

EXTRAIT DU BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ ROYALE DES SCIENCES
DE LIÈGE

N^{os} 5-6 — 1967

CONTRIBUTION DE LA SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE
A L'ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION Al-Fe DANS LES HEXAFERRITES

par P. TARTE et M. LEPIÈCE
Institut de Chimie, Université de Liège
Liège, Belgique

LIÈGE
IMPRIMERIE GEORGE MICHIELS, S. A.
6, RUE DE LA PAIX

—
1967

CONTRIBUTION DE LA SPECTROMÉTRIE INFRA-ROUGE A L'ÉTUDE DE LA SUBSTITUTION Al-Fe DANS LES HEXAFERRITES

par P. TARTE et M. LEPIÈCE
*Institut de Chimie, Université de Liège
Liège, Belgique*

RÉSUMÉ

L'interprétation du spectre infra-rouge des solutions solides $MO \cdot (6-x) Fe_2O_3 \cdot x Al_2O_3$ ($M = Sr$ ou Ba) montre que l'aluminium occupe d'abord préférentiellement les sites octaédriques de la structure. Le cation Al apparaît sur les sites tétraédriques pour $x = 2,5$ dans le cas du composé de baryum, pour $2,5 < x < 3$ dans le composé de strontium. Ces résultats sont confrontés avec les données obtenues antérieurement par des méthodes plus classiques, et les auteurs discutent brièvement les mérites respectifs de la spectrométrie infra-rouge et de la diffraction des rayons X pour l'étude de tels problèmes.

INTRODUCTION

La structure des hexaferrites $MO \cdot 6Fe_2O_3$ ($M \equiv Sr, Ba$ ou Pb) a été étudiée dès 1938 par Adelsköld [1]. La maille hexagonale contient 2 « molécules » $MO \cdot 6Fe_2O_3$, et les ions ferriques se répartissent sur 5 sites cristallographiques différents [1] [2] :

- les sites octaédriques $2a$, $4f_2$ et $12k$ (au total, 18 par maille), les octaèdres $4f_2$ étant accolés par paires ayant une face commune ;
- les sites tétraédriques $4f_1$ (4 par maille) ;
- les sites $2b$, délimités par 5 ions oxygène situés aux sommets d'une bipyramide triangulaire (2 par maille).

Les aluminates $MO \cdot 6Al_2O_3$ possèdent la même structure et il existe une série continue de solutions solides $MO \cdot (6-x) Fe_2O_3 \cdot x Al_2O_3$, pour lesquelles se pose la question de savoir si l'aluminium est localisé préférentiellement sur certains types de sites, ou au contraire remplace le fer de manière statistique. Ce problème a déjà été étudié et résolu, soit par les méthodes radiocristallographiques [2], soit par les méthodes magnétiques [2, 3, 4]. Nous montrerons dans cet article qu'un tel problème peut également être résolu par l'étude du spectre infra-rouge des solutions solides, en se basant sur la règle générale suivant laquelle, pour un cation X déterminé, les fréquences vibrationnelles d'un groupe coordonné XO_n sont fonction de la valeur du nombre de coordination n [5].

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

La synthèse des hexaferrites et des solutions solides a été réalisée à partir des carbonates d'alcalino-terreux, de Fe_2O_3 et de $Al(OH)_3$. Les mélanges intimement

Présenté par L. D'Or, le 18 mai 1967.

broyés dans un mortier d'agate ont été portés à l'air à une température de 1220° pendant 8 h environ.

La synthèse de $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ a été réalisée à partir de PbO et Fe_2O_3 à 800°.

Les échantillons ont été retirés du four à la température de traitement (trempe à l'air).

Pour la prise des spectres nous avons utilisé la technique des pastilles de KBr ; le domaine spectral exploré s'étend de 300 à 1000 cm^{-1} : de 300 à 420 au moyen d'un Perkin Elmer 112 équipé d'un prisme en CsBr , de 420 à 1000 au moyen d'un appareil Unicam SP 100 équipé de prismes en KBr (420-650 cm^{-1}) et NaCl (650-1000 cm^{-1}).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Spectre des hexaferrites $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$

Les spectres des 3 hexaferrites pour lesquels $\text{M} = \text{Sr}, \text{Ba}$ et Pb sont extrêmement semblables (fig. 1 et tableau 1), avec 3 domaines d'absorption intense vers 600, 450 et 330 cm^{-1} .

