence d'un aimant.

Certains composés obtenus nous paraissant particulièrement intéressants, ont été étudiés de façon plus approfondie.

III-1-Microanalyse

Afin de vérifier que les réactions d'échange avaient effectivement eu lieu, nous avons analysé nos échantillons au microscope à balayage. Il était également intéressant de voir si le zinc présent dans les cristaux de la phase β'' de départ l'était encore après échange.

L'appareil est un microscope électronique à balayage du type JEOL JSM 840 équipé d'un détecteur de rayons X TRACOR TN 550, du laboratoire d'électrochimie et d'électrometallurgie de Grenoble (E.N.S.E.E.G.).

Dans la mesure où l'appareil utilisé est dépourvu d'étalons internes, contrairement à la microsonde de Castaing, les résultats de l'analyse sont moins précis.

Pour l'analyse des échantillons, nous avons utilisé des monocristaux témoins de formules chimiques : $K_{0,33}MoO_3$, $K_{0,3}MoO_3$, $Na_{0,9}Mo_6O_{17}$, Ag_2TeO_3 , $Ca_{0,17}Co_4P_{12}$, $BaFe_{12}O_{19}$, $SrFe_{12}O_{19}$ et Zn métallique. Les échantillons à analyser ont été préalablement nettoyés et dans certains cas, polis.

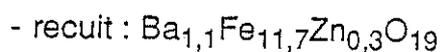
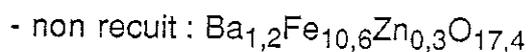
III-1-1-Echange au baryum

La figure V-1 représente les spectres aux rayons X des quatre échantillons suivants :

- (a) ferrite $\beta''_{Na,K}$ avant échange
- (b) ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au baryum
- (c) ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au baryum, recuit
- (d) ferrite M, $BaFe_{12}O_{19}$

Nous remarquons immédiatement que la substitution des atomes de sodium et de potassium par l'atome de baryum est totale. La présence de la raie du zinc dans le diagramme montre que cet atome n'a pas été affecté par l'échange. Dans le cristal de ferrite β''/Ba non recuit, il apparaît une raie du chlore, probablement due au chlorure $BaCl_2$ issu du bain d'échange et retenu entre des feuillets du cristal. Après recuit, on note la disparition de cette raie (diagramme (c)) accompagnée d'une légère diminution de l'intensité de la raie du baryum.

La forte ressemblance des spectres (c) et (d) suggère que le composé recuit est en majeure partie constitué d'une phase M. Le cristal étudié contient néanmoins du zinc en faible quantité, appartenant soit à une phase β'' résiduelle soit à la phase M formée. Pour avoir plus de précision, nous avons effectué une analyse à la microsonde de Castaing d'un même cristal de ferrite β''/Ba avant et après recuit. Les résultats obtenus sont pour le cristal :



La première formule est peut être faussée par la présence du $BaCl_2$ sur le cristal. La deuxième formule correspond à celle d'un ferrite de type M avec un léger excès de baryum. Cet excédent est nécessaire à la compensation des charges provoquée par la présence de cations Zn^{2+} dans le composé.

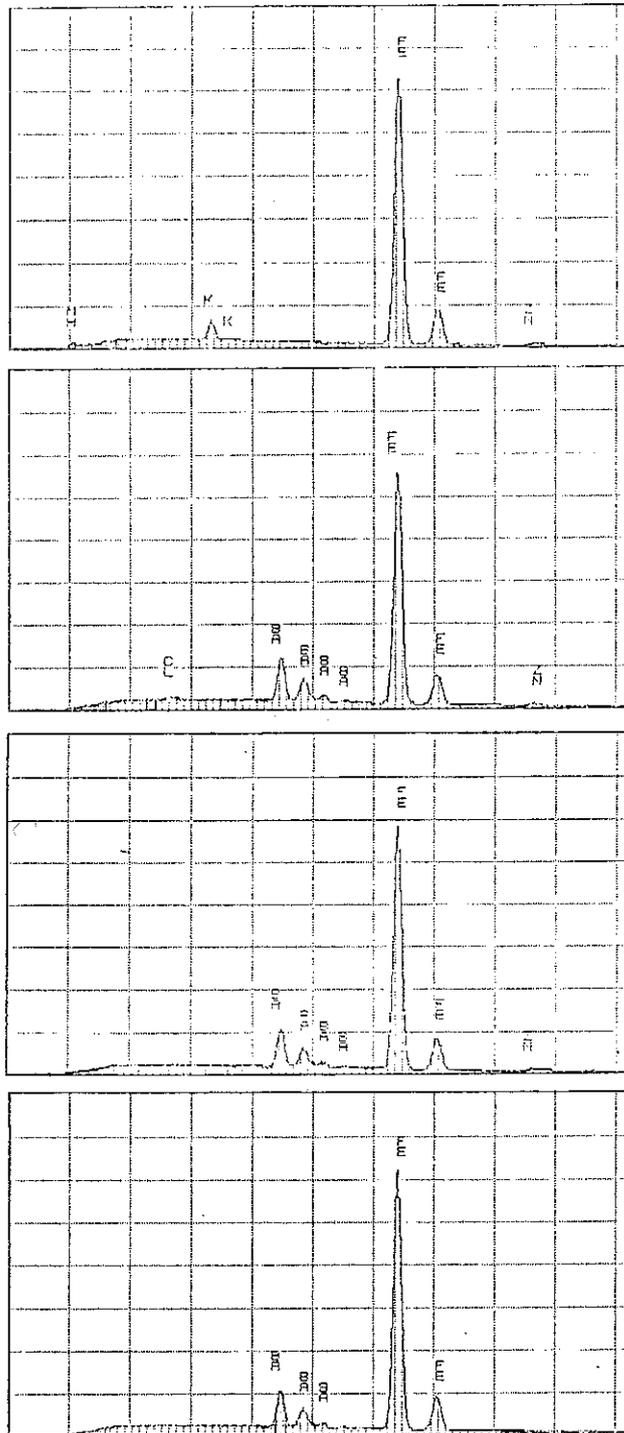
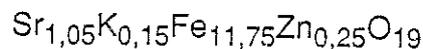


Figure V-1 : Spectres obtenus au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $B''_{Na,K}$ (a), après échange au baryum et avant recuit (b), après recuit (c) et d'un cristal de phase M, $BaFe_{12}O_{19}$ (d)

III-1-2-Echange au strontium

Le spectre obtenu par microscopie à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au strontium (β''/Sr) est représenté par la figure V-2 (b). Une comparaison avec les spectres de la phase β'' avant l'échange (a) et la phase M, $SrFe_{12}O_{19}$ montre que tous les atomes de sodium ont été échangés par le strontium. Quelques atomes de potassium cependant subsistent.

La formule chimique obtenue est voisine de :

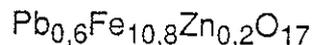


Comme pour l'échange au baryum, le composé obtenu est un ferrite du type M riche en strontium et en potassium, cet excès compensant le déséquilibre des charges causé par la présence du zinc.

III-1-3-Echange au plomb

Le spectre obtenu à partir d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au plomb (β''/Pb) est représenté par la figure V-3. Le plomb a remplacé le sodium et le potassium ; ce dernier subsiste dans le composé, mais en quantité négligeable.

La composition obtenue est :

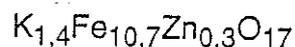


Le cristal a donc une composition correspondant à une phase β'' au plomb stabilisée au zinc.

III-1-4-Echange au potassium

Le spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au potassium (β''/K) (figure V-4) montre que le sodium a été totalement remplacé par le potassium.

La formule chimique obtenue est :



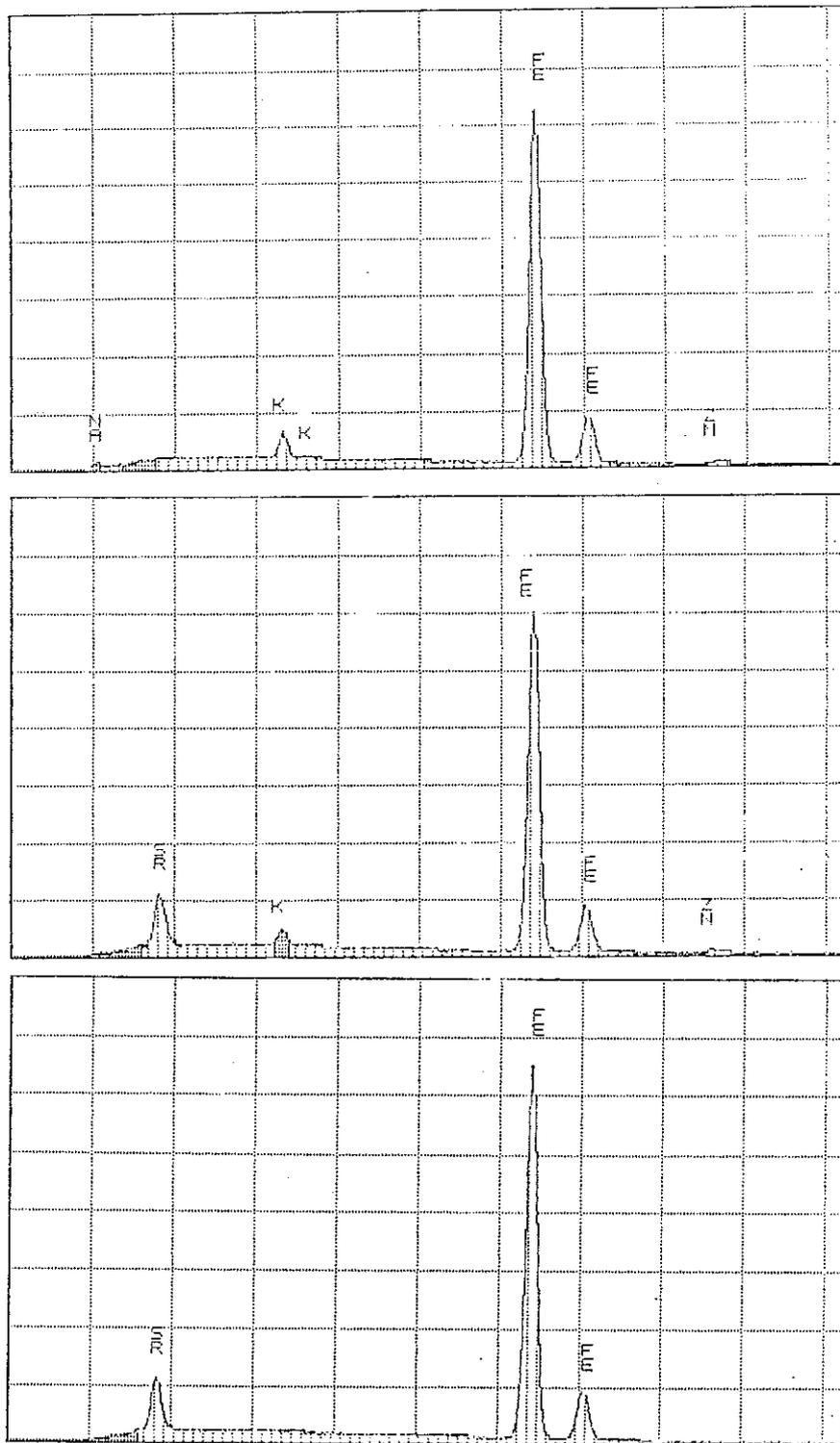


Figure V-2 : Spectres obtenus au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ (a), après échange au strontium (b) et d'un ferrite M, $SrFe_{12}O_{19}$.

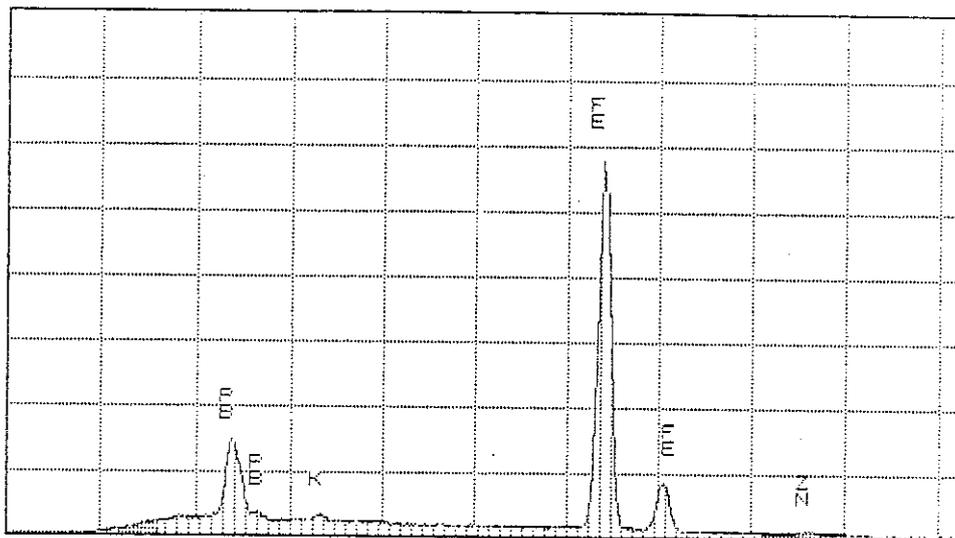


Figure V-3 : Spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au plomb

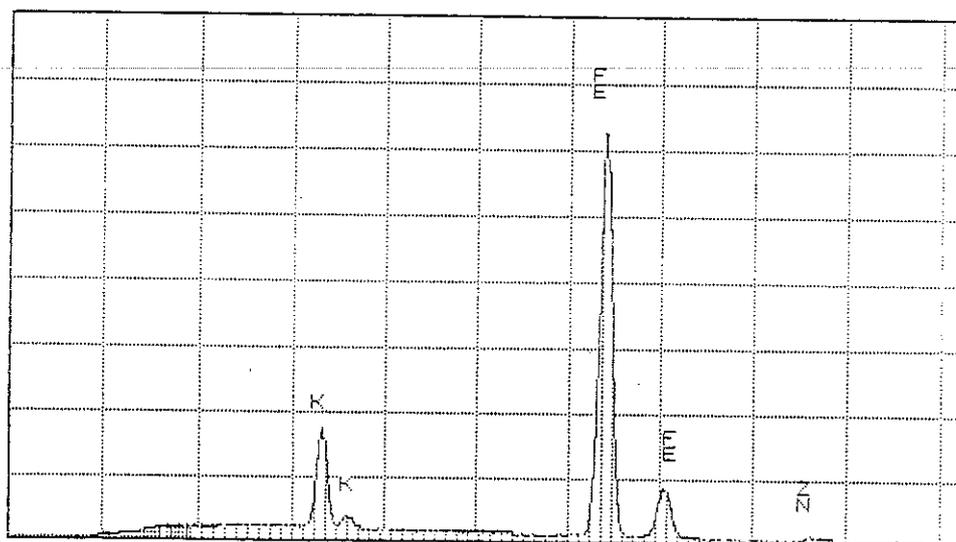
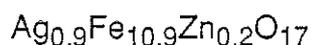


Figure V-4 : Spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au potassium

La phase obtenue correspond à un ferrite β'' au potassium stabilisé au zinc.

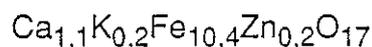
III-1-5-Echange à l'argent

Le spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange à l'argent (β''/Ag) est représenté par la figure V-5. La formule obtenue est celle d'un ferrite β'' à l'argent stabilisé au zinc :

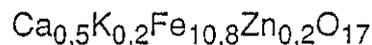


III-1-6-Echange au calcium

Le spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au calcium (β''/Ca) (figure V-6) montre que le calcium a remplacé tout le sodium et une partie du potassium. La formule chimique obtenue est :



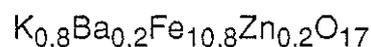
Ce cristal n'avait pas une surface très propre et très plane. Il est donc possible que les mesures aient été un peu faussées par la présence de chlorure de calcium en surface. Une formule chimique possible de ce composé serait :



elle correspondrait à un ferrite β'' mixte au calcium et potassium stabilisé au zinc.

III-1-7-Echange au baryum + potassium

La figure V-7 représente le spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au baryum + potassium ($\beta''/Ba,K$). Nous remarquons que le sodium a été remplacé par les deux types d'atomes car les raies correspondantes sont présentes et le composé contient apparemment plus de potassium après l'échange. La formule chimique obtenue est :



et correspondrait à un ferrite β'' mixte au potassium et baryum stabilisé au zinc.

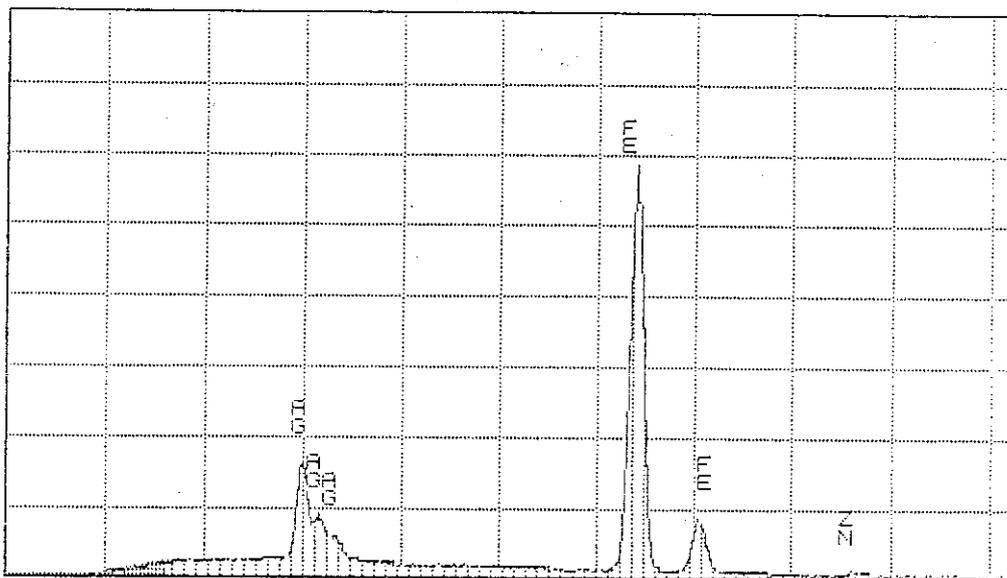


Figure V-5 : Spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange à l'argent

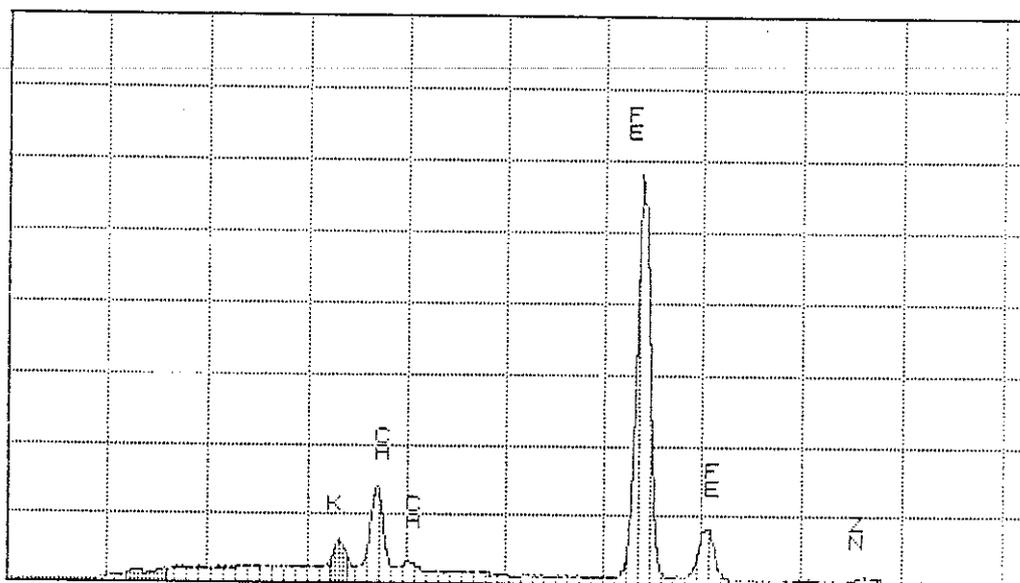


Figure V-6 : Spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au calcium

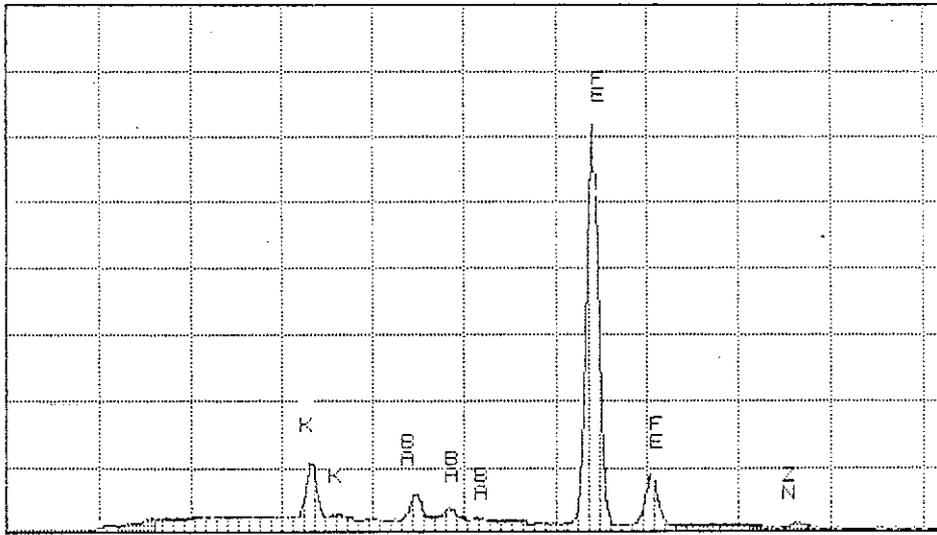


Figure V-7 : Spectre obtenu au microscope à balayage d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au potassium + baryum

III-2-Rayons X

La caractérisation aux rayons X des échantillons a été faite à l'aide d'une chambre à focalisation du type Guinier. Cette étude nous a permis d'identifier le composé obtenu ainsi que d'éventuelles impuretés et de déterminer les paramètres de maille. Nous avons complété l'étude aux rayons X en utilisant une chambre de précession de Burger. Cette étude a permis de mettre en évidence dans certains cas des désordres cristallographiques ou des intercroissances de phases autres que la phase β'' , que nous avons ensuite étudiés par microscopie électronique.

