



**HAL**  
open science

# Détermination de structures cristallines et magnétiques par diffraction neutronique, application aux conducteurs anioniques et aux composés à dimensionnalité restreinte

Jean-Louis Soubeyroux

► **To cite this version:**

Jean-Louis Soubeyroux. Détermination de structures cristallines et magnétiques par diffraction neutronique, application aux conducteurs anioniques et aux composés à dimensionnalité restreinte. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1981. Français. NNT : 1981BOR10598 . tel-00200432

**HAL Id: tel-00200432**

**<https://theses.hal.science/tel-00200432>**

Submitted on 20 Dec 2007

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

N° d'ordre : 688

# THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR D'ETAT ÈS SCIENCES

PAR

Jean - Louis SOUBEYROUX

**Détermination de structures cristallines  
et magnétiques par diffraction neutronique,  
application aux conducteurs anioniques et  
aux composés à dimensionalité restreinte.**

Soutenue le 27 mai 1981 devant la Commission d'Examen :

M. P. HAGENMULLER  
M. E.F. BERTAUT  
M. J. JOFFRIN  
M. G. LE FLEM  
M. J. ETOURNEAU  
M. J.M. REAU  
M. B.E.F. FENDER

Président

Examineurs

Invité



*à Françoise,*

*et ses filles, Gaëlle et Claire*





M. le Professeur P. HAGENMULLER, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, m'a accueilli au Laboratoire; il a bien voulu présider ce jury de thèse. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Ce travail a été dirigé par M. G. LE FLEM, Maître de Recherches au CNRS. Je le remercie de ses conseils et de la confiance qu'il m'a toujours témoignée.

Je remercie également la Direction de l'Institut Laue-Langevin de Grenoble pour la bourse de thèse qui m'a été accordée et qui m'a permis de réaliser cette étude. M. J. JOFFRIN, Directeur-adjoint Français de l'ILL et M. B.E.F. FENDER, Directeur-adjoint Britannique, ont bien voulu s'intéresser à ce travail et le juger. Qu'il me soit permis de leur adresser mes plus vifs remerciements.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait M. le Professeur E.F. BERTAUT, Membre de l'Institut et Directeur du Laboratoire des Rayons-X de Grenoble pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury.

M. J. ETourneau, Professeur à l'Université de Bordeaux I, et M. J.M. REAU, Maître de Recherches au CNRS, ont bien voulu encourager ce travail et le juger. Leur collaboration ainsi que celle de MM. A. TRESSAUD, J. DARRIET, J.M. DANCE, C. DELMAS et G. DEMAZEAU, m'a permis d'aborder des domaines très variés de la Chimie du Solide.

*Je ne puis exprimer ici toute la reconnaissance que je dois à M. Daniel FRUCHART. Il m'a initié à la diffraction neutronique et m'a toujours fait bénéficier de son expérience et de ses très judicieux conseils.*

*Enfin, que tous les chercheurs, ingénieurs et techniciens, qui m'ont aidé jour après jour par leur enthousiasme, leur efficacité et surtout leur amitié, soient assurés de ma reconnaissance.*

**DETERMINATION DE STRUCTURES CRISTALLINES  
ET MAGNETIQUES PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUES.**

**APPLICATION AUX CONDUCTEURS ANIONIQUES ET  
AUX COMPOSES A DIMENSIONALITE RESTREINTE.**

S O M M A I R E

	pages
<u>INTRODUCTION</u>	1
 <u>PREMIERE PARTIE :</u>	
<u>CONDUCTEURS ANIONIQUES</u>	5
$\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+2x}$	7
(Article : J. of Solid State Chemistry, <u>32</u> , 279 (1980)).	
$\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$	16
(Article : Solid State Ionics, en cours d'édition).	
$\text{A}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ (A = K, Rb)	29
(Article : Solid State Ionics, en cours d'édition).	
 <u>DEUXIEME PARTIE :</u>	
<u>COMPOSES A DIMENSIONALITE RESTREINTE</u>	41
 <u>1. Composés monodimensionnels</u>	
$\text{K}_2\text{FeF}_5$	43
(Article : Solid State Communications, <u>29</u> , 383 (1979)).	
$\text{Rb}_2\text{FeF}_5$	48
(Article : Solid State Communications, <u>37</u> , 479 (1981)).	
$\text{A}_2\text{FeF}_5$ (A = K, Rb, Cs)	54
(Article : J. of Magnetism and Magnetic Materials, <u>15-18</u> , 534 (1980)).	
 <u>2. Composés bidimensionnels</u>	
<u>2.1 - Type structural <math>\text{K}_2\text{NiF}_4</math></u>	
$\text{Sr}_2\text{MnO}_4^\beta$	59
(Article : J. of Solid State Chemistry, en cours d'édition).	
$\text{SrLaFeO}_4$	72
(Article : J. of Solid State Chemistry, <u>31</u> , 313 (1980)).	