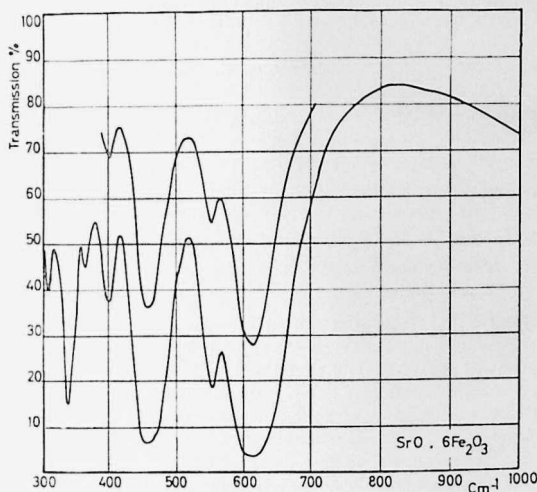


Fig. 1. — Spectre IR de l'hexaferrite $\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

On notera en particulier l'analogie pratiquement parfaite pour les composés de Sr et Ba : les fréquences du composé de Ba sont systématiquement plus basses, vraisemblablement par suite de l'augmentation des dimensions de la maille cristalline.

La même allure se retrouve pour les spectres de la solution solide $(\text{Ca}_{0,6}\text{Ba}_{0,4})\text{O} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ et du composé lacunaire $\text{BaO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$ qui, tous deux, ont conservé la structure $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ [3] [6].

TABLEAU I
Fréquences d'absorption IR (en cm^{-1}) des hexaferrites purs

$\text{SrO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$
621 FF	599 FF	592 FF
559	547	
	502	
455 FF	443 FF	444 FF
398	384	391
363	353	
337 F	335 F	
		318 F
305	306	

L'interprétation détaillée des spectres est impossible, la maille cristalline de ces composés étant trop complexe ; et même si l'on se limite à une interprétation d'ensemble des principaux domaines d'absorption, il subsiste encore une incertitude quant à l'attribution du domaine d'absorption correspondant aux fréquences les plus élevées ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$).

Si l'on considère en effet les données actuellement existantes sur les fréquences vibrationnelles des groupes FeO_4 et FeO_6 (tableau II), il paraît normal d'attribuer l'absorption située vers 600 cm^{-1} à une vibration des groupes FeO_4 , tandis que le domaine 450 cm^{-1} est attribué aux octaédres FeO_6 .

TABLEAU II
Domaines d'absorption (en cm^{-1}) des différents groupes coordonnés FeO_n

	Groupes tétraédriques FeO_4		Groupes octaédriques FeO_6	
<i>Isolés</i>	$\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	650-550	$\text{Y}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	400-300
	LiFe_2O_4	650-550	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$	400-300
			$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{Ge}_2\text{O}_{12}$	< 400
			$\text{Ca}_2\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$	450-300
<i>Condensés</i>	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$	700-550	CaFe_2O_4	500-400
			LiFeO_2	550-500
			$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	550
			ZnFe_2O_4	550

Il est possible que cette interprétation soit essentiellement correcte. Mais les remarques suivantes doivent être prises en considération :

1° L'absorption 600 cm^{-1} est plus intense que l'absorption 450 cm^{-1} , alors que la structure considérée ne contient que 2 groupes tétraédriques FeO_4 pour 9 groupes octaédriques FeO_6 .

2° Les groupes octaédriques FeO_6 sont du type « condensé » (c'est-à-dire que ces groupes sont unis par la mise en commun d'atomes d'oxygène).

Or, l'examen du tableau II montre que les groupes FeO_6 « condensés » absorbent presque toujours dans le domaine $500\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ c'est-à-dire à des fréquences sensiblement plus élevées que celles observées chez les composés du type $\text{MO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Aucune de ces remarques ne constitue en soi une objection capitale à l'interprétation proposée ; cependant, il est nécessaire d'en tenir compte en suggérant l'interprétation suivante : l'absorption intense observée vers 600 cm^{-1} serait d'origine complexe et correspondrait à la superposition, d'une part de la contribution des groupes FeO_4 , et d'autre part de l'absorption due à une partie des groupes FeO_6 , le restant des groupes FeO_6 étant responsable de l'absorption 450 cm^{-1} .

Il paraît actuellement impossible de décider entre ces 2 types d'interprétations.

2. Spectre des solutions solides $\text{BaO} \cdot (6 - x) \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{Al}_2\text{O}_3$

En principe, l'étude du spectre infra-rouge des solutions solides doit permettre d'obtenir des renseignements, au moins qualitatifs, sur la répartition du cation Al^{+++} sur les 2 principaux types de sites (tétraédriques et octaédriques) de la structure.

En effet, les domaines d'absorption infra-rouge des liaisons $\text{Al}-\text{O}$ varient en fonction de la coordination, tétraédrique ou octaédrique, de l'aluminium [5] [7].