Le tableau V-3 représente les différents résultats obtenus dans cette étude, les paramètres de maille ont été affinés à l'aide d'un programme des moindres carrés.

Tableau V-3
Paramètres de maille de cristaux de la phase $\beta''_{Na,K}$ après substitution de Na^+ et K^+
par différents cations monovalents et bivalents

| Echantillon | a(Å) | c(Å) | Symétrie | Aimantation (*) |
|---------------------|----------|----------|------------|-----------------|
| $\beta''_{K,Na}$ | 5,959(1) | 35,85(1) | Rhomboéd. | m |
| $\beta''/K, Ba$ | 5,940(1) | 35,74(1) | Rhomboéd. | nm |
| β''/Ba recuit | 5,906(2) | 23,14(2) | Hexagonale | m |
| β''/Sr | 5,891(4) | 23,41(3) | Hexagonale | m |
| β''/K | 5,961(2) | 35,88(2) | Rhomboéd. | nm |
| β''/Pb | 5,887(2) | 35,69(3) | Rhomboéd. | m |
| β''/Ag | 5,956(2) | 35,23(3) | Rhomboéd. | nm |
| $\beta''/Ag, Ca$ | 5,841(3) | 34,34(2) | Rhomboéd. | m |
| β''/Li | 8,475(3) | - | Cubique | m |
| β''/H_2SO_4 | 5,967(3) | 35,49(4) | Rhomboéd. | m |
| β''/HCl | 5,958(7) | 35,88(1) | Rhomboéd. | m |
| β''/CH_3COOH | 5,957(2) | 35,91(3) | Rhomboéd. | m |

(*) m = magnétique ; nm = non magnétique

III-2-1-Echange au baryum

Les cristaux de ferrite β'' au baryum récupérés se présentent toujours sous forme de plaquettes avec des surfaces lisses et brillantes. Ils sont très magnétiques et après avoir été soumis à un champ magnétique externe, ils s'attirent mutuellement et se collent entre eux suivant la direction perpendiculaire à la plaquette. Celle-ci est devenue manifestement un axe préférentiel d'aimantation, et tout se passe comme si ces cristaux étaient monodomains.

Un cliché de poudre de cette phase présente des raies de diffraction assez larges, témoignant de nombreux défauts de périodicité dans ce composé.

Des clichés de chambre de Buerger des plans $h0l$ et hhl de l'espace réciproque (figure V-8) montrent que la symétrie du cristal n'est plus rhomboédrique ($-h+k+l$ est quelconque) mais hexagonale avec comme règle d'extinction unique : hkl avec $l=2n+1$. Les groupes d'espace possibles sont donc : $P6_3mc$, $P6_2c$ et $P6_3/mmc$. Le paramètre c est maintenant seulement de 23,14 Å. Ces clichés révèlent également l'existence de trainées diffuses parallèlement à l'axe c , pour toutes les rangées hhl . Ces trainées sont dues à un désordre cristallographique dans l'empilement des blocs structuraux R et S du cristal, suivant l'axe c . Perpendiculairement à cet axe, il n'est constaté aucun désordre, comme le confirme le cliché de diffraction du plan $hk0$ de la figure V-8(a).

Dans le but d'éliminer ce désordre en favorisant un réarrangement des atomes dans la structure cristalline du composé, nous avons recuit le cristal à 950°C pendant 40 heures à l'air.

Les cristaux retirés sont restés intacts mais leur surface est toutefois devenue plus mate.

Les cristaux demeurent très magnétiques mais ne se collent plus les uns aux autres ; ils sont devenus parfaitement polydomaines.

Le cliché de poudre de cristaux broyés révèle des raies mieux définies et plus nombreuses. Ce cliché est très voisin de celui du ferrite M (magnétoplombite). Certaines raies, cependant, par rapport au diffractogramme de la phase M, étaient absentes.

Des clichés de diffraction des plans $h0l$ et hhl (figure V-9) montrent que les atomes dans la maille sont mieux ordonnés. En effet, des trainées diffuses le long de l'axe c ont disparu.

Les plans $h0l$ et hhl du composé au baryum recuit, confirment le changement de symétrie cristalline obtenu après échange ionique. Elle est bien devenue hexagonale et le groupe d'espace correspondant est probablement, par analogie avec la magnétite, $P6_3/mmc$.

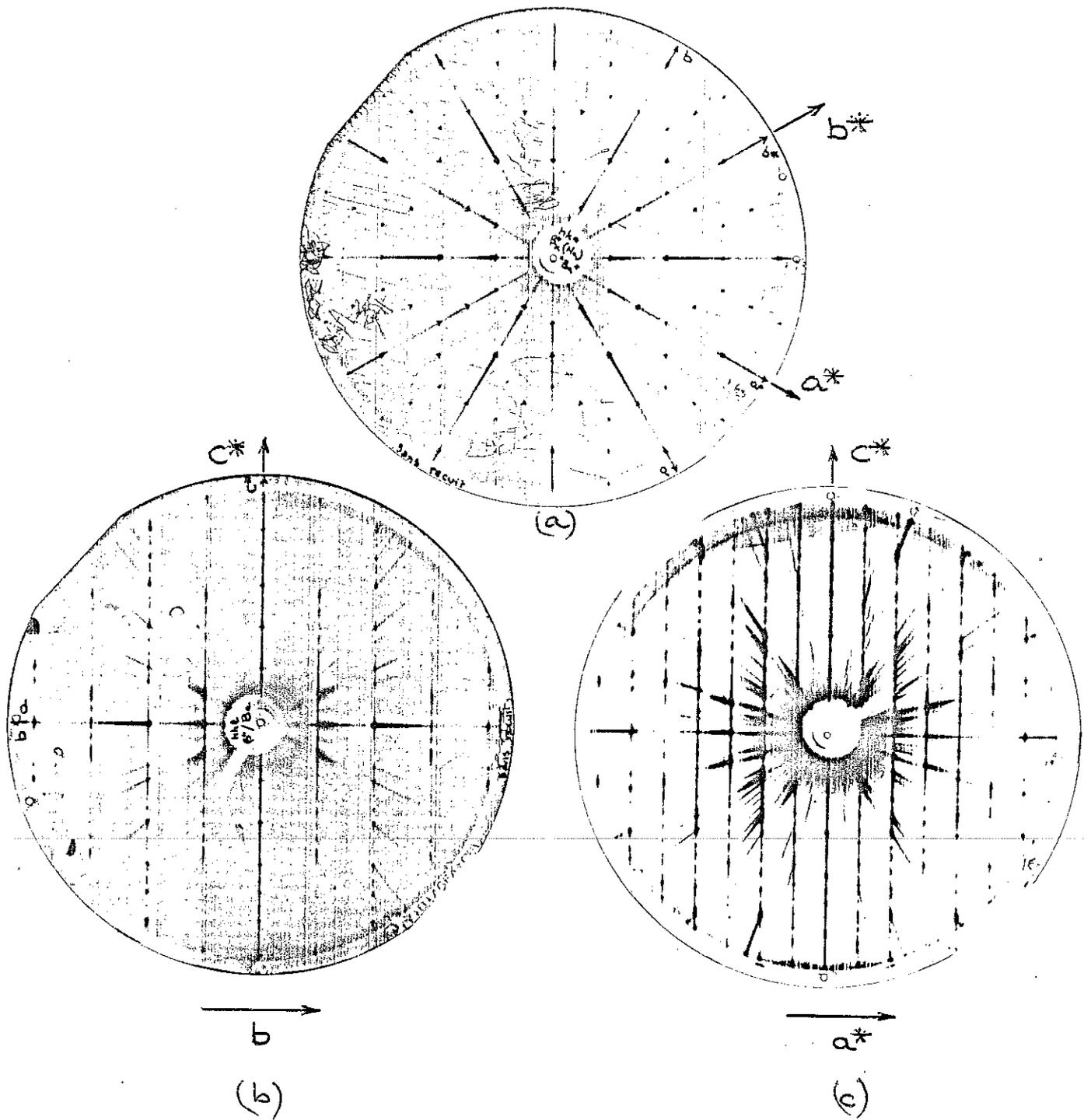


Figure V-8 : Plans de diffraction $hk0$ (a), $h0l$ (b) et hhl (c) d'un cristal de ferrite β'' après substitution de Na^+ et K^+ par Ba^{2+} .

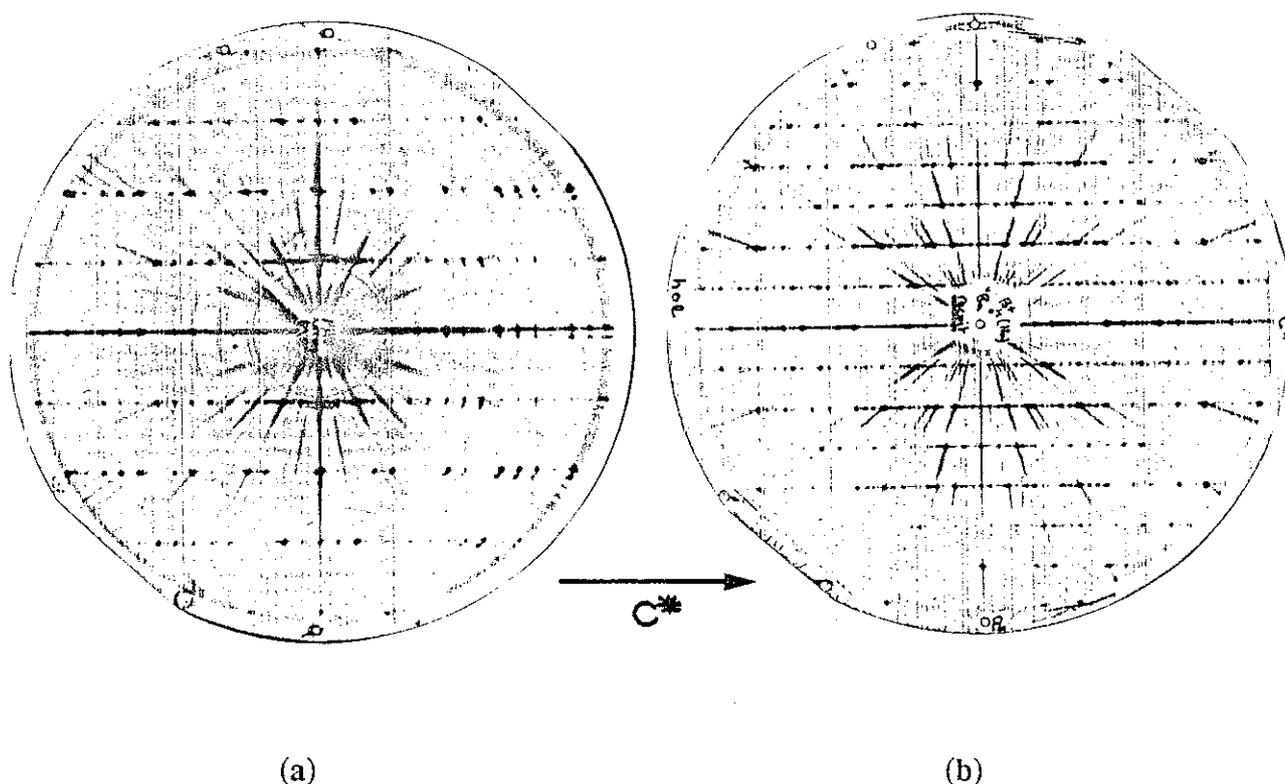


Figure V-9 : Plans de diffraction $h0l$ (a) et hhl (b) d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au baryum et recuit à 950°C pendant 40 heures

III-2-2-Echange au strontium

Les cristaux obtenus après échange n'ont apparemment pas été endommagés mais ont cependant perdu leur aspect brillant. Ils sont très magnétiques, avec une aimantation perpendiculaire à la plaquette. Les petites cristallites se collent les unes aux autres.

Les clichés de poudre et l'étude d'un cristal aux rayons X nous révèlent que la phase obtenue est elle aussi une phase du type M. Le composé obtenu est probablement très voisins de $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. L'arrangement des blocs RS suivant c est cependant très désordonné.

III-2-3-Echange au plomb

Les cristaux obtenus sont intacts mais paraissent moins magnétiques à la température ambiante. Un cliché de poudre montre l'existence de raies de la phase β'' mêlées à celles d'impuretés dont des traces du flux PbCl_2 .

Des clichés de chambre de Buerger des plans de diffraction $h0l$ et hhl (figure V-10) montrent que l'échange ionique s'est traduit par l'apparition de taches supplémentaires par rapport à la phase β'' de départ, s'intercalant au milieu, parallèlement à c^* , entre les rangées $h0l$ et hhl . La phase inchangée a apparemment un paramètre a double du précédent.

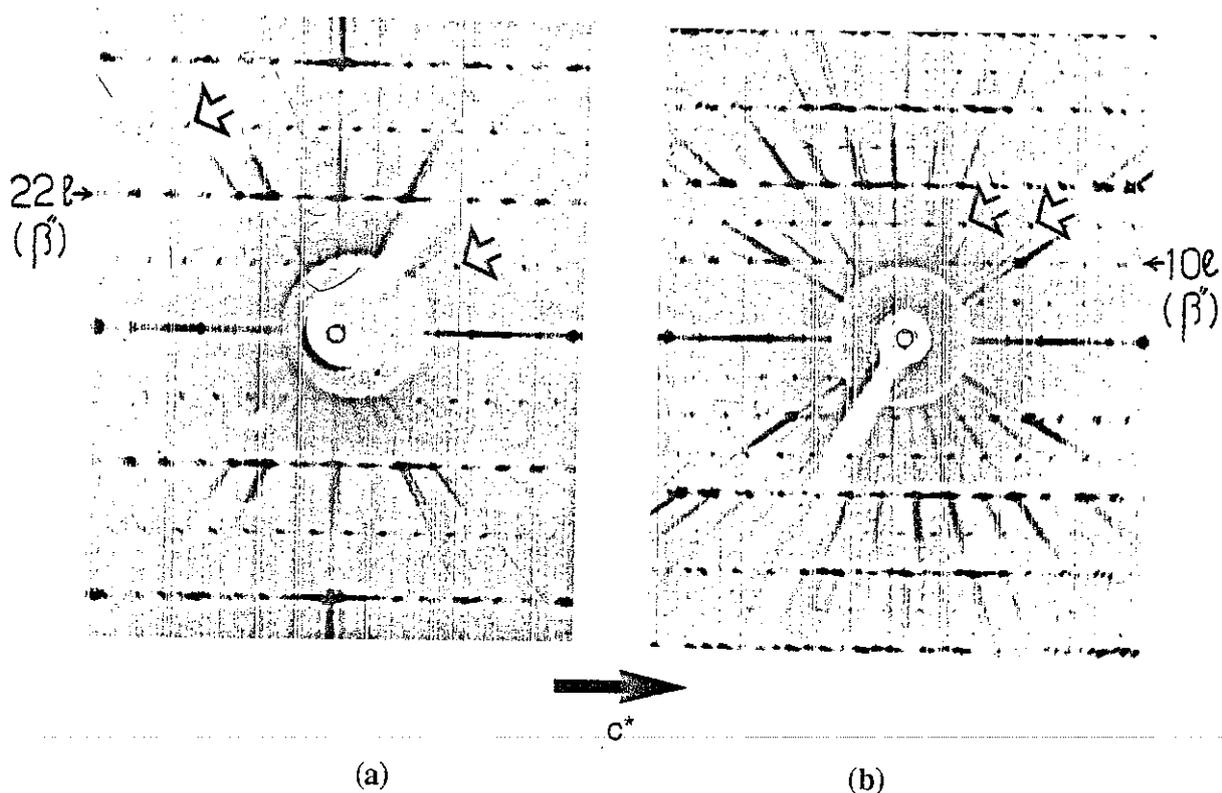


Figure V-10 : Plans de diffraction hhl (a) et $h0l$ (b) d'un ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au plomb

En fait, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'origine, on remarque un dédoublement de plus en plus important des rangées $h = cte$ correspondant à la phase de départ. Il y a donc coexistence de deux phases différentes dans le cristal échangé : une phase voisine de la phase β'' de départ et une autre phase. Un examen plus attentif montre que cette nouvelle phase peut être décrite dans une maille hexagonale dont les paramètres sont voisins de :

$$a' \approx 2a$$

$$c' \approx (5/3)c$$

Pour être plus précis, les paramètres de maille sont :

| | |
|-----------------------|--------------------------|
| Phase 1 (β'') | $a_1 = 5,9 \text{ \AA}$ |
| | $c_1 = 35,7 \text{ \AA}$ |
| Phase 2 (?) | $a_2 = 11,8 \text{ \AA}$ |
| | $c_2 = 58,5 \text{ \AA}$ |

La nouvelle phase obtenue est probablement une surstructure du ferrite β'' de départ. Un ordre entre les gros cations (Na,K) et Pb entraîne le doublement de l'axe a. On peut remarquer que l'axe c correspond à l'empilement suivant c de 5 blocs RS ; 3 : comme dans la $\beta'' + 2$: comme dans la magnétoplombite $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$.

III-2-4-Echange au lithium

Les cristaux obtenus après échange au lithium se présentent sous forme de plaquettes comme avant l'échange mais les faces sont plus brillantes. Ils sont, d'autre part, devenus très magnétiques mais l'anisotropie reste planaire. Un cliché de poudre montre que la phase obtenue est très voisine du spinelle LiFe_5O_8 . La disparition des plans de conduction et l'empilement des blocs spinelles qui suit pourrait s'expliquer par le fait que la taille du cation Li^+ ($r_i = 0,59 \text{ \AA}$) est trop petite par rapport à celle des ions Na^+ ou K^+ . Après échange, les cations Li^+ pourraient migrer à l'intérieur des blocs spinelles.

Ces deux dernières phases sont en cours d'étude.

Pour les autres échantillons, le changement des paramètres de maille ainsi que l'analyse par microscopie à balayage nous montrent que l'échange ionique a été réalisé. Les nouvelles phases obtenues sont apparemment isotopes de la phase β'' de départ. Une remarque, cependant, en ce qui concerne l'échange au calcium. Après échange, les cristaux deviennent très fragiles, il semble que la charpente cristalline soit en partie détruite.