	pages
<u>SrLaCoO<sub>4</sub></u>	80
(Article : Nouveau Journal de Chimie, <u>3</u> , 171 (1979)).	
<u>Sr<sub>1.50</sub>La<sub>0.50</sub>MnO<sub>4</sub></u>	84
(Article : Material Research Bulletin, en cours d'édition).	
2.2 - <u>Type structural NaFeO<sub>2</sub> α</u>	90
<u>ACrO<sub>2</sub></u> (A = Li, Na, K)	92
(Article : J. of Magnetism and Magnetic Materials, <u>14</u> , 159 (1979)).	
<u>LiCrO<sub>2</sub></u>	96
(Article : Physica Status Solidi, en cours d'édition).	
 <u>TROISIEME PARTIE :</u>	
<u>COMPOSES TRIDIMENSIONNELS</u>	115
<u>EuB<sub>6-x</sub>C<sub>x</sub></u>	116
(Article : Solid State Communications, <u>37</u> , 133 (1981)).	
<u>PdF<sub>2</sub> haute pression</u>	121
(Article : Material Research Bulletin, <u>16</u> , 207 (1981)).	
 <u>RESUME ET CONCLUSION</u>	 129
 <u>ANNEXES</u>	
I. Tableaux des paramètres utilisés en diffraction neutronique.	132
II. Intensité mesurée lors d'une expérience de diffraction neutronique sur poudre.	138
III. Description du diffractomètre DLB.	147
IV. Schéma de traitement d'un diffractogramme.	152
 <u>REFERENCES DES ANNEXES.</u>	 155

# **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

L'apport de la spectrométrie neutronique à la compréhension des propriétés physiques des solides est essentiel pour toutes les questions relatives à la structure ou à la dynamique des matériaux.

Les problèmes traités ces dernières années au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS et auxquels nous avons collaboré se rattachaient tous à l'aspect structural des solides et nécessitaient par conséquent un large emploi des techniques de diffraction.

Ils ont été choisis en fonction des avantages que l'on pouvait tirer de l'utilisation de la diffraction des neutrons par rapport à la diffraction des rayons-X, avantages qui découlent des propriétés des neutrons eux-mêmes et qu'il convient de rappeler brièvement ici.

Au contraire d'un photon X, un neutron possède une masse et comporte un moment magnétique. La diffusion élastique des neutrons thermiques arrivant sur un cristal entraîne deux processus d'amplitude et d'énergie à peu près comparables :

- 1) l'interaction entre le neutron et le noyau atomique (diffraction nucléaire).
- 2) l'interaction entre le moment magnétique du neutron et le moment magnétique dû aux électrons du cristal étudié (diffraction magnétique).

### 1) Diffraction nucléaire

Tandis que l'amplitude de la diffusion des rayons-X croît proportionnellement au nombre atomique  $Z$ , la loi de diffusion des neutrons par les noyaux en fonction de leur masse est beaucoup plus



aléatoire (fig. 1) (1). Elle dépend de deux facteurs :

- (i) la diffusion potentielle qui croît avec la racine cubique de la masse du noyau
- (ii) la diffusion résonnante liée au fait que les neutrons peuvent être capturés et réémis par les noyaux excités. Ce dernier facteur varie de façon totalement aléatoire au sein du tableau périodique de telle sorte que deux atomes voisins du tableau peuvent avoir des amplitudes de diffusion nucléaire totalement différentes. Cette amplitude est décrite par la longueur de diffusion cohérente  $\bar{b}$  (exprimée en  $10^{-12}$  cm). Si  $\theta$  est l'angle de Bragg et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident,  $\bar{b}$  est constant quel que soit  $Q = \frac{\sin \theta}{\lambda}$  (fig. 2).

Toutes ces propriétés ont sur le plan de la détermination des structures des conséquences importantes :

- $\alpha$ ) Il est très souvent possible de placer de manière précise les éléments légers en présence d'éléments lourds.
- $\beta$ ) On peut différencier les éléments de nombres atomiques voisins et même dans certains cas les isotopes d'un même élément.
- $\gamma$ ) Il est également possible d'étudier les structures de composés comportant des atomes tels que le plomb ou le mercure qui absorbent fortement les rayons-X.

## 2) Diffraction magnétique

L'amplitude de l'interaction entre les moments magnétiques des neutrons et des électrons est proportionnelle au facteur de forme magnétique qui décrit la distribution spatiale des électrons non appariés de l'atome ou de l'ion considéré, mais qui dépend alors de  $Q$ . Dans les composés magnétiquement ordonnés, à l'aide d'un formalisme identique à celui de la radiocristallographie, il est possible de calculer l'orientation

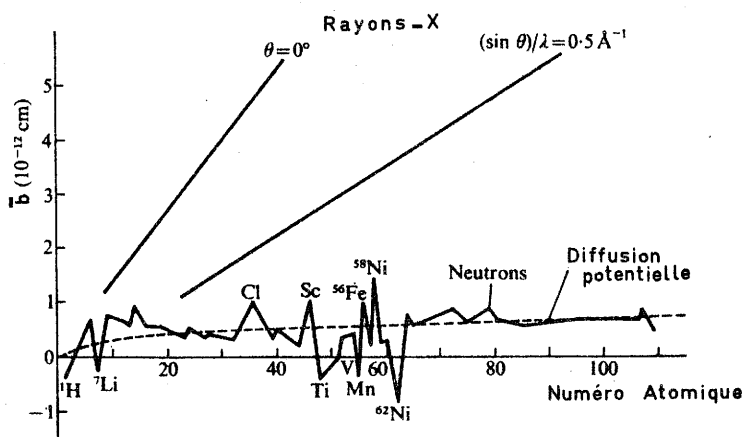


Figure 1 : Variation irrégulière de l'amplitude de diffraction neutronique avec le numéro atomique (1).