Tétraèdres AlO_4	condensés	900-700 cm^{-1}
	isolés	800-650 cm^{-1}
Octaèdres AlO_6	condensés	680-500 cm^{-1}
	isolés	530-400 cm^{-1}

a) Solutions solides pour lesquelles $x < 2.5$.

Les spectres des solutions solides $\text{BaO} \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{BaO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (fig. 2) et $\text{BaO} \cdot 3,75\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,25\text{Al}_2\text{O}_3$ se différencient du spectre du composé pur par les particularités suivantes :

1° Un relèvement des fréquences d'absorption.

2° Un élargissement des bandes.

3° La disparition de certaines bandes faibles.

4° Des modifications dans les rapports d'intensité de certaines bandes.

5° L'absence de bandes nouvelles ; on notera tout particulièrement l'absence d'absorption dans le domaine $700\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (qui est caractéristique des tétraèdres AlO_4).

Ce dernier fait est de loin le plus important : il montre en effet l'absence de tétraèdres AlO_4 dans les solutions solides.

En d'autres termes, *l'aluminium est localisé préférentiellement sur les sites octaédriques.*

Les autres particularités des spectres sont fréquentes dans les solutions solides et s'interprètent de la manière suivante :

— le relèvement des fréquences est lié au moins en partie à la diminution des dimensions de la maille cristalline, le rayon ionique de $\text{Al}(0,50\text{ \AA})$ étant inférieur à celui du fer ($0,67\text{ \AA}$) ;

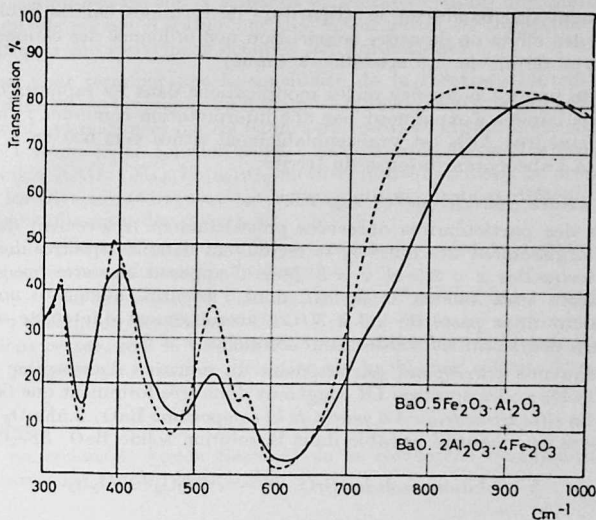


Fig. 2. — Spectre IR des solutions solides $\text{BaO} \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ pour $x = 1$ et 2.

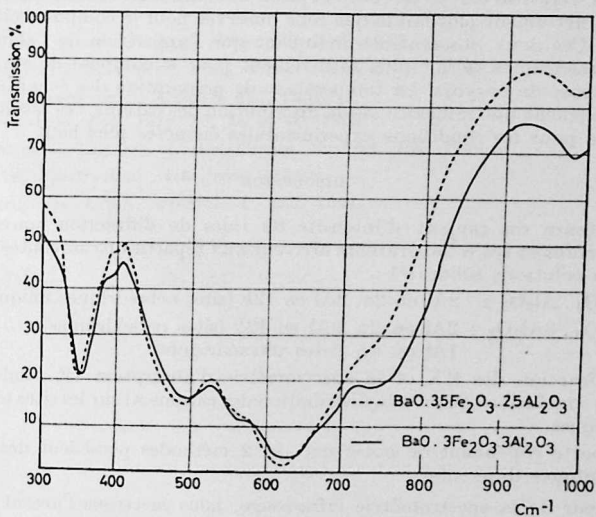


Fig. 3. — Spectre IR des solutions solides $\text{BaO} \cdot (6-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3$ pour $x = 2,5$ et 3.

- l'élargissement des bandes et la disparition de certaines bandes faibles correspondent à des effets de désordre (répartition non ordonnée des cations Al et Fe pour un type défini de site cristallographique).
- l'absence de bandes nouvelles et les modifications dans les rapports d'intensité de certaines bandes s'expliquent par une interprétation commune : l'absorption due aux octaèdres AlO_6 est vraisemblablement située vers 600 cm^{-1} , où elle se superpose à l'absorption intense du ferrite.

b) Solutions solides pour lesquelles $x \geq 2.5$.

Certaines des particularités observées précédemment (relèvement de certaines fréquences, élargissement des bandes) se retrouvent dans les spectres des solutions solides pour lesquelles $x = 2.5$ et $x = 3$. Mais il apparaît en outre une absorption nouvelle, centrée vers 740 cm^{-1} (fig. 3), dont l'intensité augmente notablement lorsque la valeur de x passe de 2.5 à 3. Cet accroissement d'intensité se poursuit dans le spectre des solutions solides pour lesquelles $x > 3$.