III-3-Etude au microscope électronique

Afin de mieux observer et comprendre le phénomène d'intercroissance dans les cristaux, nous avons étudié quelques échantillons au microscope électronique à transmission. Cet appareil nous a permis de mieux explorer l'espace réciproque du composé et surtout d'observer directement par microscopie les défauts cristallographiques qui apparaissent après l'échange ionique.

Cette étude a été faite avec la collaboration de José Gonzalez-Calbet de l'Université de Madrid ; deux appareils ont été utilisés :

- le microscope électronique Philips (type EM 400T) du laboratoire, qui possède une résolution de lignes pouvant atteindre jusqu'à 0,14 nm, et une résolution de points de 0,3 nm,

- le microscope électronique à haute résolution JEOL (type 200 Cx) de l'I.N.P. de Grenoble et dont la résolution peut atteindre 2,4 Å.

III-3-1-Echange au baryum

a) Cristaux β'' /Ba avant recuit

La figure V-11 représente un plan de diffraction $h0l$ ainsi que l'image correspondante d'un échantillon β'' /Ba avant recuit. Le cristallite observé semble conserver la structure β'' et n'a donc pas été affecté par l'échange.

Cependant, la grande majorité des cristallites observées présente une structure de type β'' mais très désordonnée. La figure V-12 présente les plans de diffraction $h0l$ (a) et hhl (b) d'une de ces cristallites. Nous remarquons l'existence des mêmes trainées diffuses suivant c^* que celle obtenues dans les clichés de rayons X.

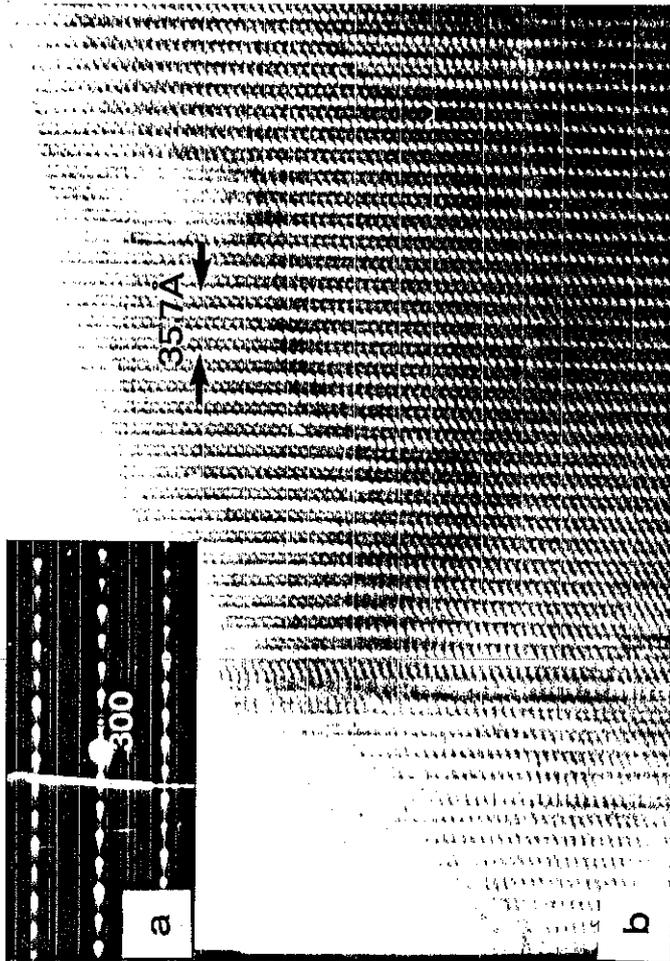


Figure V-11 : Taches de diffraction du plan h0l (a) et franges de réseau engendrées (b) d'un ferrite β' échangé au baryum, avant recuit

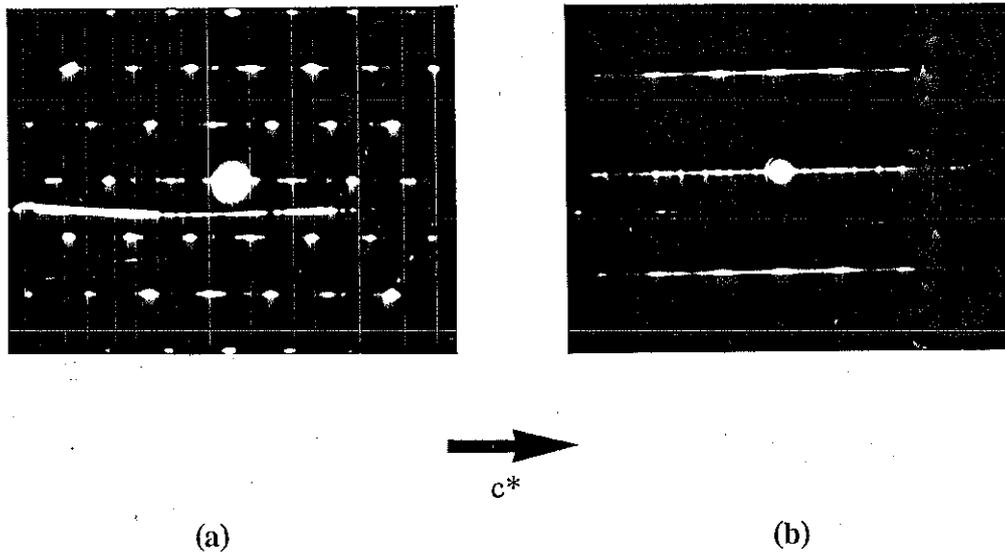


Figure V-12 : Plans $h0l$ (a) et hhl (b) d'une cristallite de ferrite β''/Ba désordonné.
Les axes de zone sont respectivement $[010]$ et $[110]$

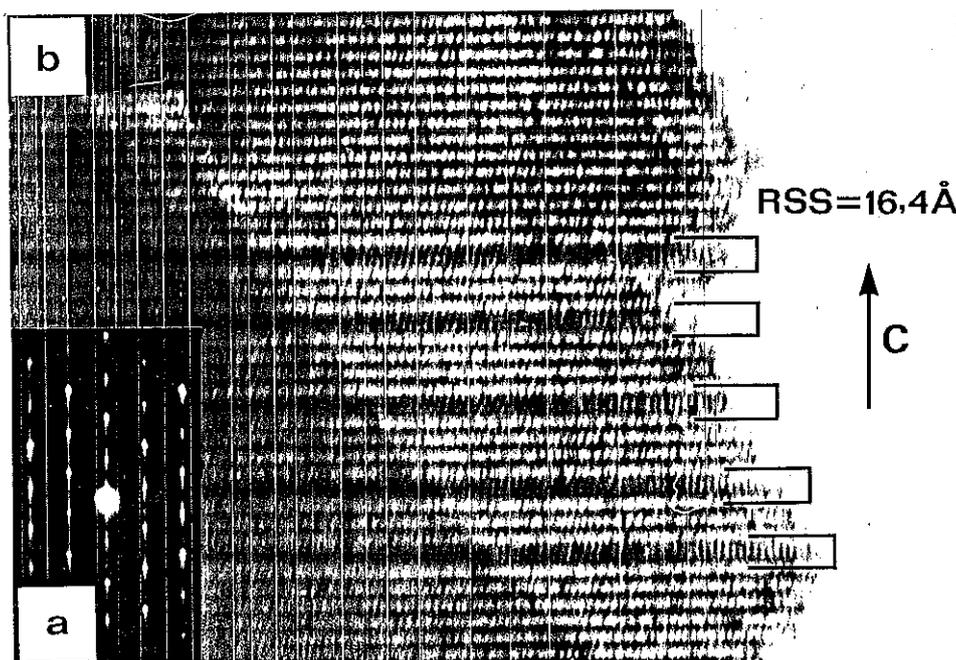


Figure V-13 : Image correspondant au plan de diffraction $h0l$ (a) d'un cristal de ferrite β''/Ba ,
avant recuit

La disparition des plans de conduction crée de nouveaux blocs de type RSS.

La figure V-13 représente l'image correspondant au plan de diffraction (h0l). On note la disparition de nombreux plans de conduction entraînant de façon irrégulière l'apparition de blocs $R + 2S$.

b) Cristaux β''/Ba après recuit

La figure V-14 (a) représente le plan (h0l) du réseau réciproque d'un ferrite β''/Ba recuit. Les taches de la rangée 00l avec $l \neq 2n$ sont dues au phénomène de la diffraction multiple. Les trainées diffuses ont considérablement diminué ; cependant, un certain désordre cristallographique persiste. Deux types de défauts sont visibles.

La figure V-14 (b) représente l'image correspondante. Nous remarquons que dans certaines régions du cristal, les lignes blanches qui représentent les plans contenant le baryum sont interrompues par endroits puis reprennent après déplacement perpendiculaire.

Dans un cristal de ferrite M au baryum deux plans miroirs successifs contenant l'atome lourd ($m[\text{Ba}]$) sont distants de $11,6 \text{ \AA}$ (RS), de sorte que le paramètre c de la maille du ferrite est de $23,2 \text{ \AA}$ (2 RS).

Dans la figure V-14, la distance séparant trois franges claires correspondant aux plans miroirs, mesure effectivement $23,2 \text{ \AA}$; mais ces trois franges ne sont cependant pas équidistantes. On observe deux distances différentes entre deux franges adjacentes :

$$d_1 = 13,2 \text{ \AA}$$

$$d_2 = 10,1 \text{ \AA}$$

soit un déplacement de $1,6 \text{ \AA}$ environ. Cette anomalie disparaît dans d'autres endroits du cristal où les franges sont équidistantes, traduisant ainsi la périodicité des plans miroirs suivant l'axe c.

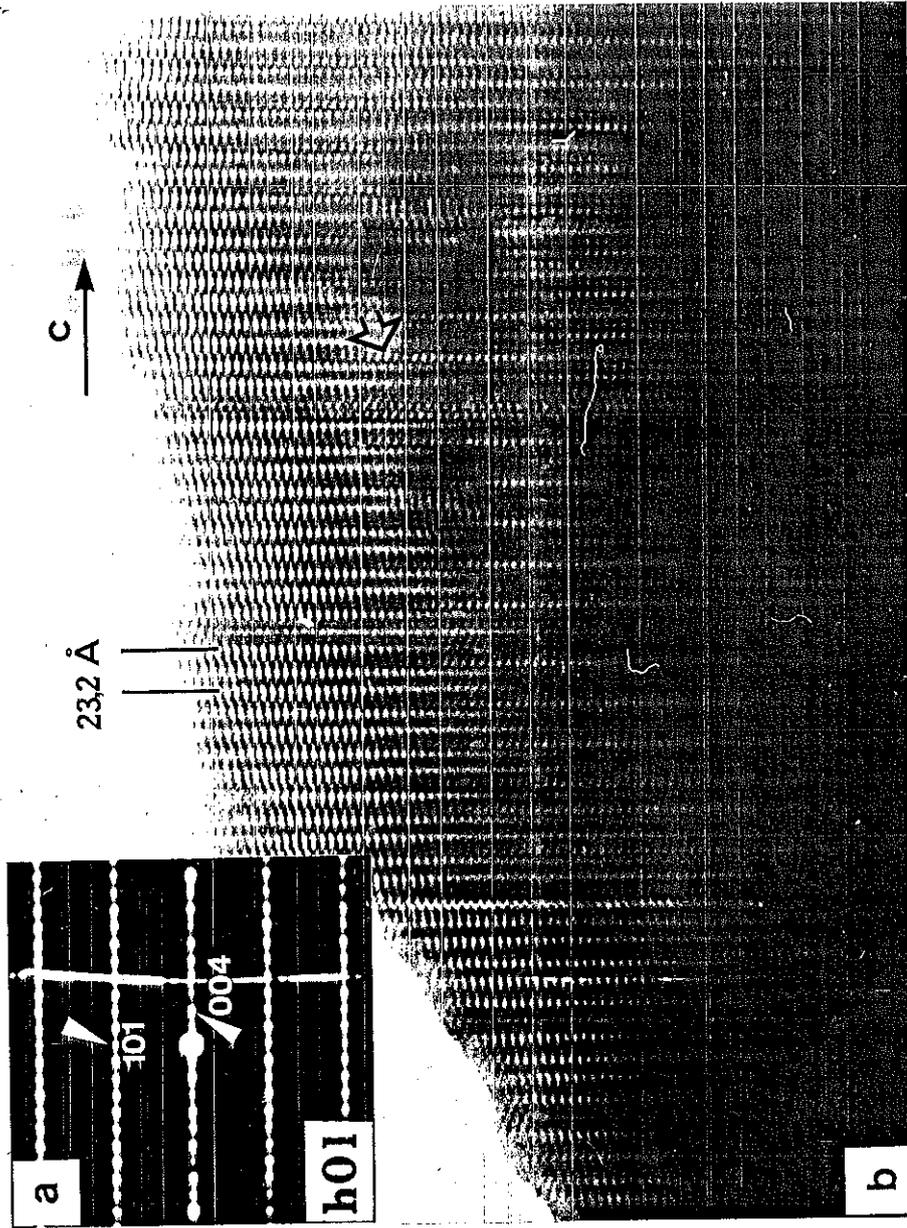


Figure V-14 : taches de diffraction du plan $h0l$ (a) et franges de réseau engendrées (b) d'un ferrite β " échangé au baryum, recuit. L'axe de zone est parallèle à la direction $[010]$

III-3-2-Echange au lithium

Nous avons vu que les cristaux de ferrite β'' après échange au lithium appartenaient en majorité à une phase spinelle. Le plan de diffraction de la figure V-15 obtenu par la diffraction électronique montre que les taches obtenues s'indexent dans une maille cubique dont le paramètre correspond à une phase spinelle.

L'image de diffraction correspondant à ce plan (figure V-16) montre que le cristal échangé est inhomogène. On observe qu'il y a intercroissance d'une phase spinelle, très importante. Comme nous l'avons dit précédemment, les cations Li^+

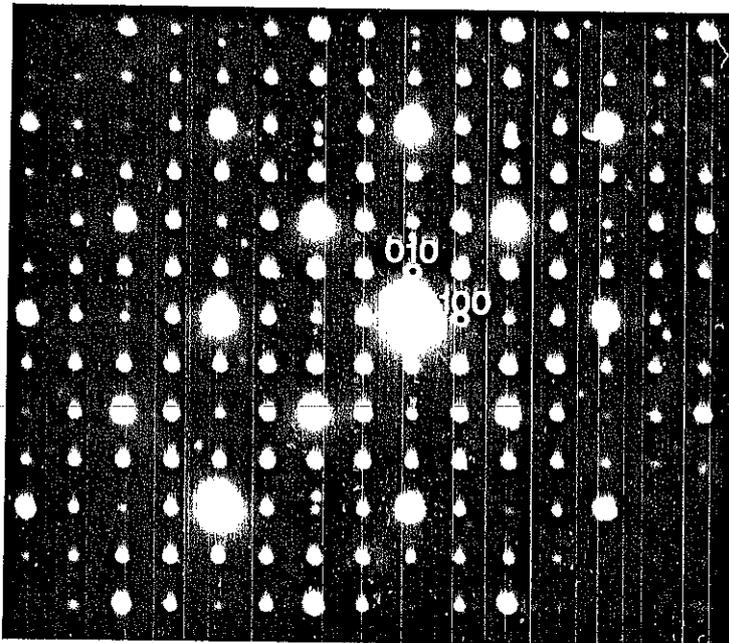


Figure V-15 : Taches de diffraction du plan $hk0$ d'un cristal de ferrite β''/Li .

La symétrie est cubique et le composé est un spinelle.

qui se sont substitués aux cations Na, K ne sont pas restés dans les plans de conduction car leur taille est trop petite. Ils ont probablement migré dans les blocs spinelles, et les plans de conduction ont ainsi disparu.

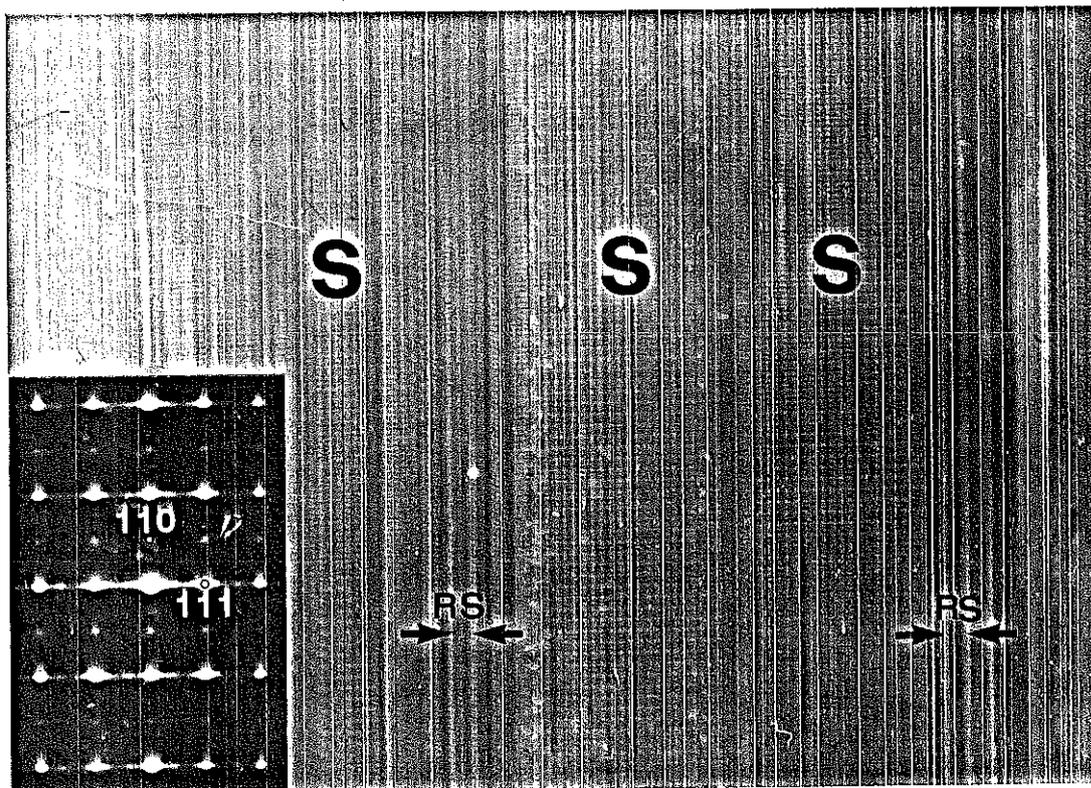


Figure V-16: Microphotographie d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ après échange au lithium. L'axe de zone est parallèle à la direction $[110]$

III-3-3-Echange au plomb

* La figure V-17 représente le plan de diffraction $h0l$ du cristal. La diffraction des électrons comme celle des rayons X révèle, outre les réflexions de la phase β'' plus intenses, celles d'une phase inconnue, moins intenses. La différence d'intensité des taches montre que le cristal échangé au plomb (la microanalyse a bien montré que tout le potassium et le sodium ont été échangés) se compose en majeure partie d'une phase β'' . Au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'origine, nous remarquons une séparation des taches des réflexions appartenant aux deux phases. Ceci montre que les paramètres de maille de la deuxième phase ne sont pas des multiples exacts de ceux de la première et confirme donc les résultats obtenus par diffraction X.