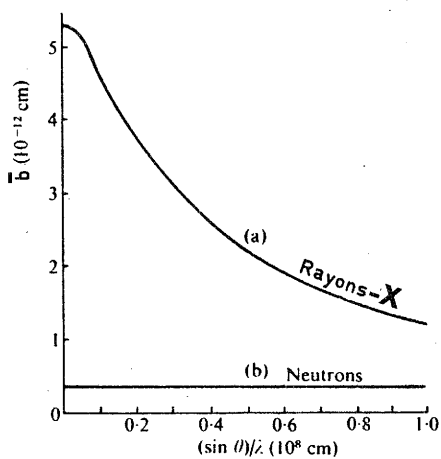


Figure 2 : Amplitudes de diffraction du potassium aux rayons-X et aux neutrons (1).

(1) G.E. BACON : "The scattering of neutrons by atoms" 3ème édition, Clarendon Press, 1975.

relative et la valeur des moments magnétiques portés par les atomes ou les ions magnétiques, donc de déterminer les structures magnétiques.

La première partie de ce mémoire est consacrée à la détermination de la position des atomes de fluor dans quelques fluorures non-stoechiométriques comportant des cations lourds tels que plomb, bismuth ou thorium. Nous avons ainsi pu préciser les mécanismes de conduction du fluor.

La deuxième partie est relative à l'étude des structures magnétiques de composés à dimensionalité restreinte, c'est-à-dire dans lesquels les interactions magnétiques privilégiées ont lieu principalement dans une ou deux directions de l'espace.

Enfin nous nous sommes intéressés à deux problèmes particuliers : d'une part à l'évolution des structures magnétiques en fonction de la composition pour les phases  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  ( $0 < x < 0.23$ ), d'autre part à la détermination des structures nucléaires et magnétiques de la variété haute pression de  $\text{PdF}_2$ .

**PREMIERE PARTIE**

**CONDUTEURS ANIONIQUES**

PREMIERE PARTIE

=====

CONDUCTEURS ANIONIQUES

La diffraction neutronique est un outil de choix pour l'étude des conducteurs ioniques. L'ion diffuseur est souvent un atome léger et nous avons signalé précédemment la possibilité de le localiser avec la même précision que les atomes lourds et la majeure partie de ce chapitre a été consacrée à cet aspect structural du problème. Cependant nous rappellerons ici que la diffusion inélastique des neutrons est aussi une manière très importante d'aborder l'étude des conducteurs ioniques. Elle donne en effet accès aux grandeurs mesurant la dynamique de ces systèmes (phonons, coefficients de diffusion, temps de saut, etc...).

Les matériaux que nous avons utilisés sont des fluorures de structure fluorine ou dérivée. Les défauts sont introduits par remplacement au sein de solutions solides d'un cation divalent par un cation de charge différente. Cette substitution entraîne la formation de lacunes dans le réseau fluoré cubique et l'introduction d'ions fluor dans les sites interstitiels de la structure fluorine. L'étude des intensités des pics de Bragg permet de calculer la position et les taux d'occupation des divers sites fluorés. Ces données sont ensuite corrélées aux résultats obtenus par mesure de la conductivité ionique et par résonance magnétique nucléaire.

Le premier système étudié est la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  pour laquelle la substitution d'un cation divalent par un cation trivalent entraîne le déplacement d'un certain nombre de fluors d'une position normale vers une position interstitielle.

Le second système décrit est la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$ . Il montre l'influence de la charge du cation substituant (tétravalent) sur le nombre des sites occupés.

Les autres systèmes considérés dans ce mémoire,  $\text{K}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$  et  $\text{Rb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ , illustrent l'influence de la nature du réseau cationique sur le type de fluor interstitiel impliqué dans la substitution.

Le composé  $\text{Rb}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.10}$  a par ailleurs fait l'objet d'une étude par diffusion inélastique des neutrons. Nous expliquerons pourquoi dans le cas des fluorures cette étude n'a pas donné de résultats quantitatifs mais a permis néanmoins de prévoir que la mobilité des fluors dans ces composés était très importante.

## Etude par diffraction de neutrons de la solution solide $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ : Correlations entre structure et conductivité ionique

CLAUDE LUCAT, JOSIK PORTIER, JEAN-MAURICE REAU, ET PAUL HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex, France*

ET JEAN-LOUIS SOUBEYROUX

*Institut Laue-Langevin, 156 X, Centre de Tri, 38402 Grenoble, Cedex, France*

Received January 24, 1979; in revised form July 3, 1979

Bragg neutron diffraction studies have been carried out on the fluorite-type solid solutions  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ). The distribution of fluorine atoms between normal and interstitial sites as a function of the substitution rate is determined. Electrical and structural data are correlated. These results are compared with those obtained from the  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  solution.