Cette fréquence correspond parfaitement au domaine d'absorption des tétraèdres AlO_4 « isolés » : les spectres IR suggèrent donc très fortement que l'aluminium apparaît sur les sites tétraédriques à partir de la composition $BaO \cdot 3,5Fe_2O_3 \cdot 2,5Al_2O_3$, et y est présent en quantité notable dans la solution solide $BaO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 3Al_2O_3$.

3. Solutions solides $SrO \cdot (6 - x)Fe_2O_3 \cdot xAl_2O_3$

Les modifications spectrales observées dans ce cas sont tout à fait similaires à celles que nous venons de décrire pour les composés de baryum. Cependant, le spectre de la solution solide correspondant à $x = 2.5$ ne montre pratiquement pas d'absorption vers 740 cm^{-1} ; cette absorption se manifeste clairement pour $x = 3$, mais elle est nettement plus faible que celle observée pour le composé correspondant de baryum. Ces deux observations indiquent que l'apparition de l'aluminium sur les sites tétraédriques se fait plus tardivement pour le composé de strontium que pour le composé de baryum. La température de préparation des échantillons ayant vraisemblablement une influence sur la distribution des cations, ces résultats ne sont valables que pour les conditions expérimentales énoncées plus haut.

DISCUSSION

Par mesure du rapport d'intensité de raies de diffraction convenablement choisies, Bertaut et ses collaborateurs arrivent aux répartitions suivantes des cations Al dans les solutions solides [2] :

$BaO \cdot 5Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3$: 2Al en $2a$, 2Al en $12k$ (sites octaédriques uniquement) ;

$BaO \cdot 3Fe_2O_3 \cdot 3Al_2O_3$: 2Al en $2a$, 9Al en $12k$ (sites octaédriques),

1Al en $4f_1$ (sites tétraédriques).

La diffraction des RX et la spectrométrie d'absorption IR conduisent donc aux mêmes conclusions quant à la distribution des cations Al sur les sites tétraédriques et octaédriques.

Il importe cependant de noter que ces 2 méthodes possèdent des possibilités et des avantages différents :

- En faveur de la spectrométrie infra-rouge, nous mettrons l'accent sur la simplicité et la rapidité : la présence ou l'absence d'aluminium sur les sites tétraédriques se déduit du simple examen du spectre.

— La diffraction des rayons X apparaît cependant comme une méthode plus fine en ce qu'elle permet d'établir une distinction entre les différents types de sites octaédriques successivement occupés par l'aluminium.

Notons pour terminer que la sensibilité de la méthode IR est extrêmement variable : dans les cas favorables où les bandes d'absorption dues au cation en solution solide ne sont pas masquées par les bandes du composé initial, il est souvent possible de déceler 1 atome % en solution solide : par exemple, le spectre infra-rouge d'une solution solide $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0.01}\text{Fe}_{0.99})_2\text{O}_3$ montre immédiatement la présence d'aluminium sur les sites tétraédriques [8], résultat qu'il serait bien difficile de mettre en évidence par diffraction des rayons X.

Par contre, les résultats obtenus par infra-rouge sont très décevants lorsqu'il y a superposition des domaines d'absorption.

Ce serait, par exemple, le cas des solutions solides $\text{BaO} \cdot 6(\text{Fe}, \text{Ga})_2\text{O}_3$, les domaines d'absorption des liaisons Ga—O et Fe—O étant approximativement les mêmes ; dans ce cas, seul le recours aux méthodes plus classiques (diffraction des rayons X par exemple) permet d'étudier les problèmes relatifs à la substitution isomorphe.

Remerciements.

Nous remercions le Fonds National de la Recherche Scientifique pour l'aide financière accordée à notre laboratoire.

RÉFÉRENCES

- [1] V. ADELSKÖLD, *Arkiv Kemi. Mineralogi Geologi* **12 A**, 29, 1938.
- [2] E. F. BERTAUT, A. DESCHAMPS, P. PAUTHENET et S. PICKART, *J. Phys. Rad.* **20**, 404, 1959.
- [3] L. G. VAN UITERT, *J. Appl. Phys.* **28**, 317, 1957.
- [4] A. H. MONES et E. BANKS, *Phys. Chem. Solids* **4**, 217, 1958.
- [5] P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **18**, 467, 1962.
Mémoires Acad. Roy. Belg. **35**, 4a et 4b, 1965.
- [6] Y. GOTO et T. TAKADA, *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 150, 1960.
- [7] P. TARTE, *Spectrochim. Acta*, sous presse.
- [8] P. TARTE, *Rev. Chim. Minérale* **1**, 425, 1964.