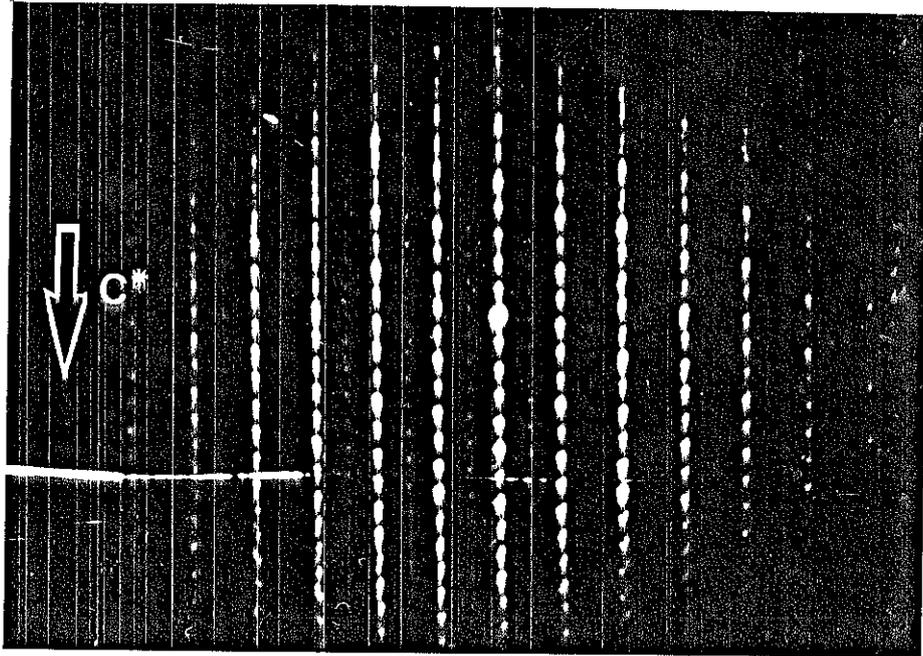


Figure V-17 : Plan de diffraction $h0l$ obtenu par microscopie électronique à partir d'un cristal de ferrite β'' échangé au plomb

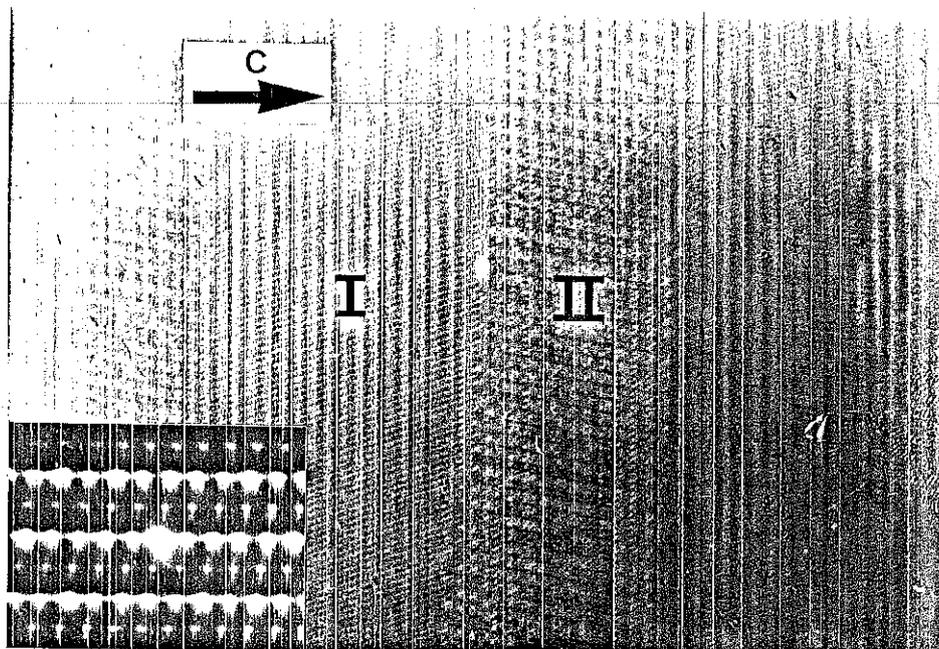


Figure V-18 : Image correspondante obtenue par microscopie électronique à transmission

L'image correspondante obtenue par microscopie électronique à partir d'un cristal de ferrite $\beta''_{Na,K}$ échangé au plomb est représentée figure V-18. Il apparaît nettement que le cristal échangé est inhomogène au point de vue structural. Nous observons en effet deux types de régions : I et II avec des aspects différents. La région I est identifiée comme appartenant à une phase β'' . La région II n'a pu être identifiée, mais on peut facilement remarquer que perpendiculairement à l'axe c, le contraste fait apparaître des taches distantes d'environ 10,4 Å, c'est-à-dire correspondant à un paramètre double suivant a de la phase β'' .

IV - CONCLUSION

Les échanges ioniques dans les cristaux de ferrite $\beta''_{Na,K}$ semblent donner des résultats satisfaisants, le sodium comme le potassium étant en général totalement échangés. Les cristaux obtenus présentent des défauts d'empilement et de fréquentes intercroissances, de type spinelle, essentiellement dans le cas de l'échange au lithium.

L'analyse chimique par microscopie à balayage, nous a permis grâce à des échantillons témoins d'obtenir avec une bonne approximation la composition chimique des cristaux.

Dans certains cas, l'échange de Na^+ par un cation bivalent ne perturbe pas à première vue la symétrie cristalline du composé. La structure de la phase β'' semble en effet être conservée dans l'échange au calcium ou dans celui au plomb. Dans le cas de l'échange au baryum ou au strontium avant recuit, certaines régions du cristal correspondent à une phase β'' , où le sodium a pourtant bien été échangé, mais elles ne correspondent probablement qu'à une phase intermédiaire.

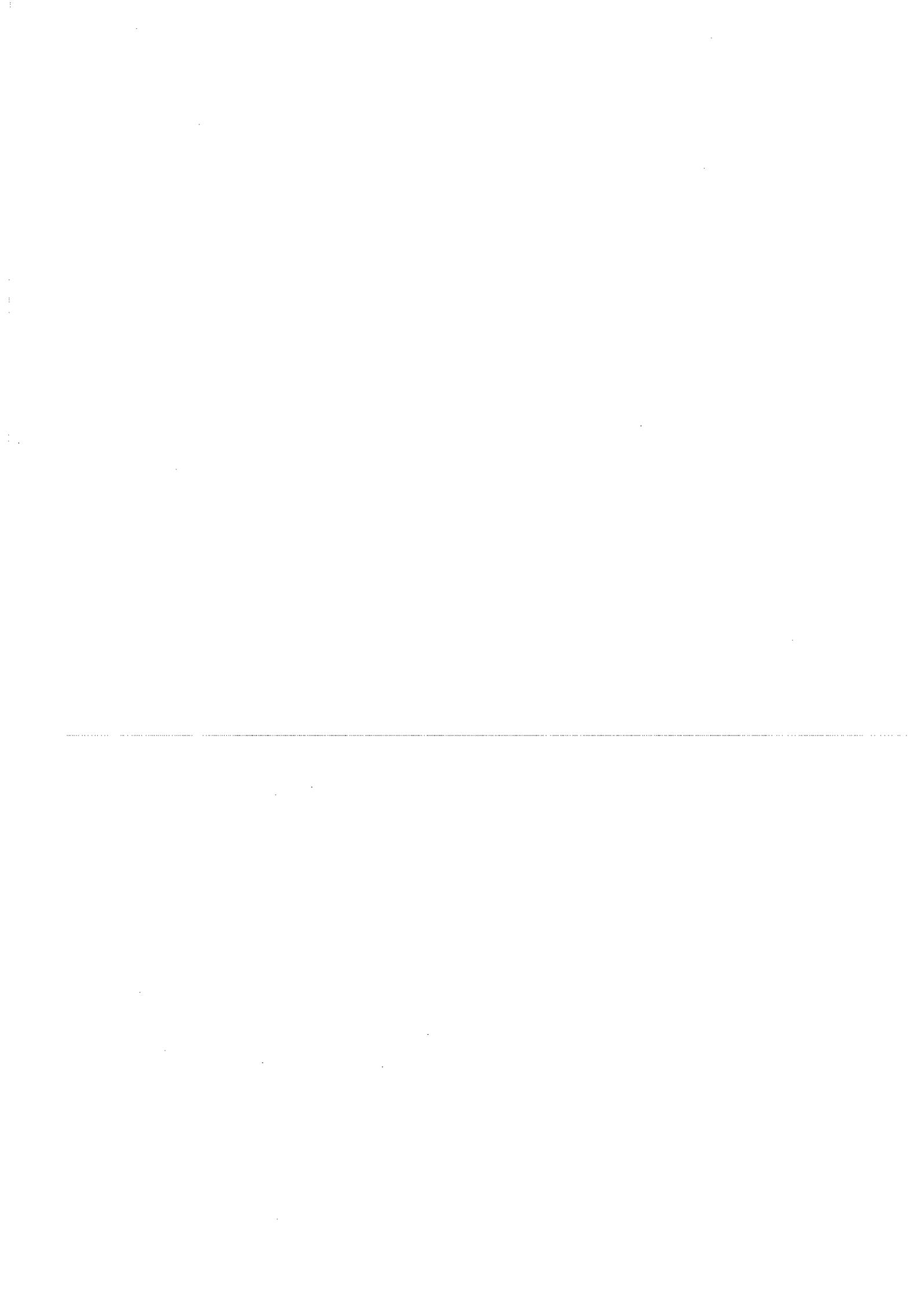
Les échanges au baryum et au strontium nous ont permis d'obtenir après recuit des cristaux apparemment de type ferrite M, stabilisés au zinc. Afin de confirmer ce résultat, nous avons jugé nécessaire de déterminer la structure cristalline du composé échangé au baryum et d'essayer de localiser les gros cations en excès d'une part, et l'atome de zinc d'autre part. Cette étude fait l'objet du chapitre VI.

REFERENCES

- [1] . N.A. TOROPOV et N.M. STUKALOVA
Dokl. Akad. Nauk., **27**, 374 (1940)
- [2] . Y.F. YAO et J.T. KUMMER
J. Inorg. Nucl. Chem., **29**, 2453 (1967)
- [3] . J.T. KUMMER
Beta Alumina Electrolytes, Prog. in Sol. State Chem., H. Reiss et
J.O. McCaldin, Eds, Pergamon, New York, **Vol. 1**, p. 150 (1972)
- [4] . H. SAALFELD, H. MATTHIES et S.K. DATTA
Ber. Deut. Keram. Ges., **45**, 212 (1968)
- [5] . M.W. BREITER, G.C. FARRINGTON, W.L. ROTH et J.L. DUFFY
Mat. Res. Bull., **12**, 895 (1977)
- [6] . Ph. COLOMBAN et A. NOWAK
Sol. State Com., **32**, 467 (1979)
- [7] . N. BAFFIER, J.C. BADOT et Ph. COLOMBAN
Sol. State Ionics, **2**, 107 (1980)
- [8] . P. LENFANT, D. PLAS, M. RUFFO, Ph. COLOMBAN et J.P. BOILOT
Mat. Res. Bull., **15**, 1817 (1980)
- [9] . J.L. BRIANT et G.C. FARRINGTON
Solid State Ionics, **5**, 207 (1981)
- [10] . D.R. FLINN et K.H. STERN
J. Electrochem. Soc., **123**, 978 (1976)

- [11]. D.B. McWHAN, P.D. DERNIER, C. VANDTIER, A.S. COOPER et J.P. REMEIKA
Phys. Rev., **B17**, 4043 (1978)
- [12]. R. ROUMIEU et A.D. PELTON
J. Electrochem. Soc., **128**, 50 (1981)
- [13]. K. YAMASHITA et P.S. NICHOLSON
Sol. State Ionics, **17**, 343 (1985)
- [14]. G.C. FARRINGTON et J.L. BRIANT
Mat. Res. Bull., **13**, 763 (1978)
- [15]. G.C. FARRINGTON et J.L. BRIANT
"Proceedings of the International Conference on Fast Ion Transport in Solids, Lake Geneva, Wis., May 1979", (P. Vashita, J.N. Munday et G.K. Shenoy, Eds). North Holland, New York, p. 395 (1979)
- [16]. J.L. BRIANT et G.C. FARRINGTON
J. Sol. State Chem., **33**, 385 (1980)
-
- [17]. B. DUNN et G.C. FARRINGTON
Mat. Res. Bull., **15**, 1773 (1980)
- [18]. B. DUNN, R.M. OSTROM, R. SEEVERS et G.C. FARRINGTON
Solid State Ionics, **5**, 203 (1981)
- [19]. M. ALDEN, J.O. THOMAS et G.C. FARRINGTON
Solid State Ionics, **5**, 205 (1981)
- [20]. J. NI, Y.T. TSAI et D.H. WHITMORE
Solid State Ionics, **5**, 199 (1981)
- [21]. C.G. FARRINGTON et B. DUNN
Solid State Ionics, **7**, 267 (1982)

- [22] . B. GHOSAL, E.A. MANGLE, M.R. TOPP, B. DUNN et
C.G. FARRINGTON
Solid State Ionics, **9 & 10**, 273 (1983)
- [23] . E.E. HELLSTROM et R.E. BENNER
Solid State Ionics, **11**, 125 (1983)
- [24] . R. SEEVERS, J. De NUZZIO, C.G. FARRINGTON et B. DUNN
J. of Solid State Chem., **50**, 146 (1983)
- [25] . M. ALDEN, J.O. THOMAS et C.G. FARRINGTON
Acta Cryst., **C40**, 1763 (1984)
- [26] . J.T. WHITE et D.J. FRAY
Solid State Ionics, **17**, 1 (1985)
- [27] . B. DUNN et G.C. FARRINGTON
Solid State Ionics, **9 & 10**, 223 (1983)
- [28] . W. CARRILLO-CABRERA, J.O. THOMAS et G.C. FARRINGTON
Solid State Ionics, **9 & 10**, 245 (1983)
- [29] . R.D. SHANNON
Acta Cryst., **A32**, 751 (1976)

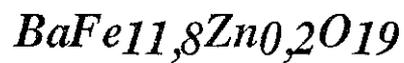


CHAPITRE VI

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE

DU

COMPOSE ECHANGE AU BARYUM :



- Détermination de la structure cristalline
- Mesures magnétostatiques
- Anisotropie magnétique
- Température de Curie

INTRODUCTION

Nous avons vu dans le chapitre IV que les échanges ioniques effectués sur des monocristaux de ferrite $\beta''_{\text{Na,K}}$ donnaient lieu dans certains cas à des composés très différents du point de vue magnétique et cristallographique. Le ferrite obtenu par échange au baryum est de ceux là. Il était, en particulier, intéressant de vérifier si le composé obtenu était bien le ferrite M de baryum compte tenu de la structure relativement différente du ferrite β'' de départ, et de ses propriétés magnétiques sensiblement différentes. C'est l'étude de ce ferrite qui fait l'objet de ce chapitre.

PREMIERE PARTIE

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

I - MESURES D'INTENSITE AU DIFFRACTOMETRE AUTOMATIQUE

Le monocristal que nous avons étudié était un cristal de forme approximativement parallélépipédique de dimensions 0,11 x 0,09 x 0,05 mm.

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles CAD 4, ENRAF NONIUS en utilisant la longueur d'onde $K\alpha$ du molybdène.

4576 réflexions de Bragg ont été collectées selon la technique ω -scan dans une demi-sphère. Le domaine angulaire étudié s'étendait jusqu'à $\theta = 30^\circ$. La vitesse de balayage était de $0,05^\circ.s^{-1}$. La largeur de l'intervalle d'intégration était constante : $\Delta\omega = 1,5^\circ$.

II - DETERMINATION DE LA STRUCTURE CRISTALLINE

Les réflexions obtenues ont été corrigées du fond continu et du facteur de Lorentz-polarisation. Elles ont été ensuite moyennées dans la classe de Laue 6/mmm. Il est resté 556 réflexions indépendantes ; les facteurs d'agrément étaient de 0,028 pour les intensités et 0,026 pour les facteurs de structure observés. Certaines de ces réflexions étaient interdites par le groupe d'espace. Leur intensité non nulle provient du fait que le cristal étudié présente un désordre partiel le long de l'axe c entraînant un élargissement des raies de diffraction ; aussi, étant donné la dimension du paramètre de maille c et la longueur d'onde utilisée, lors du balayage de l'espace réciproque, les queues des réflexions intenses voisines ont été mesurées. Nous avons par conséquent éliminé ces réflexions. De même, une vingtaine d'autres réflexions normalement admises par le groupe d'espace mais polluées par des réflexions très intenses voisines ont été éliminées. Notons qu'aucune des réflexions interdites n'était apparente sur les clichés de précession.

D'autre part, un certain nombre de réflexions ont été rejetées comme trop faibles selon le critère :

$$I < 2\sigma(I)$$

Il est resté finalement 438 réflexions indépendantes que nous avons utilisées dans l'affinement.

L'affinement par moindres carrés a été effectué dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$ à partir des positions déterminées par X. Obradors et al. [1] pour $BaFe_{12}O_{19}$. Dans ce modèle, on considère un dédoublement du site bipyramidal correspondant à une occupation moitié du site 4e pour l'atome Fe(2). Les taux d'occupation des cations étaient libérés. En considérant des paramètres thermiques isotropes, les facteurs de véracité étaient respectivement :

$$R = 0,051 ; R_w = 0,047$$

Les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau VI-1.

L'introduction des paramètres thermiques anisotropes nous a permis d'améliorer l'accord entre les facteurs calculés et observés :

$$R = 0,047 ; R_w = 0,043$$

Les résultats sont donnés dans le tableau VI-2.

Les synthèses de Fourier différences obtenues en fin d'affinement ne révèlent aucune densité électronique résiduelle significative.

III - INTERPRETATION ET DISCUSSION

La structure cristalline obtenue est très voisine de celle obtenue par X. Obradors pour le composé $BaFe_{12}O_{19}$ préparé directement seul ; le paramètre thermique U_{11} de O(1), très faible, est différent. Par ailleurs, la précision des résultats est moins bonne, cela est dû probablement à la moins bonne qualité de l'échantillon. En effet, le cristal obtenu après échange, bien que recuit, présente un désordre partiel concernant sa périodicité exacte suivant l'axe c, traduit comme nous l'avons vu dans le chapitre V (§ II-1-1) par un allongement des taches de diffraction des rayons X parallèlement à l'axe c. Ce défaut a pour conséquence

Tableau VI-1

Paramètres structuraux du ferrite échangé au baryum. Paramètres thermiques isotropes ;
 $X = -Y$, $R = 0,051$, $R_w = 0,047$. Les valeurs inférieures sont celles obtenues par
 X. Obradors [1] dans l'étude de $BaFe_{12}O_{19}$.

| Atome | Site | Facteur d'occup. | X | Z | B(iso) |
|-------|---------|------------------|--------------|--------------|----------|
| Ba | 2d | 0,0794(4) | 1/3 | 1/4 | 0,67(2) |
| | | | | | 0,57(1) |
| Fe(1) | 2a | 0,080(1) | 0 | 0 | 0,39(4) |
| | | | | | 0,41(1) |
| Fe(2) | 4e(1/2) | 0,084(1) | 0 | 0,25798(16) | 0,42(6) |
| | | | | 0,25733(4) | 0,43(1) |
| Fe(3) | 4f | 0,158(1) | 1/3 | 0,02737(10) | 0,39(3) |
| | | | | 0,02713(2) | 0,42(1) |
| Fe(4) | 4f | 0,163(1) | 1/3 | 0,19016(10) | 0,50(3) |
| | | | | 0,19030(2) | 0,46(1) |
| Fe(5) | 12k | 0,478(2) | 0,16876(16) | -0,10821(5) | 0,46(2) |
| | | | 0,16868(4) | -0,10825(1) | 0,47(1) |
| O(1) | 4e | 0,167 | 0 | 0,14936(45) | 0,45(15) |
| | | | | 0,15094(13) | 0,61(5) |
| O(2) | 4f | 0,167 | 1/3 | -0,05487(45) | 0,39(15) |
| | | | | -0,05454(12) | 0,48(5) |
| O(3) | 6h | 0,250 | 0,18407(109) | 1/4 | 0,94(14) |
| | | | 0,18213(24) | | 0,66(5) |
| O(4) | 12k | 0,500 | 0,15545(75) | 0,05202(24) | 0,70(9) |
| | | | 0,15647(17) | 0,05192(8) | 0,56(3) |
| O(5) | 12k | 0,500 | 0,50308(76) | 0,15024(23) | 0,57(8) |
| | | | 0,50260(17) | 0,14957(8) | 0,68(3) |

Tableau VI-2

Paramètres structuraux de ferrite échangé au baryum.

Paramètres thermiques anisotropes $\times 10^5$; $X = -Y$, $R = 0,047$, $R_w = 0,043$.