L'étude de la conductivité anionique des fluorures de type  $CaF_2$  ou dérivé a permis de montrer que la présence simultanée de lacunes anioniques et de cations de forte polarisabilité entraînait des conductivités particulièrement élevées (1, 2). Ainsi des matériaux de hautes performances ont-ils été mis en évidence au sein des systèmes  $PbF_2$ - $SnF_2$  (3),  $PbF_2$ - $BiF_3$  (4),  $PbF_2$ - $ThF_4$  (5) et  $MF$ - $BiF_3$  ( $M = K, Rb, Tl$ ) (6).

Le système  $PbF_2$ - $BiF_3$  comporte un vaste domaine de solutions solides de structure dérivée de la fluorine de composition  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0.50$ ). La Fig. 1 donne quelques isothermes de la variation de la conductivité  $\sigma$  en fonction du taux de substitution  $x$ . Un maximum de conductivité est mis en évidence pour  $x \approx 0,25$ .

Une étude par diffraction de neutrons de Cheetham *et al.* (7, 8) sur des solutions solides homologues  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,38$ ) avait permis de déterminer avec pré-

cision la répartition des atomes de fluor entre positions normales et positions interstitielles décelées dans deux directions de l'espace du réseau fluorine. Le taux maximal de lacunes en site normal était atteint pour  $x = 0,25$ . Ce résultat a pu être rapproché du maximum de conductivité et du minimum d'énergie d'activation observés pour cette composition (9). Il nous a donc semblé intéressant d'étudier par diffraction de neutrons les phases  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  dont les performances sont très supérieures à celles de  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ , mais qui comportent également un maximum de conductivité pour cette valeur de  $x$ , afin d'établir des corrélations entre propriétés électriques et structurales.

### 1. Travaux antérieurs relatifs à $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$

Dans le réseau  $CaF_2$  les atomes de calcium n'occupent que la moitié des sites de coordination 8 d'un réseau cubique simple de

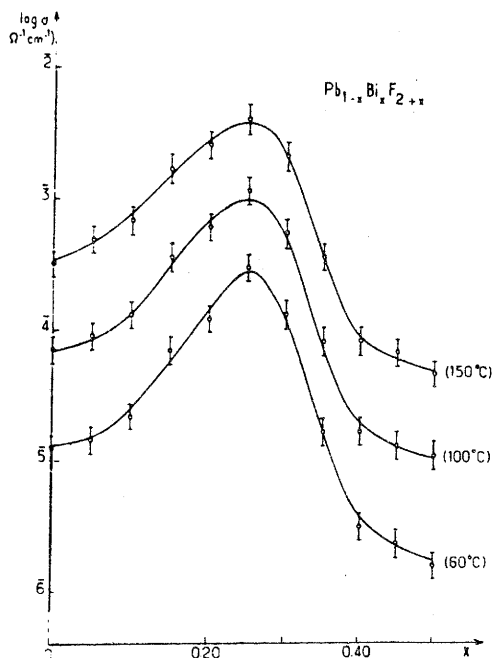


FIG. 1. Isothermes de variation à diverses températures de la conductivité en fonction de  $x$  pour la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  ( $0 < x \leq 0,50$ ).

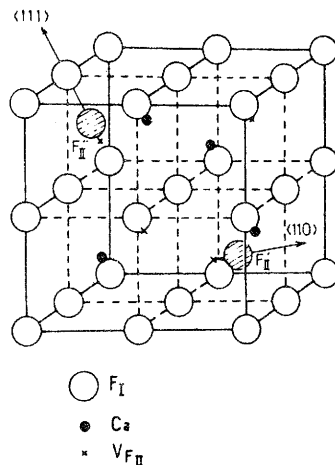
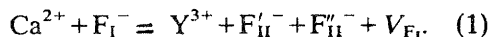


FIG. 2. La structure fluorine et les positions interstitielles  $F'_{II}$  et  $F''_{II}$ .

$n_{F_I}$  représente le nombre de lacunes  $V_{F_I}$  du sous-réseau anionique de type  $CaF_2$ . Les lignes discontinues tracées sur la Fig. 3 indiquent les valeurs calculées à partir du modèle de substitution théorique:



fluor. Par diffraction de neutrons sur poudre et sur monocristal Cheetham *et al.* (7, 8) ont fait apparaître une grande analogie structurale entre les solutions solides  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  et  $UO_{2+x}$  (10). La distribution des ions  $Ca^{2+}$  et  $Y^{3+}$  dans les sites cationiques est statistique. Les ions  $F^-$  supplémentaires résultant du remplacement de  $Ca^{2+}$  par  $Y^{3+}$  au sein de  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  se placent en position interstitielle. En fait deux sites interstitiels distincts sont mis en évidence:  $F'_{II}$  déplacé dans la direction  $\langle 110 \rangle$  à partir de la position  $V_{F_{II}}(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  vacante dans  $CaF_2$ ,  $F''_{II}$  déplacé dans la direction  $\langle 111 \rangle$  (Fig. 2). De plus les positions anioniques normales  $F_I$  sont partiellement inoccupées dans la solution solide.