Les valeurs inférieures sont celles obtenues par X. Obradors [1] dans l'étude de $BaFe_{12}O_{19}$.

| Atome | Site | Facteur d'occupation | X | Z | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
|-------|---------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------|------------------------|------------|------------|---------------------|
| Ba | 2d | 0,0794(4) | 1/3 | 1/4 | 826(28) 733(9) | U_{11} | 599(54) 708(27) | $U_{11/2}$ | 0 | 0 |
| Fe(1) | 2a | 0,080(1) | 0 | 0 | 585(65) 633(24) | U_{11} | 163(109) 354(27) | $U_{11/2}$ | 0 | 0 |
| Fe(2) | 4e(1/2) | 0,158(1) | 0 | 0,25787(17) 0,025733(4) | 396(66) 554(26) | U_{11} | 1088(245) 844(54) | $U_{11/2}$ | 0 | 0 |
| Fe(3) | 4f | 0,158(1) | 653(27)1/3 | 0,02731(9) 0,02713(2) | 556(45) 550(3) | U_{11} | 163(82) 517(27) | $U_{11/2}$ | 0 | 0 |
| Fe(4) | 4f | 0,163(1) | 1/3 | 0,19017(9) 0,19030(2) | 572(43) 624(1) | U_{11} | 490(82) 517(27) | $U_{11/2}$ | 0 | 0 |
| Fe(5) | 12k | 0,478(2) | 0,16876(15) 0,16868(4) | -0,10821(5) -0,10825(1) | 483(34) 600(8) | 585(47) 521(3) | 490(27) 653(27) | $U_{22/2}$ | $U_{23/2}$ | -24(96) 30(12) |
| O(1) | 4e | 0,167 | 0 | 0,14943(44) 0,15094(13) | 54(195) 622(88) | U_{11} | 1279(408) 1089(109) | $U_{11/2}$ | 0 | 0 |
| O(2) | 4f | 0,167 | | -0,05488(41) -0,05454(12) | 368(205) 820(88) | U_{11} | 463(354) 354(82) | $U_{11/2}$ | 0 | 0 |
| O(3) | 6h | 0,250 | 0,18357(108) 0,18213(24) | 1/4 | 1533(342) 1026(66) | 1436(468) 513(76) | 871(299) 653(82) | $U_{22/2}$ | 0 | 0 |
| O(4) | 12k | 0,500 | 0,15527(66) 0,15647(17) | 0,05196(22) 0,05192(8) | 803(185) 748(4) | 467(249) 642(53) | 925(190) 653(54) | $U_{22/2}$ | $U_{23/2}$ | -138(461) 42(54) |
| O(5) | 12k | 0,500 | 0,50324(73) 0,50260(17) | 0,15021(22) 0,14957(8) | 569(175) 819(50) | 955(247) 817(54) | 707(190) | $U_{22/2}$ | $U_{23/2}$ | 30(461) 276(54) |

de fausser les mesures des raies voisines des réflexions de forte intensité d'une part, et d'autre part, ce désordre n'est évidemment pas pris en compte dans le modèle de l'affinement.

Après normalisation des occupations des cations, nous constatons que la multiplicité observée du site bipyramidal Fe(2) est plus élevée que la normale, ce qui peut s'expliquer par exemple par une occupation partielle de ce site par du zinc ou du fer bivalent.

Tableau VI-3

Taux d'occupation des cations normalisés à celui du baryum

| Atome | Ba | Fe(1) | Fe(2) | Fe(3) | Fe(4) | Fe(5) |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Facteur d'occupation | 0,083(1) | 0,084(1) | 0,089(1) | 0,164(2) | 0,170(2) | 0,500(5) |

Si x atomes parmi les 2 équivalents du site Fe(2) sont remplacés par des atomes de zinc, le taux d'occupation apparent s'écrira (voir chapitre IV) :

$$p' = p [x/2 \cdot f_{Zn}/f_{Fe} + (2-x)/2]$$

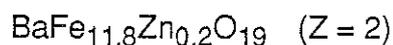
où p est le taux d'occupation théorique du site (= 0,0833)

f_{Zn} , f_{Fe} sont les facteurs de diffusion respectifs des atomes de zinc et de fer.

De cette relation, nous pouvons déduire l'expression de x :

$$x = 0,5(3)$$

Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé par la microanalyse avec toutefois une forte imprécision (60 %). Ceci confirmerait donc la formule chimique possible de la phase au baryum obtenue par échange ionique et qui est :



Cette phase est probablement lacunaire en oxygène afin de conserver la neutralité des charges et Fe^{2+} .

Dans le tableau VI-4 sont répertoriés les différentes distances interatomiques cation-anion, cation-cation et anion-anion, ainsi que les angles les plus importants. Les nombres entre parenthèses indiquent les déviations standards correspondantes.

Tableau VI-4

Distances interatomiques (Å) et angles ($^{\circ}$) dans $\text{BaFe}_{11,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{19}$

Polyèdre Ba

| | | |
|---------------------|------|-----------------|
| Ba-O(3) | x 6 | 2,946(6) |
| Ba-O(5) | x 6 | 2,849(5) |
| <Ba-O> | | 2,897(5) |
| O(3)-O(3) | x 3 | 2,646(5) |
| O(3)-O(3) | x 3 | 3,237(5) |
| O(5)-O(3) | x 6 | 2,835(6) |
| O(5)-O(5) | x 3 | 3,000(7) |
| O(3)-Ba-O(3) | x 3 | 66,6(1) |
| O(3)-Ba-O(5) | x 12 | 58,5(1) |

Polyèdre Fe(1) (octaèdre)

| | | |
|-------------------|-----|-----------------|
| Fe(1)-O(4) | x 6 | 1,987(3) |
| O(4)-O(4)(a) | x 6 | 2,738(6) |
| O(4)-O(4) | x 6 | 2,879(7) |
| O(4)-Fe(1)-O(4) | x 6 | 87,1(1) |
| O(4)-Fe(1)-O(4) | x 6 | 92,9(1) |

(a) Arête commune avec octaèdre Fe(5)

Polyèdre Fe(2) (bipyramide)

| | | |
|--------------------------|-----|-----------------|
| Fe(2)-O(1) | x 1 | 2,148(11) |
| Fe(2)-O(1) | x 1 | 2,512(11) |
| Fe(2)-O(3) | x 3 | 1,877(3) |
| <Fe(2)-O> | | 2,058(6) |
| Fe(2)-Fe(2) | x 1 | 0,363(3) |
| O(1)-O(3) | x 6 | 2,987(9) |
| O(3)-O(3) ^(b) | x 3 | 3,237(4) |

(b) Arête commune avec le polyèdre Ba

Polyèdre Fe(3) (tétraèdre)

| | | |
|-----------------|-----|-----------------|
| Fe(3)-O(2) | x 1 | 1,905(10) |
| Fe(3)-O(4) | x 3 | 1,903(2) |
| <Fe(3)-O> | | 1,904(4) |
| O(4)-O(4) | x 3 | 3,145(6) |
| O(4)-O(2) | x 3 | 3,070(9) |
| O(2)-Fe(3)-O(4) | x 3 | 107,4(1) |

Polyèdre Fe(4) (octaèdre)

| | | |
|--------------------------|-----|-----------------|
| Fe(4)-O(3) | x 3 | 2,063(3) |
| Fe(4)-O(5) | x 3 | 1,964(4) |
| <Fe(4)-O> | | 2,013(4) |
| O(3)-O(3) ^(c) | x 3 | 2,646(5) |
| O(3)-O(5) ^(d) | x 6 | 2,835(6) |
| O(5)-O(5) | x 3 | 3,000(7) |
| O(3)-Fe(4)-O(5) | x 3 | 165,9(1) |
| O(4)-Fe(4)-O(5) | x 6 | 89,4(1) |
| O(3)-Fe(4)-O(3) | x 3 | 79,8(1) |
| O(5)-Fe(4)-O(5) | x 3 | 99,6(1) |

(c) Face commune avec l'octaèdre Fe(4) et arête commune avec le polyèdre Ba

(d) Face commune avec le polyèdre Ba

Polyèdre Fe(5) (octaèdre)

| | | |
|--------------------------|-----|-----------------|
| Fe(5)-O(1) | x 1 | 1,967(5) |
| Fe(5)-O(2) | x 1 | 2,083(6) |
| Fe(5)-O(4) | x 2 | 2,107(4) |
| Fe(5)-O(5) | x 2 | 1,934(4) |
| <Fe(5)-O> | | 2,022(5) |
| O(2)-O(4) | x 2 | 2,944(4) |
| O(2)-O(5) ^(e) | x 2 | 2,766(9) |
| O(1)-O(4) ^(e) | x 2 | 2,758(9) |
| O(1)-O(5) | x 2 | 2,942(4) |
| O(4)-O(4) ^(f) | x 1 | 2,738(6) |
| O(4)-O(5) | x 2 | 2,888(6) |
| O(5)-O(5) ^(g) | x 1 | 2,883(6) |
| O(2)-Fe(5)-O(4) | x 2 | 89,3(1) |
| O(2)-Fe(5)-O(5) | x 2 | 86,9(1) |
| O(1)-Fe(5)-O(4) | x 2 | 85,1(1) |
| O(1)-Fe(5)-O(5) | x 2 | 98,0(1) |

Distances et angles intervenant dans les interactions magnétiques

| | | |
|----------------------------|-----|------------|
| Fe(1)-Fe(3) | x 6 | 3,4549(4) |
| Fe(1)-Fe(5) ^(h) | x 6 | 3,0406(9) |
| Fe(2)-Fe(4) | x 3 | 3,6037(15) |
| Fe(2)-Fe(4) | x 3 | 3,7409(19) |
| Fe(2)-Fe(5) | x 3 | 3,8704(37) |
| Fe(2)-Fe(5) | x 3 | 3,5485(36) |
| Fe(3)-Fe(3) | x 3 | 3,6247(14) |
| Fe(3)-Fe(5) | x 3 | 3,5605(20) |
| Fe(3)-Fe(5) | x 6 | 3,4881(14) |
| Fe(4)-Fe(4) ⁽ⁱ⁾ | x 1 | 2,7728(14) |
| Fe(4)-Fe(5) | x 6 | 3,5014(15) |
| Fe(5)-Fe(5) ^(h) | x 2 | 2,9780(14) |
| Fe(5)-Fe(5) ^(h) | x 2 | 2,9047(14) |
| Fe(1)-O(4)-Fe(3) | x 1 | 125,3(2) |
| Fe(1)-O(4)-Fe(5) | x 2 | 95,9(1) |

| | | |
|------------------|-----|----------|
| Fe(2)-O(1)-Fe(5) | x 6 | 119,1(2) |
| Fe(2)-O(3)-Fe(4) | x 2 | 132,2(1) |
| Fe(2)-O(3)-Fe(4) | x 2 | 143,3(1) |
| Fe(3)-O(2)-Fe(5) | x 3 | 126,4(2) |
| Fe(3)-O(4)-Fe(5) | x 2 | 120,8(2) |
| Fe(4)-O(3)-Fe(4) | x 1 | 84,4(1) |
| Fe(4)-O(5)-Fe(5) | x 2 | 127,9(2) |
| Fe(5)-O(1)-Fe(5) | x 3 | 98,4(2) |
| Fe(5)-O(2)-Fe(5) | x 3 | 88,4(1) |
| Fe(5)-O(5)-Fe(5) | x 1 | 97,4(1) |
| Fe(5)-O(4)-Fe(5) | x 1 | 89,9(1) |

(e) Arête commune avec l'octaèdre Fe(5)

(f) Arête commune avec l'octaèdre Fe(1)

(g) Arête commune avec le polyèdre Ba

(h) Octaèdres avec une arête commune

(i) Octaèdres avec une face commune

Dans le tableau VI-5 sont regroupées les distances moyennes cation-anion de $\text{BaFe}_{11,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{19}$ et à titre comparatif celles de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [1].

Nous ne constatons pas une nette différence entre les distances moyennes cation-anion dans les deux structures, qui nous permettrait d'envisager une occupation partielle ou totale de l'un des sites du fer par du zinc. Cependant, la différence la plus élevée que nous observons concerne le site bipyramidal Fe(2), ce qui semble confirmer nos remarques précédentes. De plus, nous remarquons que la distance moyenne $\langle \text{Fe}(3)\text{-O} \rangle$ est plus élevée dans le cas du composé échangé que dans $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Ceci indique la présence d'un cation bivalent dans le site 4f de Fe(3) tel que Zn^{2+} ou Fe^{2+} . Afin de confirmer cela, nous avons procédé à un calcul des forces de liaison et des valences à partir des distances interatomiques en utilisant la relation proposée par Brown [2,3] :

$$S = \sum_{i=1}^n (d_i/R_1)^{-N}$$

où R_1 et N sont des constantes caractéristiques de l'élément métallique étudié.

Tableau VI-5
Distances moyennes cation-anion de $\text{BaFe}_{11,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{19}$ et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

| Dist. moy. (Å) | $\text{BaFe}_{11,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{19}$ | $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | $\Delta d(\text{Å})$ |
|----------------|--|---------------------------------|----------------------|
| <Ba-O> | 2,897(5) | 2,909(2) | 0,012 |
| <Fe(1)-O> | 1,987(3) | 2,000(2) | 0,013 |
| <Fe(2)-O> | 2,058(6) | 2,039(3) | 0,019 |
| <Fe(3)-O> | 1,904(4) | 1,894(2) | 0,010 |
| <Fe(4)-O> | 2,013(4) | 2,021(2) | 0,008 |
| <Fe(5)-O> | 2,022(5) | 2,028(3) | 0,006 |

Les valeurs des constantes R_1 et N utilisées sont :

$$\text{Ba}^{2+} : R_1 = 2,297 \text{ Å} ; N = 7,0$$

$$\text{Fe}^{3+} : R_1 = 1,780 \text{ Å} ; N = 5,7$$

Dans le tableau VI-6 sont répertoriés les résultats de ces calculs.

Nous remarquons que les valences observées des cations Fe(4) et Fe(5) ainsi que celles des cations correspondent à leurs valeurs théoriques. Au contraire, celles des sites 4e (1/2) (bipyramide) et 4f (tétraèdre du bloc S) sont inférieures de 10 % et de 9 % respectivement à leurs valeurs théoriques. Cette diminution suggère que ces deux sites sont partiellement occupés par des cations bivalents Me^{2+} tels que Fe^{2+} et/ou Zn^{2+} par exemple.

Tableau VI-6

Forces de liaison et charges électriques des cations et anions dans BaFe_{11,8}Zn_{0,2}O₁₉.
Les valeurs inférieures sont celles calculées dans BaFe₁₂O₁₉ [1]

| Site | Ion | O(1) | O(2) | O(3) | O(4) | O(5) | Valence du cation |
|--------------------|-------|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| 6h | Ba | | | (x2) (x1) 0,175 | | (x1) (x6) 0,221 | 2,38(3) |
| 2a | Fe(1) | | | | (x1) (x6) 0,534 | | 3,20(3) |
| 4e (1/2) | Fe(2) | (x1/2) (x1) 0,343 (x1/2) (x1) 0,140 | | (x1) (x3) 0,739 | | | 2,70(3) |
| 4f | Fe(3) | | (x1) (x1) 0,679 | | (x1) (x3) 0,683 | | 2,73(3) |
| (x2) 4f | Fe(4) | (x1) | | (x3) 0,431 | | (x3) 0,571 | 3,01(3) |
| 12k | Fe(5) | (x3) (x1) 0,566 | (x3) (x1) 0,408 | | (x2) (x2) 0,382 | (x2) (x2) 0,623 | 2,98(4) |
| Valence de l'anion | | 1,94(3) | 1,90(4) | 1,95(2) | 1,98(2) | 2,04(2) | |

Si dans un bloc R le site 4e (1/2) est partiellement occupé par x cations bivalents, nous pouvons écrire :

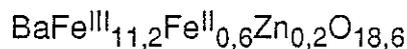
$$(1-x) \cdot (+3) + x \cdot (+2) = (+2,70)$$

d'où :

$$x = 0,3(1)$$

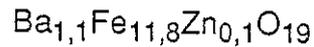
Compte tenu des résultats de l'analyse à la microsonde, il semble donc que des atomes de zinc et de fer bivalent partagent avec le fer trivalent, les sites 4e (1/2) et 4f.

La formule chimique du composé pourrait donc s'écrire :



et serait donc déficitaire en oxygène.

Une autre possibilité, serait la présence de quelques cations Ba^{2+} sur le site de Fe(2). Ce qui expliquerait à la fois le taux de population un peu fort observé sur ce site, sa valence moyenne plus faible, la valeur relativement faible de l'aimantation observée, et même la formule excédentaire en baryum fournie par la microsonde. La formule du composé pourrait dans ce cas s'écrire :



Il est bien connu que la substitution de quelques cations Fe^{3+} de $BaFe_{12}O_{19}$ par des cations diamagnétiques ou paramagnétiques modifie les propriétés magnétiques du composé [4 à 11]. De plus, le site bipyramidal de $BaFe_{12}O_{19}$ joue un rôle important d'une part dans l'établissement d'un ordre magnétique dans la structure et d'autre part dans l'anisotropie magnétique [12]. Il était par conséquent intéressant d'étudier le comportement magnétique du composé $BaFe_{11,8}Zn_{0,2}O_{19}$ et de mettre en évidence les perturbations que peuvent apporter les atomes de zinc et de fer bivalent en occupant en partie les sites 4e et 4f. Cette étude fait l'objet de la deuxième partie de ce chapitre.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE MAGNETIQUE

Les mesures d'aimantation en fonction du champ ont été effectuées à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant du type FONER installé au L.E.P.E.S. de Grenoble. L'échantillon étudié est une plaquette de 2,2 mg. La détermination des températures de Curie a été faite à l'aide d'une balance magnétique à pendule du laboratoire de magnétisme de Grenoble.

I - FERRITE ECHANGE AU BARYUM, NON RECUIT

I-1-Mesures magnétostatiques

La figure VI-1 représente la variation de l'aimantation en fonction du champ de 4,2 K à 300 K parallèlement (a) et perpendiculairement (b) à l'axe c du cristal.

Nous remarquons que le cristal présente une direction de facile aimantation parallèle à l'axe c, ainsi qu'une aimantation résiduelle en champ nul. Les courbes M(H) obtenues évoquent celles que l'on obtient avec un échantillon polycristallin mal orienté sous champ. A 50 KOe, nous n'observons toujours pas de saturation et l'aimantation à 4,2 K suivant l'axe c correspondant à ce champ est environ égale à 52 uem/g, inférieure à celle de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $M_s = 100,4(5)$ uem/g [15,16] pour les mêmes valeurs du champ et de la température. On retrouve ici le caractère partiellement désordonné de la structure qu'a révélé l'étude cristallographique.

Nous remarquons par ailleurs que le processus d'aimantation suivant l'axe c et perpendiculairement à cet axe est différent. En effet, à partir d'une certaine valeur du champ et pour une température supérieure à 200 K, la courbe M(H) suivant la direction difficile passe au-dessus de celle correspondant à la direction facile (figure VI-2).

Nous pensons que ce phénomène est dû à l'inhomogénéité du cristal et à une structure désordonnée dans laquelle les interactions d'échange entre les ions Fe^{3+} sont anisotropes, donc plus fortes dans certaines directions cristallographiques que dans d'autres. D'autres mesures sous champs intenses devraient nous permettre d'étudier cet aspect.

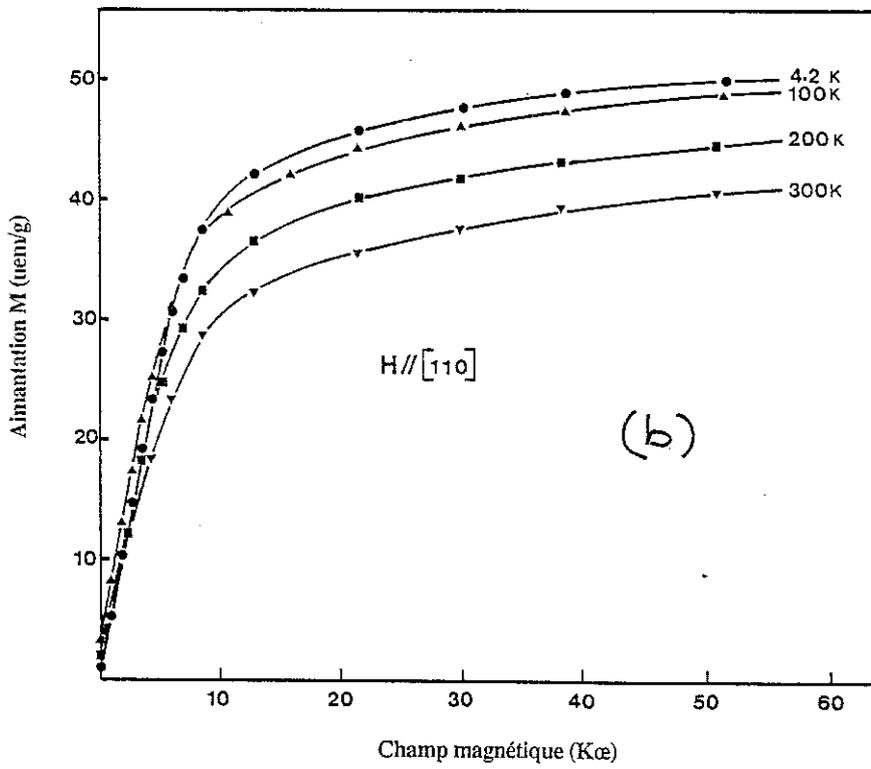
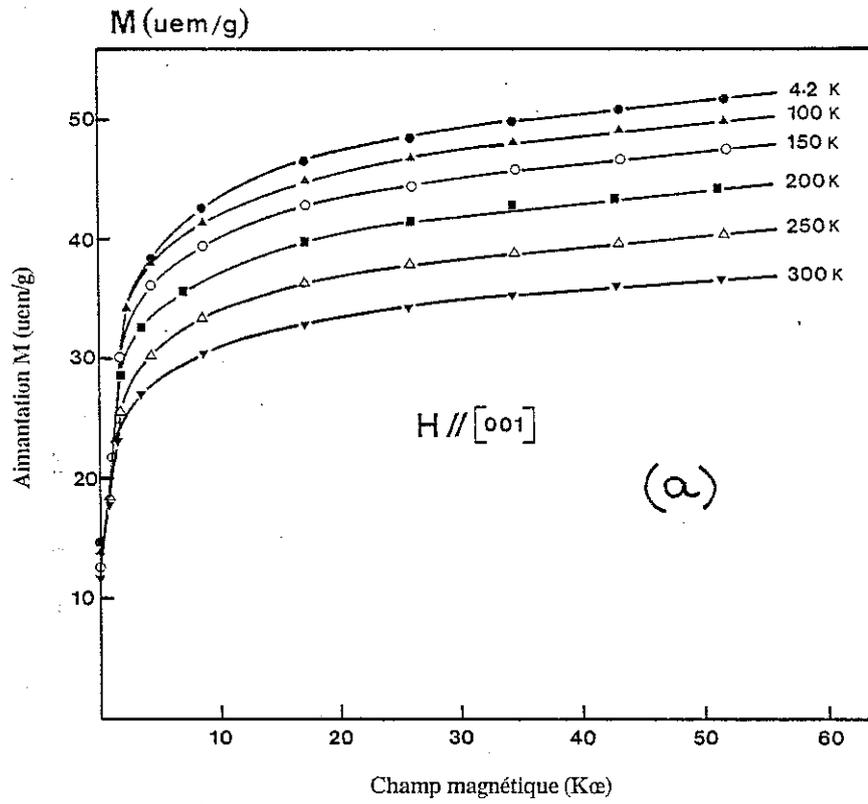


Figure VI-1

La figure VI-3 représente la variation de l'aimantation à saturation du composé en fonction de la température, pour un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe c.

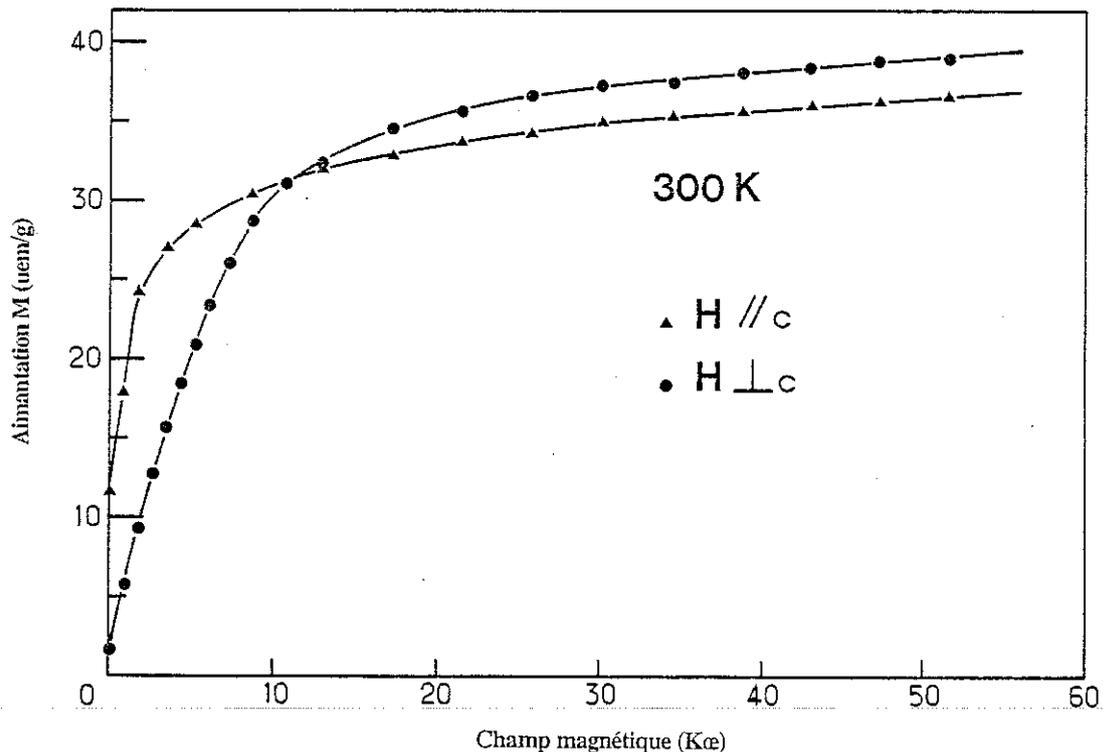


Figure VI-2 : Courbes d'aimantation en fonction du champ d'un cristal de ferrite β'' échangé au baryum, avant recuit

I-2-Température de Curie

La variation de l'aimantation résultante du cristal en fonction de la température dans un champ de 1,4 KOe (figure VI-4) nous a permis de déterminer la température de Curie du composé avant recuit. Elle est de $415(5)^\circ\text{C}$; celle de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ est 450°C [17,18]. La température d'ordre du cristal β'' échangé au baryum, non recuit, est très inférieure à celle de la phase M et même très inférieure à celle de la phase β'' de départ ; ceci est probablement dû au fait que la structure du composé obtenu par échange ionique est très désordonnée.

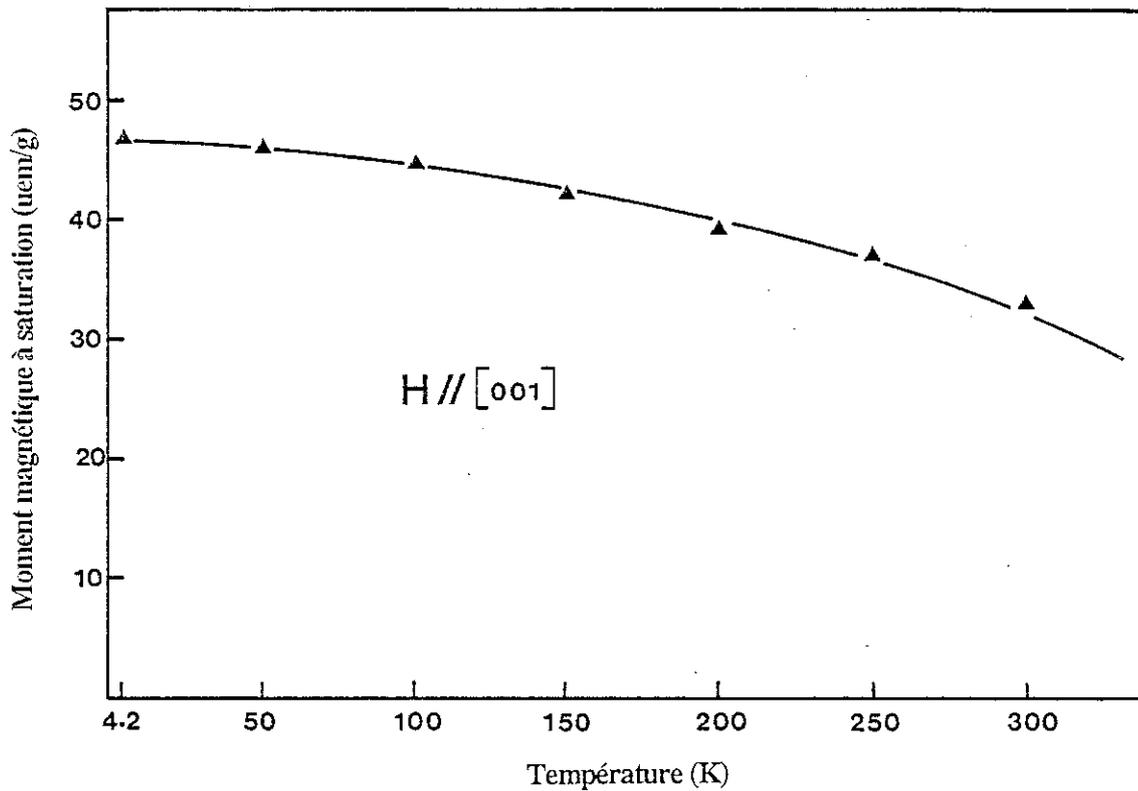


Figure VI-3 : Aimantation à saturation en fonction de la température d'un cristal de ferrite β'' échangé au baryum, avant recuit

II - FERRITE β'' ECHANGE AU BARYUM, RECUIT

II-1-Température de Curie

La figure VI-5 représente l'aimantation spontanée du cristal à des températures comprises entre 20° et 480°C dans un champ de 2 KOe. La température de Curie est de 445(5)°C ; elle est voisine de celle du composé $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, 450°C [17,18]. Celle de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ est de 417°C [19]. Le recuit a donc ordonné la structure qui, comme l'a montré l'étude cristallographique, est celle d'une phase M. La température d'ordre reste légèrement inférieure à celle de la phase M ; ceci est probablement dû à la substitution du fer par du zinc dans la structure perturbant les interactions de super-échange entre les différents cations [19].

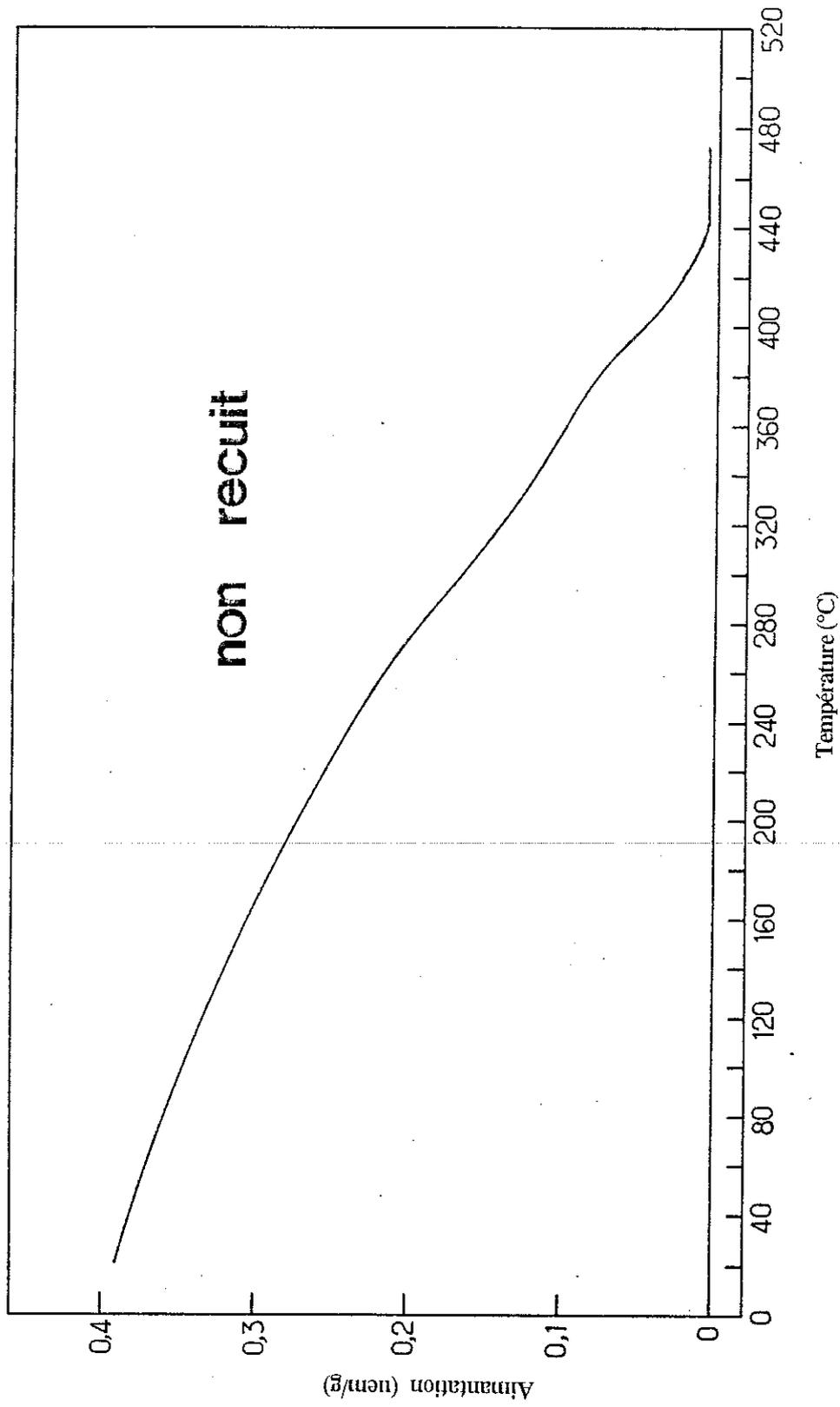


Figure VI-4 : Courbes d'aimantation en fonction d'un champ magnétique appliqué parallèlement à l'axe c (a) et perpendiculaire à l'axe c (b) pour des températures comprises entre 4,2 K et 300 K d'un ferrite β " échangé au baryum, non recuit

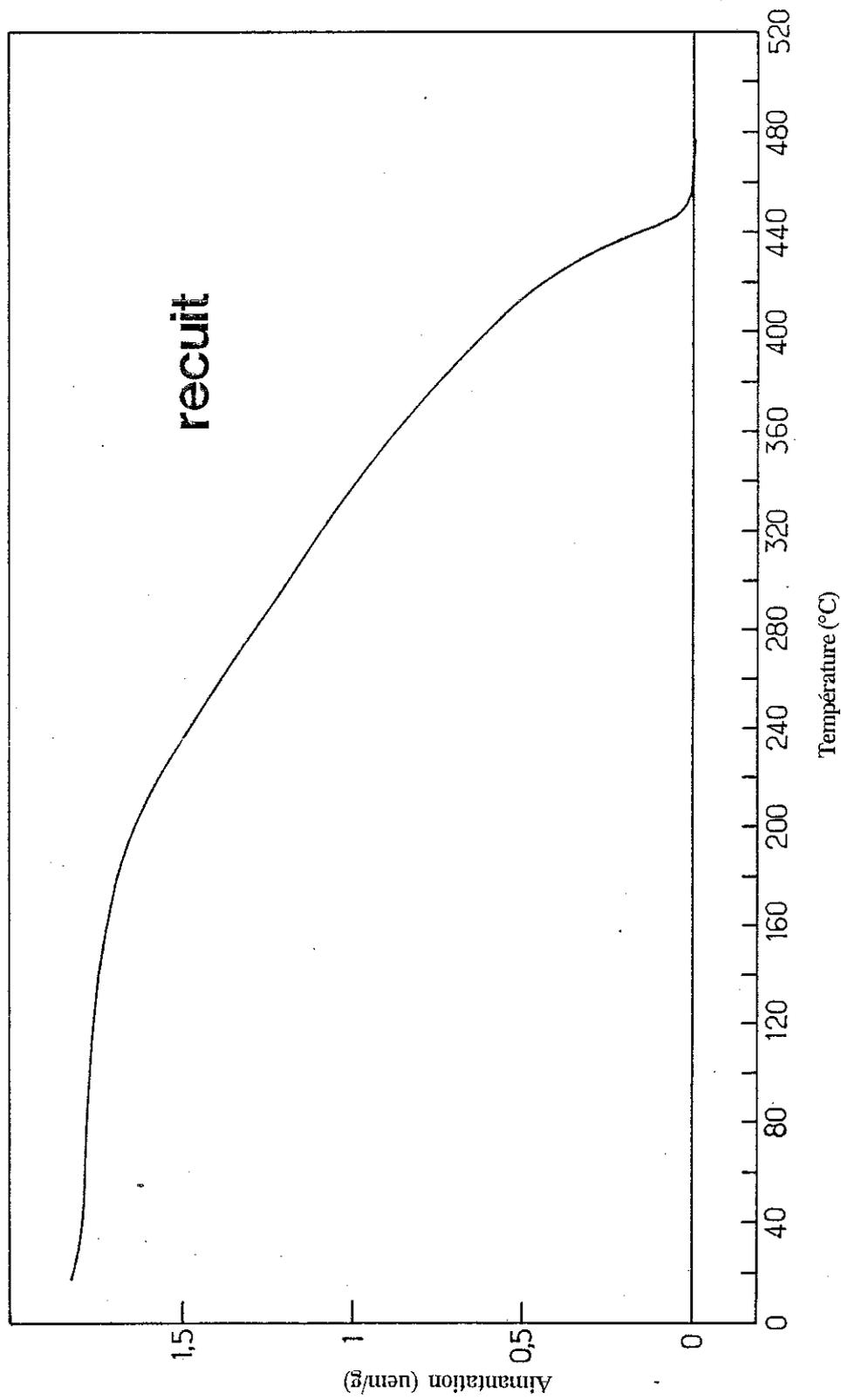


Figure VI-5: Aimantation spontanée en fonction de la température d'un cristal de ferrite β échangé au baryum, après recuit, dans un champ de 2 KOe. La température de Curie vaut 445(5)°C

II-2-Mesures magnétostatiques

Différentes courbes d'aimantation isothermes mesurées entre 4,2 K et 300 K suivant deux directions cristallographiques (parallèle et perpendiculaire à l'axe c) sont représentées respectivement par la figure VI-6.

Nous pouvons constater que le cristal recuit présente une anisotropie plus forte ; la direction de facile aimantation est toujours parallèle à l'axe c. Les courbes $M(H)$ n'atteignent pas la saturation ; à partir d'un champ voisin de 10 KOe, lorsque H est parallèle à c , elles sont du type $M = M_s + \chi H$ où M_s est l'aimantation extrapolée en champ nul et χ une faible susceptibilité superposée.

Les dépendances en température de l'aimantation à saturation et de la susceptibilité magnétique superposée du composé sont respectivement représentées par les figures VI-7 et 8.

A partir de l'extrapolation de la courbe à $T = 0$ K, nous avons obtenu l'aimantation à saturation, $M_s = 64,5(4)$ uem/g ; celle mesurée dans $BaFe_{12}O_{19}$ est : $M_s = 100,4(5)$ uem/g [2,3].

Le modèle de Gorter appliqué à une structure colinéaire de la phase M dans laquelle quelques ions Fe^{3+} occupant les sites tétraédriques à spins "down" ont été remplacés par des ions non magnétiques Zn^{2+} , prévoit une augmentation de l'aimantation à saturation [20].