La répartition des fluors dans les sites normaux  $F_I$  et interstitiels  $F'_{II}$  et  $F''_{II}$  en fonction de  $x$  est donnée à la Fig. 3. Notons que le complément à 2 du nombre de fluors

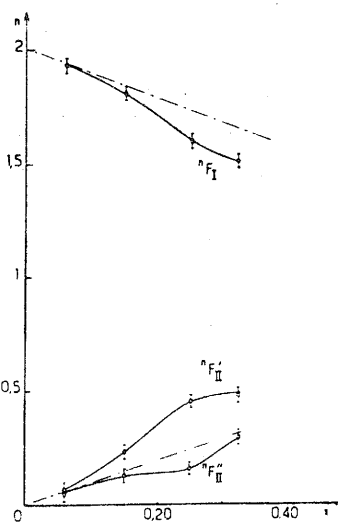


FIG. 3. Répartition des atomes de fluor dans les sites  $F_I$ ,  $F'_{II}$  et  $F''_{II}$  en fonction de  $x$  dans les solutions solides  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  selon Cheetham *et al.* (8).



DIFFRACTION DE NEUTRONS DE  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$

Selon ce modèle le remplacement du calcium par l'yttrium entraînerait l'introduction de deux fluors interstitiels avec libération d'une lacune  $V_{F_i}$ .

Un tel modèle semble effectivement confirmé pour les faibles concentrations en  $YF_3$ , mais pour  $x \geq 0,06$  les courbes expérimentales s'écartent sensiblement des droites hypothétiques (Fig. 3). Pour  $0,06 < x < 0,25$ , l'augmentation simultanée du nombre de lacunes  $V_{F_i}$  et du nombre des fluors  $n_{F_{ii}}$  est très importante, celle des fluors  $n_{F_{ii}}$  est nettement plus faible. Pour  $0,25 < x < 0,38$  en revanche, le nombre de lacunes et celui des atomes  $n_{F_{ii}}$  restent pratiquement constants, alors que celui des fluors  $n_{F_{ii}}$  croît sensiblement.

Un taux maximal de lacunes en site  $F_i$  est ainsi atteint approximativement pour la composition  $Ca_{0,75}Y_{0,25}F_{2,25}$  (8). C'est pour cette même composition que  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  comporte un maximum de conductivité lié à un minimum d'énergie d'activation (9).

**2. Etude par diffraction de neutrons de la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$**

Cette étude était destinée à affiner les positions atomiques des fluors au sein de la maille cristalline et à déterminer leur répartition entre les sites normaux et interstitiels en fonction du taux de substitution. Nous avons appliqué la méthode d'affinement utilisée par Cheetham *et al.* qui distinguent les positions interstitielles  $F'_{ii}$  et  $F''_{ii}$  (7, 8).

Les divers échantillons étudiés ont été préparés par synthèse directe à partir des fluorures  $PbF_2\beta$  et  $BiF_3$  en tubes scellés d'or. La réaction est totale après 15 heures de chauffe à  $500^\circ C$ .

Les échantillons obtenus sous forme de poudre sont introduits dans des tubes de vanadium. Les diffractogrammes ont été enregistrés à la température ambiante en utilisant une longueur d'onde incidente de  $1,22 \text{ \AA}$  à l'aide du goniomètre D2 de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble.

Les données expérimentales ont été analysées en utilisant un programme d'affinement du profil des raies de diffraction du type Rietveld (11). Les longueurs de Fermi utilisées étaient les suivantes:  $\bar{b}_{Pb} = 0,94 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $\bar{b}_{Bi} = 0,86 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $\bar{b}_F = 0,56 \times 10^{-12} \text{ cm}$  (12). Les calculs ont été effectués sur la base des positions atomiques du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$ , les divers atomes occupant les positions particulières suivantes:

	x	y	z
Pb, Bi	0	0	0
$F_i$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
$F'_{ii}$	u	u	$\frac{1}{2}$
$F''_{ii}$	v	v	v

Le programme d'affinement structural comportait un certain nombre de paramètres: le facteur d'échelle, le décalage d'origine, les termes  $U$ ,  $V$  et  $W$  relatifs à la fonction de résolution de l'appareil, les facteurs de température des atomes, le paramètre  $a$  de la maille cristalline, les coordonnées  $u$  et  $v$  des fluors interstitiels ainsi que les taux d'occupation des divers sites occupés. Une contrainte a été appliquée aux taux d'occupation des sites des fluors, de sorte que soit toujours vérifiée la relation suivante:

$$n_{F_i} + n_{F_{ii}} + n_{F'_{ii}} = 2 + x. \quad (2)$$

$n_{F_i}$ ,  $n_{F_{ii}}$  et  $n_{F'_{ii}}$  étant le nombre respectif de fluors  $F_i$ ,  $F'_{ii}$  et  $F''_{ii}$ .

Un seul facteur de température isotrope a été utilisé pour tous les fluors ( $B_F$ ) dans les programmes initiaux d'affinement comme précédemment pour  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  (8). Des facteurs de température différents ont été attribués ensuite aux fluors normaux et interstitiels dans les programmes de calcul plus élaborés.

Les diffractogrammes obtenus pour diverses compositions des solutions solides  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  sont représentés à la Fig. 4. Les intensités observées pour ces compositions sont données au Tableau I. Aucune

LUCAT ET AL.