Une diminution semblable de l'aimantation à saturation a été observée dans les ferrites $[Ba]Zn_2-W$ [21,22], $[Ba]Zn_2-Y$ [23,24] et $[La]Zn-M$ [19]. Ce phénomène a été attribué à un renversement ou "canting" local des spins. Le principe est basé sur la théorie de Néel modifiée [25 à 34]. Dans le cas de la structure M par exemple, les sous-réseaux d'octaèdres 12k et 2a couplés fortement de façon antiferromagnétique avec un sous-réseau de tétraèdres 4f sont affectés lorsque l'ion Fe^{3+} d'un site tétraédrique est remplacé par un ion non magnétique tel que Zn^{2+} . Par conséquent, les atomes de fer du site octaédrique sont sujets à une forte compétition d'interactions magnétiques [17,18,35],

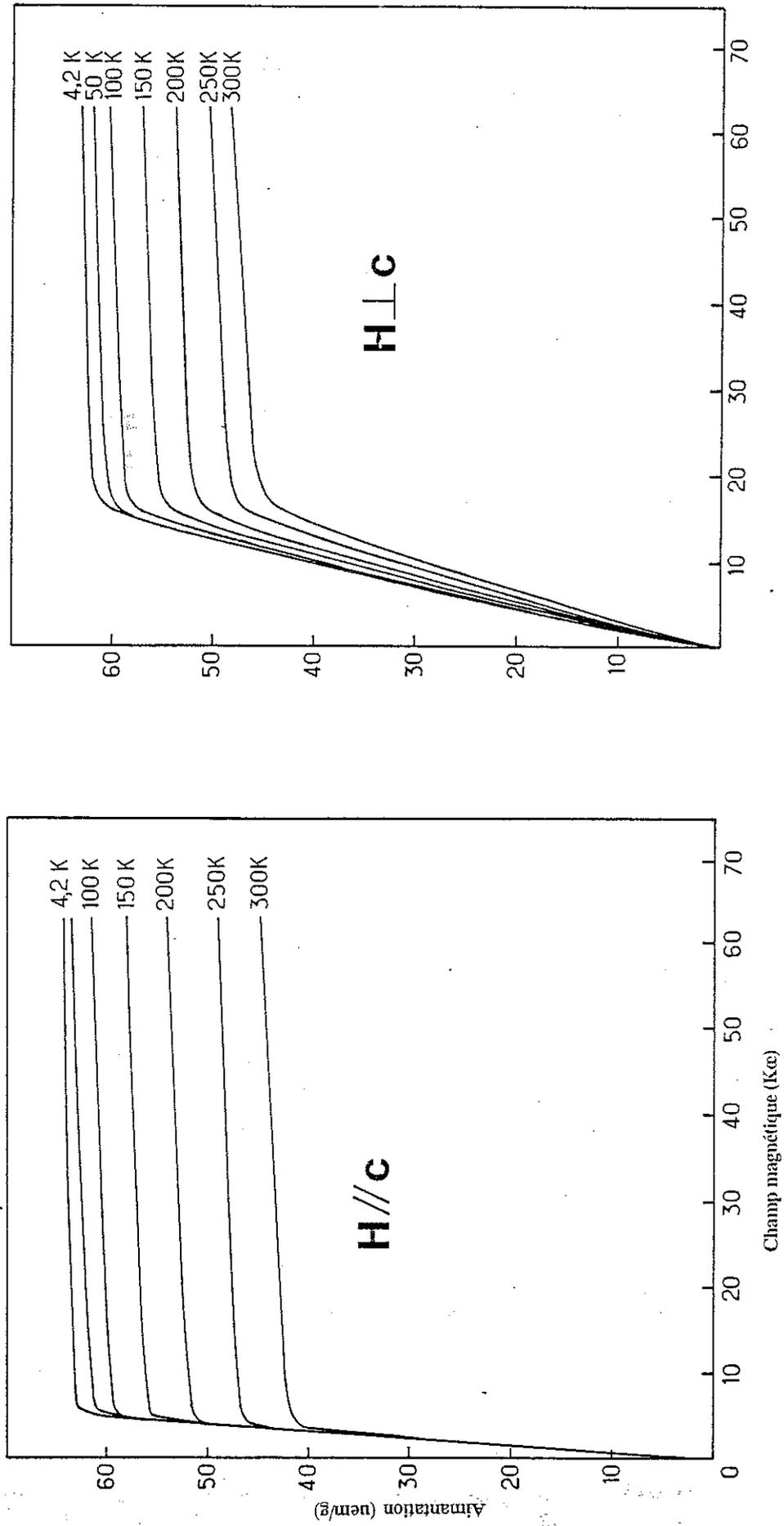


Figure VI-6 : Courbes d'aimantation à différentes températures en fonction d'un champ appliqué parallèlement (a) et perpendiculairement (b) à l'axe c d'un cristal de ferrite β'' échargé au baryum, recuit

entraînant un renversement des spins. La présence de cations Zn^{2+} sur les sites bipyramidaux couplés ferromagnétiquement avec le moment résultant des blocs S, contribue à diminuer également l'aimantation.

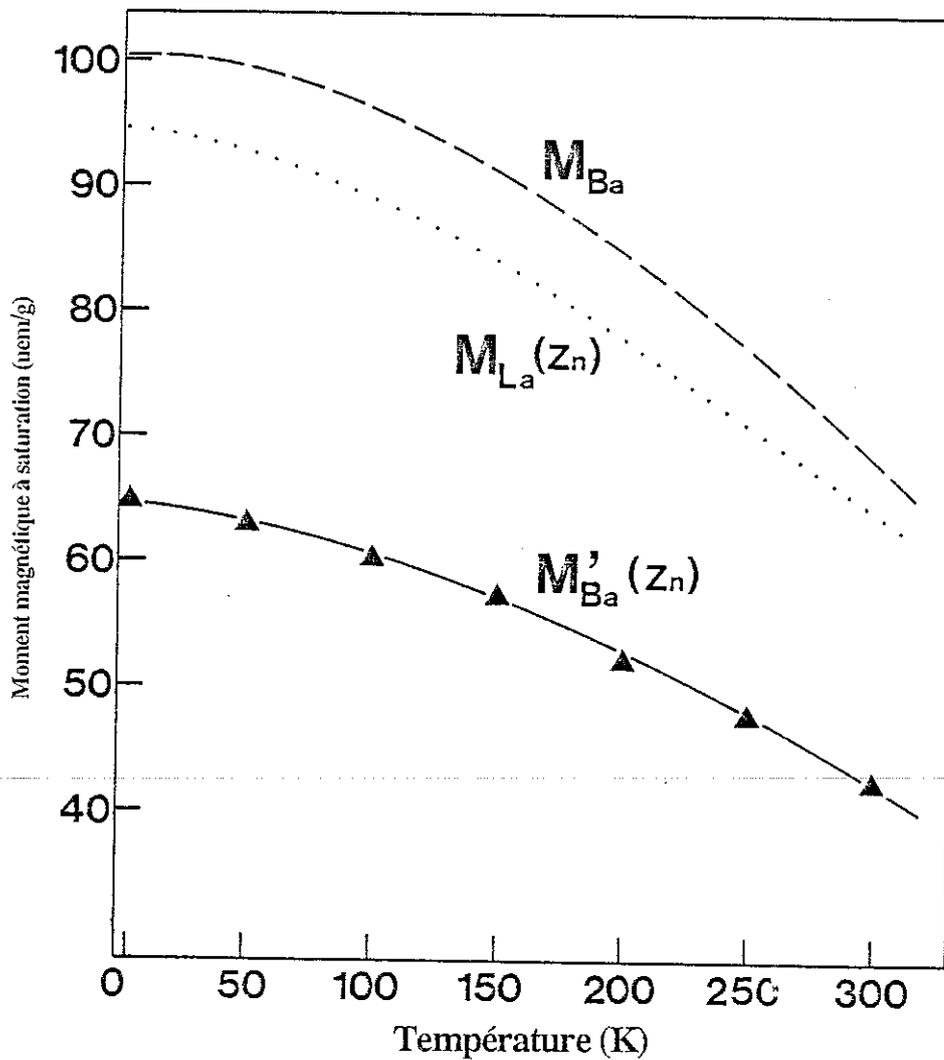


Figure VI-7 : Aimantation à saturation M_s en fonction de la température d'un cristal de ferrite β' échangé au baryum, recuit, comparée à celle de $BaFe_{12}O_{19}$ et de $LaZnFe_{11}O_{19}$

Par ailleurs, la susceptibilité superposée observée est certainement due à une structure magnétique non colinéaire entraînant l'apparition d'un mode antiferromagnétique superposé. L'augmentation de cette susceptibilité avec la température suggère que les composantes du mode antiferromagnétique sont plus

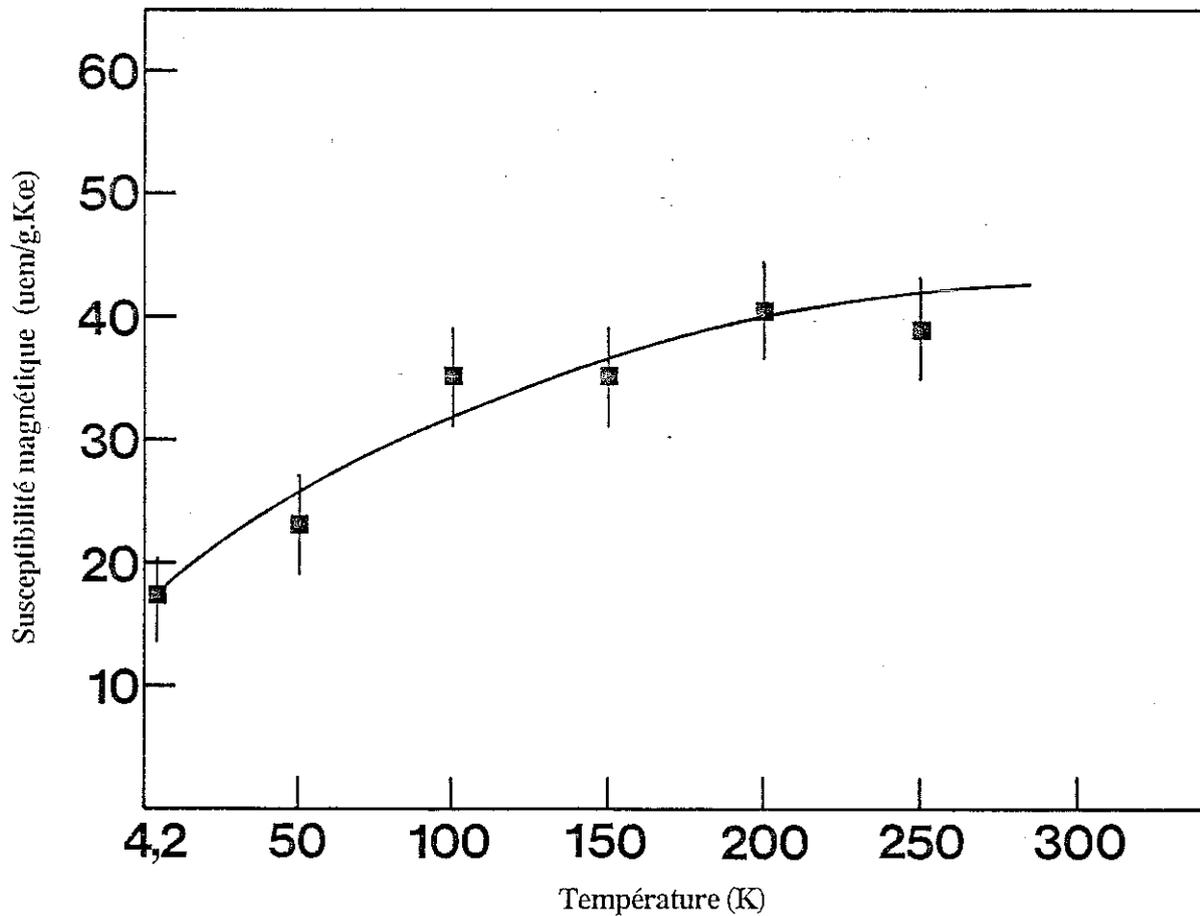


Figure VI-8 : Susceptibilité magnétique superposée dans $\text{BaFe}_{11,8}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{19}$ en fonction de la température

importantes lorsque la température croît.

Lorsque H est appliqué perpendiculairement à c , $M(H)$ varie tout d'abord linéairement avec H . A H élevé, il apparaît toutefois une légère courbure vers le bas. Cette caractéristique nous permet d'une part d'estimer l'ordre de grandeur de K_2 par rapport à K_1 et d'autre part de déterminer son signe [36]. Ainsi la constante K_2 est positive et très petite devant K_1 . Pour la suite des calculs, nous considérons K_2 négligeable devant K_1 .

II-3-Anisotropie magnétique

Dans les ferrites hexagonaux à anisotropie uniaxiale tels que les composés $MFe_{12}O_{19}$ ($M = Ba, Sr, Pb$) [16,37], le champ d'anisotropie H_a est lié à la première constante d'anisotropie K_1 par la relation :

$$H_a = 2K_1/M_s \quad (K_2 \ll K_1)$$

où M_s est l'aimantation à saturation du cristal.

Le champ d'anisotropie peut être déterminé graphiquement à partir de la courbe $M(H)$ de la direction de difficile aimantation. En effet, H_a est donné par l'intersection de la tangente au point zéro avec la droite $M = M_s$ [36], le champ démagnétisant étant négligeable parallèlement au plan de la plaquette, ce qui nous permet de déterminer la dépendance de H_a et de K_1 avec la température (figure VI-9).

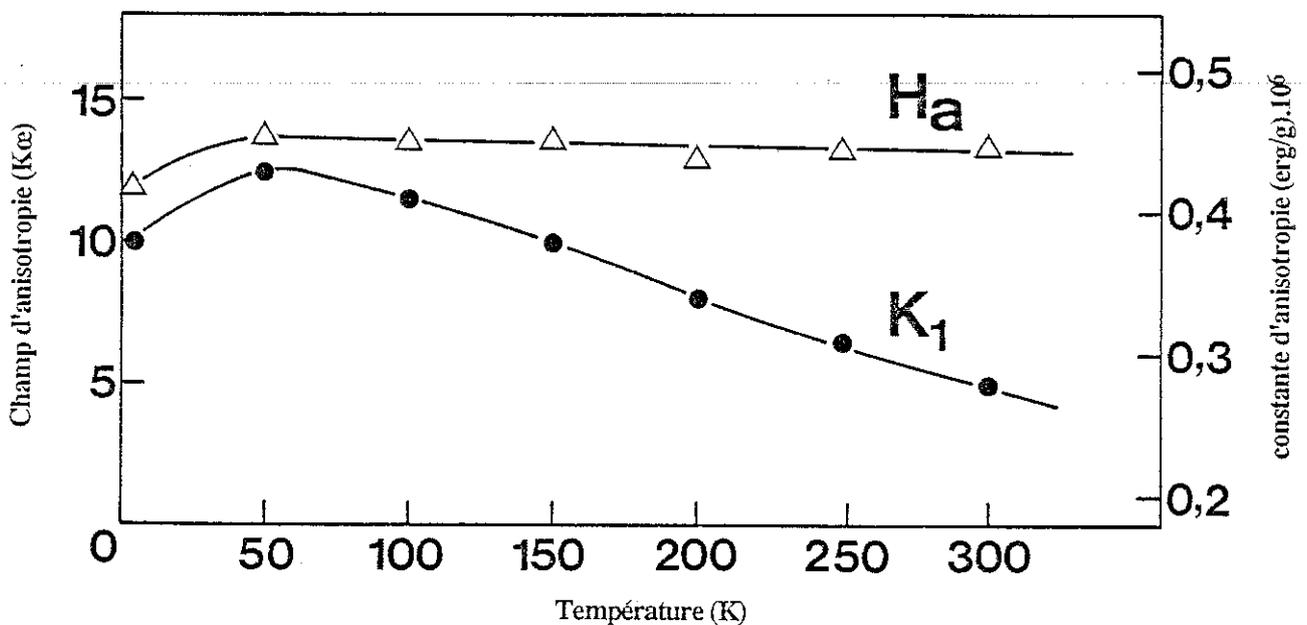


Figure VI-9 : Champ et constante d'anisotropie en fonction de la température d'un cristal de ferrite β'' échangé au baryum, recuit

Le tableau VI-7 donne les valeurs de H_a et K_1 à 4,2 K ainsi que celles de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ [19] et de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [15].

Tableau VI-7

Valeurs du champ d'anisotropie et de la constante d'anisotropie K_1 à 4,2 K, comparées à celles de $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ et $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

| Composés | H_a (Koe) | K_1 (erg/cm ³) |
|--|-------------|------------------------------|
| $\text{BaZn}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$ | 11,9 | $2,03 \cdot 10^6$ |
| $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ | 12,4 | $3,00 \cdot 10^6$ |
| $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ | 15,9 | $4,50 \cdot 10^6$ |

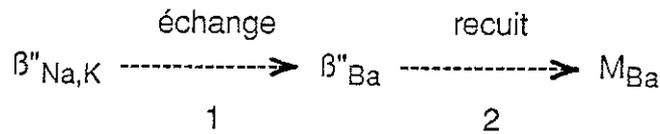
A partir des valeurs obtenues pour la constante d'anisotropie, nous remarquons une diminution d'environ 25 % du champ d'anisotropie magnétique par rapport à celui de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Nous savons par ailleurs que l'anisotropie magnétique de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ provient de la contribution de l'anisotropie à un ion des cations dans le sous-réseau 12k et des cations dans le sous-réseau 4e [38]. Ceci nous amène par conséquent à penser que la réduction de l'anisotropie dans notre échantillon pourrait s'expliquer par l'occupation partielle du site des cations Fe^{3+} dans le sous-réseau 4e par des cations Zn^{2+} . Ce phénomène a été observé par X. Obradors et al. dans l'étude du composé $\text{LaZnFe}_{11}\text{O}_{19}$ [19].

DISCUSSION

Nous avons vu qu'un cristal de ferrite $\beta''_{\text{Na,K}}$ plongé dans un sel fondu de baryum donnait lieu tout d'abord à un ferrite de type β'' au baryum désordonné le long de l'axe c. Ce même cristal recuit à 950°C se transformait en un autre cristal

de ferrite au baryum du type M. La transition $\beta''_{\text{Na,K}} \rightarrow M_{\text{Ba}}$ se décompose donc en deux étapes :



Dans ce qui suit, nous essayons d'expliquer le mécanisme de transformation, d'une phase $\beta''_{\text{Na,K}}$ en une phase M_{Ba} après échange et recuit.



Dans les plans de conduction du bloc R, les deux atomes de (sodium, potassium) sont remplacés par un atome de baryum ; cependant, dans certains blocs R, la couche Na_2O ainsi qu'un fer en site tétraédrique disparaissent sans être remplacés. Le rajustement des polyèdres de fer conduit à la formation d'un bloc spinelle lacunaire $\text{S}' = \text{Fe}_4\text{O}_6$; d'où l'apparition de blocs RSS' dans la structure.

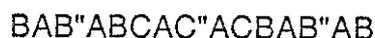


L'empilement des couches d'oxygène dans la phase β'' est du type :



où A', B' et C' sont les couches contenant les atomes de sodium et potassium (zone de conduction $(\text{Na,K})_2\text{O}$) (figure VI-10-(a)).

Celui de la phase M est du type :

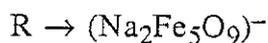


où B'' et C'' sont les couches contenant les atomes de baryum (plan miroir BaO_3) (figure VI-10-(b)).

Le recuit d'un cristal de ferrite β''_{Ba} à $950^\circ C$ provoque la destruction des blocs $S' = 2(Fe_2O_3)\gamma$, libérant ainsi les atomes de fer et d'oxygène nécessaires à la formation de la couche BaO_3 et du site bipyramidal du bloc R. Ce recuit à température élevée permet également aux couches d'oxygène de glisser les unes sur les autres et d'obtenir alors l'empilement le plus stable pour la composition observée : celui du ferrite M. La formation de ce ferrite s'accompagne de l'expulsion partielle du zinc, en accord avec les résultats de l'analyse chimique. Le tableau VI-8 résume les différentes réactions chimiques mises en jeu.