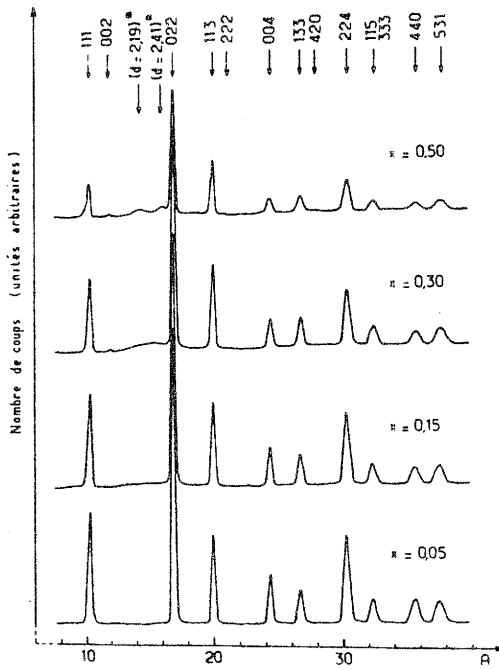


FIG. 4. Diffractogrammes neutroniques pour diverses compositions de la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  (\*: raies de surstructure).

correction de fond continu n'a été effectuée pour diminuer l'effet de diffraction diffuse due aux fluors. Cet effet se manifeste sur les diffractogrammes, par l'apparition d'une

bosse au pied de la raie 022, son intensité croît lorsque  $x$  augmente. Pour la composition limite  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$  se substituent à la bosse des raies de surstructure qui peuvent s'indexer dans le système quadratique avec les paramètres  $a' \approx 2a$  et  $c' \approx a$ ,  $a$  étant le paramètre de la maille fluorine. Alors que pour  $x < 0,50$  il n'y a pas d'ordre à grande distance,  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$  serait donc ordonnée. Nous discuterons plus loin de la nature de cet ordre.

Les valeurs des différents paramètres calculés après affinement sont reportées avec leur déviation standard aux Tableaux II et III pour les diverses compositions. Les valeurs du Tableau II supposent que les facteurs  $B$  sont les mêmes pour tous les atomes de fluor, alors que celles du Tableau III recourent à des valeurs de  $B$  différentes selon que les fluors sont en position normale ou interstitielle. Cette seconde hypothèse qui traduit l'environnement stérique différent des fluors  $F_I$  et  $F_{II}$  ou  $F_{II}'$  conduit à un facteur de véracité plus faible. Les facteurs d'agitation thermique élevés traduisent une certaine incertitude des résultats.

La répartition des fluors dans les sites normaux et interstitiels des solutions solides  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  est donnée à la Fig. 5 en fonction de la composition. A titre indicatif

TABLEAU I  
LES INTENSITÉS OBSERVÉES POUR DIVERSES COMPOSITIONS DES SOLUTIONS SOLIDES  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$

$h k l$	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,15$	$x = 0,25$	$x = 0,30$	$x = 0,40$	$x = 0,50$
1 1 1	64345	60242	71662	51219	36201	30856	40352
2 0 0	0	9	0	127	762	1479	1010
2 2 0	165812	158434	193702	151184	104485	99543	131538
3 1 1	54699	54484	70195	61642	44154	45326	65407
2 2 2	10	267	0	58	0	0	0
4 0 0	35916	32950	38294	26727	17645	16147	26795
3 3 1	28338	27656	34359	27581	20019	18555	27665
4 2 0	184	259	358	40	262	255	810
4 2 2	91110	84405	98340	69492	48572	45739	62538
3 3 3	6407	6575	6799	4855	2974	2621	2308
5 1 1	19805	20122	23386	19011	13454	12587	15846
4 4 0	31164	28587	31210	21347	15018	14548	15767
5 3 1	29536	29483	35406	27987	19897	20009	25187
4 4 2	0	0	72	852	1198	404	1115

DIFFRACTION DE NEUTRONS DE  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$

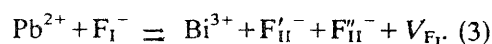
TABLEAU II

VALEUR DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DANS LE CAS OÙ LES ATOMES DE FLUOR ONT LE MÊME FACTEUR  $B$

$x$	0,05	0,10	0,15	0,25	0,30	0,40	0,50
$n_{F_I}$	1,84 ±0,05	1,77 ±0,03	1,70 ±0,02	1,60 ±0,02	1,60 ±0,02	1,50 ±0,02	1,48 ±0,02
$n_{F_{II}}$	0,16 ±0,09	0,24 ±0,04	0,37 ±0,04	0,57 ±0,02	0,63 ±0,02	0,81 ±0,02	0,94 ±0,02
$n_{F'_{II}}$	0,05 ±0,10	0,09 ±0,05	0,08 ±0,04	0,08 ±0,02	0,07 ±0,02	0,09 ±0,02	0,08 ±0,02
$u$	0,35 ±0,06	0,396 ±0,011	0,391 ±0,007	0,385 ±0,004	0,384 ±0,003	0,381 ±0,003	0,377 ±0,002
$v$	0,43 ±0,05	0,352 ±0,023	0,37 ±0,02	0,360 ±0,014	0,358 ±0,022	0,356 ±0,005	0,362 ±0,017
$B(Pb, Bi)(\text{Å}^2)$	0,90	1,02 ±0,20	1,25 ±0,20	1,61 ±0,08	1,56 ±0,12	2,00 ±0,14	2,06 ±0,11
$B(F)(\text{Å}^2)$	1,40	1,50 ±0,45	1,62 ±0,50	2,33 ±0,17	2,33 ±0,25	2,23 ±0,34	2,26 ±0,19
$a(\text{Å})$	5,939 ±0,002	5,932 ±0,002	5,926 ±0,002	5,919 ±0,002	5,913 ±0,002	5,905 ±0,002	5,894 ±0,002
$R(\%)$	2,2	2,6	2,8	3,3	3,3	5,1	7,2