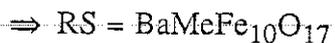
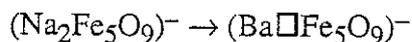
Tableau VI-8

β'' (composition idéale)

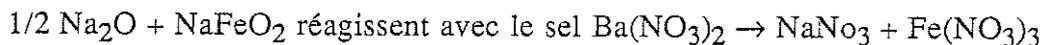
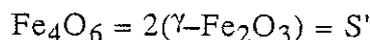
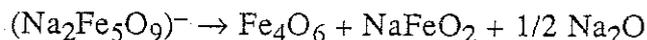


ECHANGE

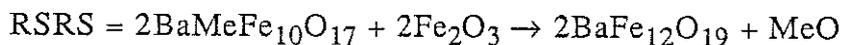
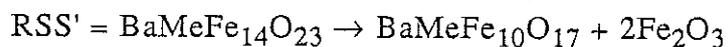
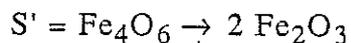
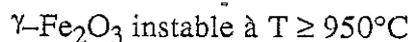
1 Echange dans le plan de conduction



2 Destruction de R dans l'échange



RECUIT



Les réactions de sels de baryum fondus avec des ferrites de potassium polycristallins ont été étudiés par B. Durand et J.M. Pâris [13]. Sous certaines conditions, ils ont réussi à obtenir des composés métastables très proches de l'hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Dans le cas des ferrites riches en potassium, ils ont obtenu en plus de la phase M au baryum, un ferrite plus riche encore en baryum qu'il n'ont pas pu identifier avec certitude et dont la composition répond à la formule $\text{BaO} \cdot (16/3)\text{Fe}_2\text{O}_3$ soit $\text{BaFe}_{10,66}\text{O}_{17}$. Cette composition a le même rapport fer/baryum que le ferrite $\text{Ba}_3\text{Fe}^{\text{II}}_4\text{Fe}^{\text{III}}_{28}\text{O}_{49}$ signalé auparavant par L.J. Brady [14]. Ces composés sont métastables et se décomposent à 950°C environ pour former $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

B. Durand propose, pour expliquer cette instabilité thermique, une structure lacunaire de type $\text{M}_6\text{Y}'$ où M et Y désignent respectivement les arrangements des ferrites de même nom. Le bloc Y' serait lui-même constitué d'un bloc T ($\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$) et d'un bloc S' ($\text{Fe}_4\text{O}_6\gamma$). Ne disposant que de poudres, B. Durand n'a pu vérifier expérimentalement cette hypothèse.

Le composé que nous avons obtenu après échange sur monocristaux est apparemment différent puisque la microscopie électronique ne révèle pas la présence de blocs T. Cependant, l'hypothèse de blocs spinelles lacunaires S est la même.

CONCLUSION

Le cristal de ferrite β'' échangé au baryum, avant recuit, est vraisemblablement une phase β'' au baryum, non stoechiométrique, désordonnée et métastable. Le recuit de ce cristal conduit après glissement des couches d'oxygène à une phase peu ordonnée dopée au zinc, dont la structure cristallographique est voisine de celle du composé $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

La diffraction des rayons X nous a permis de localiser deux sites possibles du zinc dans la structure cristalline à savoir les sites tétraédriques 4f du bloc spinelle et 4e de la bipyramide du bloc R. Le zinc partage probablement ces sites avec le cation bivalent Fe^{2+} .

L'étude magnétique du composé avant et après recuit montre que le zinc perturbe les interactions de superéchange entre les différents sous-réseaux de la maille. En effet, dans les deux cas, l'aimantation extrapolée en champ nul est inférieure à celle de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Nous sommes donc en présence d'une structure magnétique cantée. Les températures de Curie des deux composés sont cependant voisines de celle de $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

REFERENCES

- [1] . X. OBRADORS, A. COLLOMB, M. PERNET, D. SAMARAS et J.C. JOUBERT
J. Sol. State Chem., **56**, 171 (1985)
- [2] . I.D. BROWN et R.D. SHANNON
Acta Cryst., **A29**, 266 (1973)
- [3] . I.D. BROWN et Kang Kun WU
Acta Cryst., **B32**, 1957 (1976)
- [4] . E.F. BERTAUT, A. DESCHAMPS, R. PAUTHENET et S. PICKART
J. de Phys. et le Rad., **20**, 404 (1959)
- [5] . F.K. LOTGERING, U. ENZ et J. SMIT
Philips Res. Rep., **16**, 441 (1961)
- [6] . F.K. LOTGERING
J. Phys. Chem. Solids, **16**, 1633 (1974)
- [7] . E. KREBER et U. GONSER
J. Appl. Phys., **10**, 175 (1976)
- [8] . G. ALBANESE
J. de Phys., **38**, C1-85 (1977)
- [9] . P.M. RAO, A. GERARD et F. GRANDJEAN
Phys. State Sol. (a)**54**, 529 (1979)
- [10] . J. LIU, M. LU, T. JING, Z. WANG et H. ZHAI
Proc. Intern. Conf. on Ferrites, Kyoto, Japan p. 350 (1980)
- [11] . F.K. LOTGERING, P.R. LOCHER et R.P. van STAPELE
J. Phys. Chem. Solids, **41**, 481 (1980)

- [12] . G. ASTI et S. RINALDI
A.I.P. Conf. Procc., **34**, 214 (1977)
- [13] . B. DURAND et J.M. PARIS
J. Mater. Sci., **16**, 274 (1981)
- [14] . L.J. BRADY
J. Mater. Sci., **8**, 993 (1973)
- [15] . X. OBRADORS, A. COLLOMB, M. PERNET, J.C. JOUBERT et
A. ISALGUE
J. Mag. Mag. Mat., **44**, 118 (1984)
- [16] . J. SMIT et H.P.J. WIJN
"Les ferrites" Bibliothèque Technique Philips DUNOD-Paris (1961)
- [17] . G. ALBANESE, M. CARBUCICCHIO et A. DERIU
Phys. Stat. Sol., (**a**)**23**, 351 (1974)
- [18] . B.T. SHIRK et W.R. BUESSEM
J. Appl. Phys., **40**, 1294 (1969)
- [19] . X. OBRADORS, A. ISALGUE, A. COLLOMB, A. LABARTA, M. PERNET,
J.A. PEREDA, J. TEJADA et J.C. JOUBERT
J. Phys. (c), (1986) à paraître
- [20] . E.W. GORTER
Procc. I.E.E.E., **104B**, 255 (1959)
- [21] . G. ALBANESE, M. CARBUCICCHIO et G. ASTI
J. Appl. Phys., **11**, 81 (1976)
- [22] . F. LICCI, L. BARETI et S. RINALDI
J. Appl. Phys., **52**, 2526 (1981)

- [23] . R. SLOWAK, C. VOIZT, K.A. HEMPEL et A. KYPRIANIDIS
J. Appl. Phys., **14**, 325 (1977)
- [24] . A. DESIN, F. LICCI, S. RINALDI et T. BESAGUI
J. Mag. Mag. Mat., **22**, 257 (1981)
- [25] . L. NEEL
Ann. Phys., **3**, 137 (1948)
- [26] . P.G. de GENNES
Phys. Rev. Lett., **3**, 209 (1959)
- [27] . M.A. GILLES
J. Phys. Chem. Solids, **13**, 33 (1960)
- [28] . I. NOWIK
Phys. Rev., **171**, 550 (1968)
- [29] . N.S. SATYA MURTHY, M.G. NATERA, S.I. YOUSSEF, F.J. BEGUM et
C.M. SCIVASTAVA
Phys. Rev., **181**, 969 (1969)
- [30] . S. GELLER
J. Appl. Phys., **37**, 1408 (1966)
- [31] . A. ROSENCWAIG
Can. J. of Phys., **48**, 2857 (1970)
- [32] . S. GELLER
"International School of Physics Enrico FERMI", Course LXX
"Physics of magnetic garnets", A. PAOLETTI ed., p. 1, North-Holland
(1978)

- [33] . P.A. DICKOZ, P.J. SCHURER et A.H. MORRISCH
Phys. Rev., **B22**, 115 (1980)
- [34] . M.A. GILLES
"Ferromagnetic Materials", vol. 2, E.P. Wohlfarth, ed., p. 1
North-Holland (1980)
- [35] . A. ISALGUE, A. LABARTA, J. TEJADA et X. OBRADORS
J. Appl. Phys. A vol. **A39**, (n° 3), 221 (1986)
- [36] . H.B.G. CASIMIR, J. SMIT, U. ENZ, J.F. FAST, H.P.J. WIJN, E.W. GORTER,
A.J.W. DUYVESTEYN, J.D. FAST et J.J. de JONG
J. de Phys. et le Rad., **20**, 360 (1959)
- [37] . R. PAUTHENET et G. RIMET
Comptes Rendus Acad. Sci., **249**, 1875 (1959)
- [38] . G. ASTI et S. RINALDI
A.I.P. Conf. Procc., **34**, 214 (1977)

CONCLUSION

Des monocristaux d'un ferrite de formule chimique $\text{Na}_{4,2}\text{K}_{1,8}\text{Fe}_{30}\text{Me}_3\text{O}_{51}$ (Me = Zn, Mg, Cu) ont été synthétisés en utilisant le flux NaFeO_2 .

L'étude aux rayons X montre que la symétrie du composé est rhomboédrique, son groupe d'espace est $R\bar{3}m$ et ses paramètres de maille sont : $a = 5,947 \text{ \AA}$, $c = 35,809 \text{ \AA}$.

La détermination de la structure a été réalisée à partir des mesures d'intensités faites à l'aide d'un diffractomètre à 4 cercles.

Le calcul des charges ioniques effectué à l'aide de la relation de Brown-Shannon nous a permis de localiser le zinc dans le site tétraédrique 6c du bloc spinelle.

Après avoir essayé différents modes de préparation et différents traitements thermiques, nous avons réussi à synthétiser le ferrite β de potassium-sodium stabilisé au zinc sous forme de poudre pure.

L'analyse thermique différentielle des échantillons polycristallins a montré que le ferrite β obtenu était instable à partir de 500°C , cette température favorisant la formation de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Des mesures de conductivité ionique effectuées sur un monocristal et une phase compactée ont montré que la conductivité ionique de ce composé est médiocre. A l'ambiante, dans le premier cas, elle est de l'ordre de $10^{-7} (\Omega.\text{cm})^{-1}$ et dans le deuxième, de l'ordre de $10^{-10} (\Omega.\text{cm})^{-1}$. L'absence de conductivité électronique dans ce composé indique que les atomes de fer sont tous à l'état trivalent.

Des cristaux d'une même préparation apparemment identiques aux rayons X présentent un comportement magnétique différent en présence d'un aimant. Certains sont fortement magnétiques alors que d'autres restent inertes.

L'étude magnétique de ces deux types principaux de cristaux a été faite à l'aide de différentes techniques et montages expérimentaux : balance de tension,

SQUID, Foner, extraction sous champs intenses. Les températures d'ordre varient un peu d'un échantillon à l'autre et sont voisines de 500°C. L'aimantation à saturation extrapolée en champ nul peut varier à 4,2 K de 0 à 14 uem g⁻¹. Elle est située dans le plan (a, b) de la maille hexagonale.

En fait, ce ferrite est un composé antiferromagnétique non compensé. La faible composante ferromagnétique observée dépend de façon très sensible de la composition chimique exacte du cristal étudié, de ses défauts, et donc du taux de zinc existant dans l'échantillon.

L'anisotropie magnétocristalline d'un cristal magnétique a été étudiée par mesures d'aimantation sous champs intenses. L'aimantation à saturation de cet échantillon à 4,2 K était voisine de 9 uem⁻¹ g. A la même température son champ d'anisotropie était de 8,3 KOe.

Les constantes d'anisotropie ont été déterminées par la méthode de Sucksmith et Thomson. Nous avons pu déterminer les deux constantes K_1 et K_2 : $K_1 = -1,1 \times 10^6$ uem/cm³, $K_2 = 0,47 \times 10^6$ uem/cm³ à 4,2 K. La mesure de l'aire comprise entre les courbes M(H) correspondant aux directions de facile et de difficile aimantation, nous a permis, en accédant à la somme des deux constantes : $K_1 + K_2 = -0,57 \times 10^6$ uem/cm³, de vérifier la validité de notre calcul.

Comme les cristaux d'alumine β", les cristaux de ferrite β" peuvent subir des opérations d'échange ionique et donner lieu à des composés souvent intéressants au point de vue cristallographique et magnétique.

Les gros cations Na⁺ et K⁺ ont été substitués partiellement ou totalement par des ions de tailles comparables tels que Ba²⁺, Sr²⁺, Pb²⁺, K⁺, Ag⁺, Ca²⁺, Na⁺ et (OH₃)⁺.

Les composés obtenus ont été caractérisés (composition chimique, diagrammes de poudre, paramètres de maille) par microscopie à balayage et diffraction X.

La microscopie électronique à transmission nous a permis de mettre en évidence les défauts d'empilement et l'intercroissance de phases engendrés par l'échange.

Le ferrite β'' de sodium et potassium réagit avec les sels de baryum pour donner lieu à la formation d'une phase β'' au baryum fortement désordonnée et métastable. En effet, cette dernière recuite à 950°C conduit à la formation d'une phase M. Nous avons déterminé à l'aide du diffractomètre automatique la structure de ce composé et mesuré en fonction de la température et du champ magnétique l'aimantation d'un monocristal. Bien que la structure cristallographique de cette phase soit voisine de celle de la phase M, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, les propriétés magnétiques sont par contre différentes. La présence du zinc et peut être de fer bivalent sur les sites tétraédriques du bloc spinelle et les sites pseudo-tétraédriques de la bipyramide du bloc R affaiblit considérablement les interactions de superéchange entre les différents sous-réseaux de Fe^{3+} dans la maille. La structure magnétique de ce composé est donc cantée.

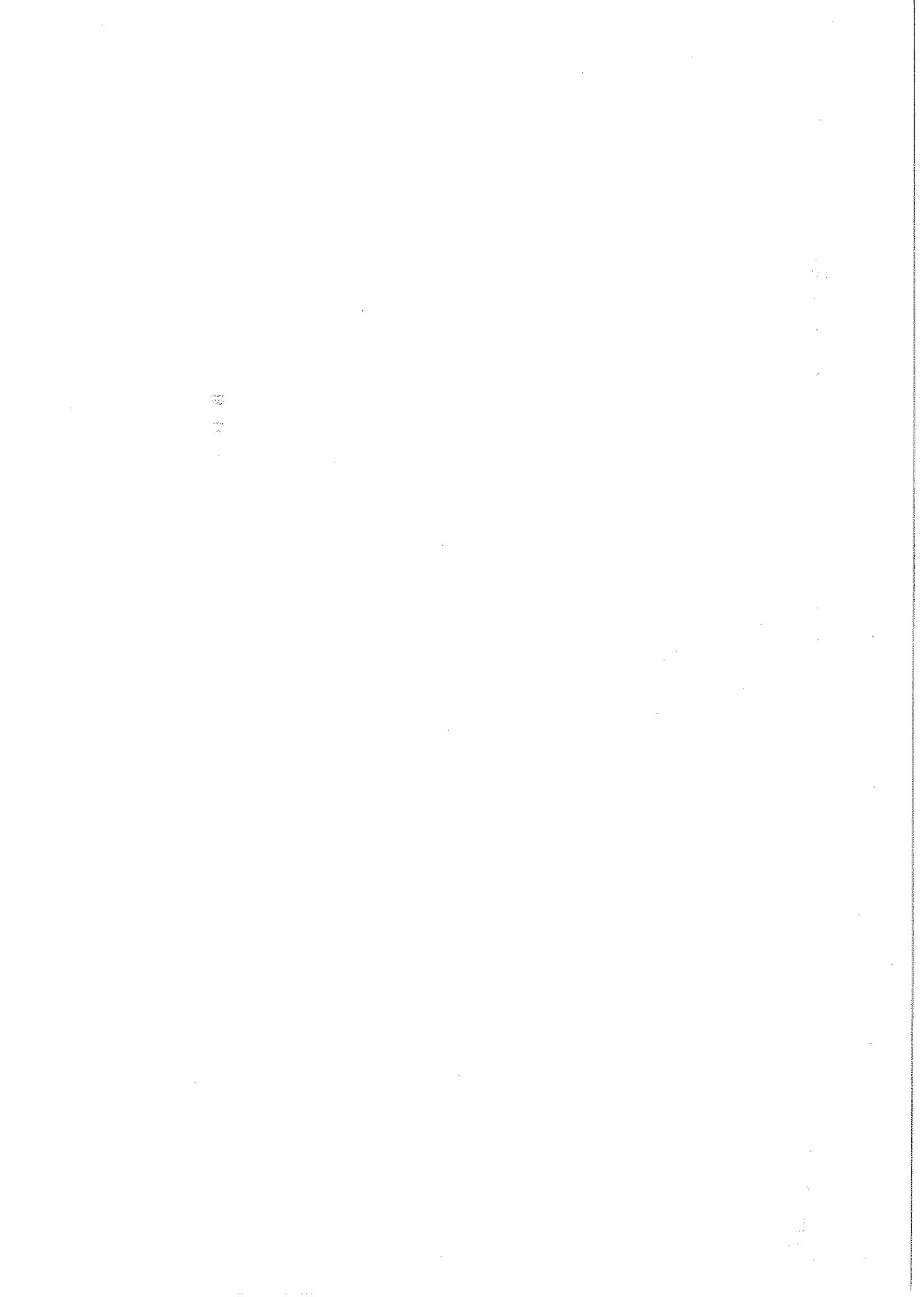
L'aimantation à saturation extrapolée en champ nul est de $64,5 \text{ uem/g}$. Celle du ferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ préparée directement est de $100,4 \text{ uem/g}$.

Le champ d'anisotropie est moins fort également, $H_a = 11,9 \text{ KOe}$; dans la phase M, il est de $H_a = 15,9 \text{ KOe}$.

Les températures de Curie des composés avant et après recuit sont respectivement égales à 415°C et 450°C .

Nous proposons un modèle permettant d'expliquer le passage d'un ferrite de type β'' à un ferrite de type M sans qu'il y ait destruction du monocristal échangé.

Les études que nous entreprenons par diffraction des neutrons et spectrométrie Mössbauer devraient nous permettre de déterminer la structure magnétique des différents composés étudiés et d'expliquer plus précisément leurs propriétés magnétiques.





RESUME

Des échantillons monocristallins et polycristallins d'un nouveau ferrite de formule chimique $\text{Na}_{4,2}\text{K}_{1,8}\text{Fe}_{30}\text{Me}_3\text{O}_{51}$ (Me = Zn, Mg, Cu) ont été synthétisés.

Sa structure cristallographique a été déterminée par diffraction des rayons X sur un monocristal ; elle est isotype de l'alumine B". Des mesures de conductivité ionique de ce composé ont été effectuées sur monocristal et sur poudre compactés. Des mesures d'aimantation sur monocristal ont permis de déterminer la température de Curie et les constantes d'anisotropie magnétocristalline de ce ferrite.

Une série de composés dérivés du ferrite B" synthétisé ont été obtenus par échanges ioniques en bains de sels fondus. Les gros cations Na^+ et K^+ ont été substitués partiellement ou totalement par Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} . Ces échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X, microscopie à balayage, et microscopie à transmission.

La structure cristallographique du composé échangé au baryum, recuit à 950°C a été déterminée par diffraction des rayons X ; elle est isotype du ferrite M de baryum. La formule chimique du composé obtenu est : $\text{BaZn}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$.

La température de Curie et les constantes d'anisotropie magnétocristalline du composé ont été déterminées à partir des mesures d'aimantation effectuées sur un monocristal.

Mots-clés :

- Ferrites hexagonaux
- Ferrite B" $[\text{A}_y\text{B}^{n+}_{1-y/n}]_{1+x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{11-x}\text{O}_{17}$ ($x = 0,9$)
avec A,B = Li, Na, K, Ag, Ca, Sr, Ba, Pb
- Structures cristallines
- $\text{Na}_{4,2}\text{K}_{1,8}\text{Fe}_{30}\text{Me}_3\text{O}_{51}$ (Me = Zn, Mg, Cu)
- $\text{BaZn}_{0,2}\text{Fe}_{11,8}\text{O}_{19}$
- Propriétés magnétiques
- Anisotropie magnétique
- Température de Curie
- Echanges ioniques
- Diffraction des rayons X
- Microscopie à transmission
- Microscopie à balayage
- Désordre cristallographique
- Conductivité ionique