nous avons reporté sur cette figure la répartition des fluors dans les solutions solides  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  selon Cheetham *et al.* (8) et tracé les lignes discontinues indiquant les valeurs correspondant au modèle de substi-

tution théorique:



Pour  $x < 0,25$  l'augmentation simultanée du nombre de lacunes  $V_{F_I}$  et du nombre de

TABLEAU III

VALEUR DES DIFFÉRENTS PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DANS LE CAS OÙ LES ATOMES DE FLUOR EN POSITION NORMALE ET INTERSTITIELLE ONT DES FACTEURS  $B$  DIFFÉRENTS

$x$	0,05	0,10	0,15	0,25	0,30	0,40	0,50
$n_{F_I}$	1,84 ±0,05	1,75 ±0,05	1,71 ±0,04	1,66 ±0,04	1,64 ±0,02	1,52 ±0,02	1,52 ±0,02
$n_{F_{II}}$	0,16 ±0,04	0,26 ±0,04	0,36 ±0,04	0,50 ±0,04	0,54 ±0,02	0,73 ±0,02	0,93 ±0,02
$n_{F'_{II}}$	0,05 ±0,04	0,09 ±0,04	0,08 ±0,04	0,09 ±0,04	0,12 ±0,02	0,15 ±0,02	0,05 ±0,02
$u$	0,395 ±0,014	0,397 ±0,011	0,386 ±0,005	0,384 ±0,003	0,383 ±0,002	0,382 ±0,002	0,377 ±0,002
$v$	0,388 ±0,021	0,350 ±0,030	0,345 ±0,020	0,360 ±0,008	0,368 ±0,008	0,354 ±0,002	0,362 ±0,002
$B(Pb, Bi)(\text{Å}^2)$	0,95 ±0,20	1,04 ±0,10	1,28 ±0,10	1,39 ±0,04	1,41 ±0,07	1,73 ±0,08	1,74 ±0,11
$B(F_I)(\text{Å}^2)$	1,33 ±0,40	1,42 ±0,17	1,58 ±0,10	2,47 ±0,07	2,47 ±0,12	2,03 ±0,13	2,09 ±0,18
$B(F'_{II}, F'_{II})(\text{Å}^2)$	1,63 ±0,80	2,11 ±0,80	0,88 ±0,80	1,60 ±0,50	0,55 ±0,50	0,42 ±0,40	1,48 ±0,70
$F'_{II}-F'_{II}(\text{Å})$	2,436 ±0,006	2,466 ±0,006	2,279 ±0,004	2,243 ±0,004	2,224 ±0,004	2,205 ±0,003	2,117 ±0,003
$R(\%)$	1,67	1,75	1,80	2,70	2,50	3,11	4,95

LUCAT ET AL.

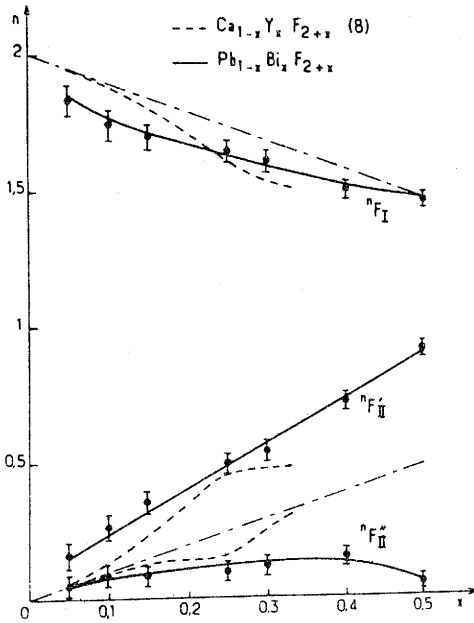


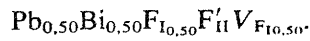
FIG. 5. Répartition des fluors dans les sites normaux et interstitiels pour les solutions solides  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  et  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ .

fluors  $n_{F_{II}}$  dans  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  est très importante, en revanche  $n_{F_{II}}$  ne croît que faiblement.

Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ . A la différence de la solution solide calcium-yttrium, la solution solide plomb-bismuth comporte une croissance initialement très rapide du nombre de  $V_{F_I}$  et de  $n_{F_{II}}$  suivie d'une augmentation moins sensible cependant—surtout pour  $V_{F_I}$ —pour des taux de substitution plus importants. Pour  $x < 0,25$  les courbes expérimentales relatives à  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  s'écartent davantage des droites hypothétiques qui représentent le modèle de substitution (3). Ce modèle, qui était relativement satisfaisant aux faibles concentrations en  $YF_3$  des solutions solides  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ , ne semble donc nullement confirmé pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ .

Pour  $x > 0,25$ , à la différence de  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  qui comporte un nombre de lacunes  $V_{F_I}$  et de fluors  $n_{F_{II}}$  pratiquement

constant, mais un nombre de fluors  $n_{F_{II}}$  en augmentation sensible,  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  est caractérisé par une croissance moins importante que précédemment du nombre de lacunes  $V_{F_I}$  et un fort accroissement de  $n_{F_{II}}$ ; on constate en revanche une diminution progressive de  $n_{F_{II}}$ . La composition limite  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$  ne comporte pratiquement plus de fluors  $F'_{II}$ , elle peut se formuler:



Les distances interatomiques  $F'_{II}-F'_{II}$  obtenues sont reportées au Tableau III. Elles sont très courtes, mais elles diminuent encore au fur et à mesure que  $x$  augmente. Il est raisonnable d'envisager, comme dans  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  (8), la formation de paires  $F'_{II}-F'_{II}$  au voisinage de lacunes anioniques normales, du moins lorsque  $x$  est suffisamment grand. On peut supposer pour  $x \approx 0,50$  l'apparition de chaînes de lacunes anioniques parallèlement à un axe, l'axe  $c$  par exemple. Un arrangement possible des fluors  $F'_{II}$  et des lacunes anioniques est représenté à la Fig. 6. Il met en évidence un ordre fluor-lacune selon les deux axes  $a$  et  $b$  et pourrait rendre compte du doublement de

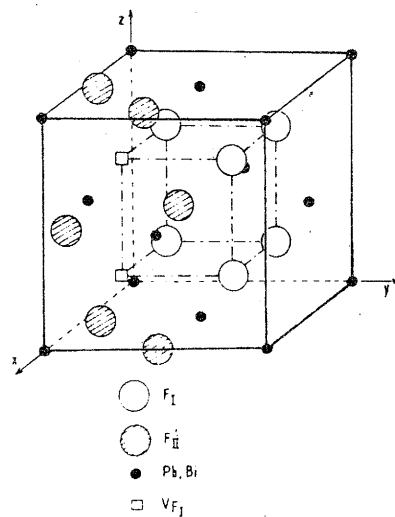


FIG. 6. Structure correspondant à la composition limite  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ .

DIFFRACTION DE NEUTRONS DE  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$

paramètre de la maille fluorine dans ces deux directions. Cet ordre pourrait ainsi expliquer la présence des raies de surstructure observées pour cette composition. Cependant la possibilité d'un ordre plomb-bismuth n'est pas à écarter. Il n'est d'ailleurs pas incompatible avec les défauts étendus que nous proposons. Le nombre d'informations cristallographiques était malheureusement trop réduit pour nous permettre de déterminer le groupe d'espace relatif à la structure particulière de  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ .

3. Correlations entre les propriétés électriques et structurales—Comparaison avec le système  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$

La similitude de variation de la conductivité en fonction du taux de substitution pour les solutions solides  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  et  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  ne peut s'expliquer par la variation du taux relatif de lacunes  $V_{F_I}/x$  en fonction de  $x$  (Fig. 7). En effet pour les compositions étudiées  $V_{F_I}/x$  augmente avec  $x$  croissant pour  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ , puis reste pratiquement constant au-delà de  $x = 0,25$ . En revanche il décroît pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  pour devenir sensiblement constant pour  $x > 0,25$ .

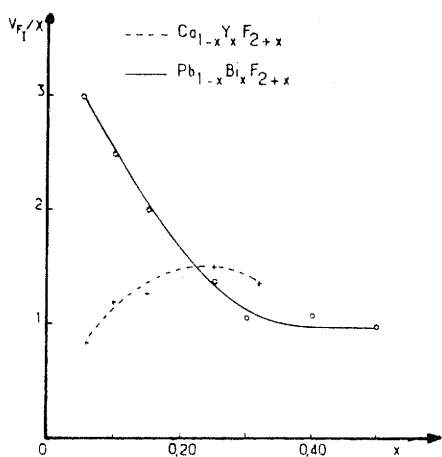


FIG. 7. Variation du taux relatif de lacunes avec  $x$  pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  et  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ .

Nous avons regroupé à la Fig. 8 l'évolution avec le taux de substitution du nombre de lacunes  $V_{F_I}$  et de fluors interstitiels  $n_{F_{II}} = n_{F_{II}'} + n_{F_{II}''}$ , ainsi que la variation d'énergie d'activation et quelques isothermes de conductivité pour les deux solutions solides  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  et  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ . Nous envisagerons successivement deux domaines de composition:  $x < 0,25$  et  $x > 0,25$ . Nous exclurons en fait de notre discussion le domaine correspondant à  $x < 0,05$  pour lequel nous n'avons pas effectué d'étude par diffraction de neutrons. Pour ce domaine de composition, la détermination du taux d'occupation des sites interstitiels et normaux est en effet très imprécise tant sur monocristal que sur poudre (8).

(a) Domaine où  $x < 0,25$

L'augmentation du nombre de lacunes dans la solution solide calcium-yttrium

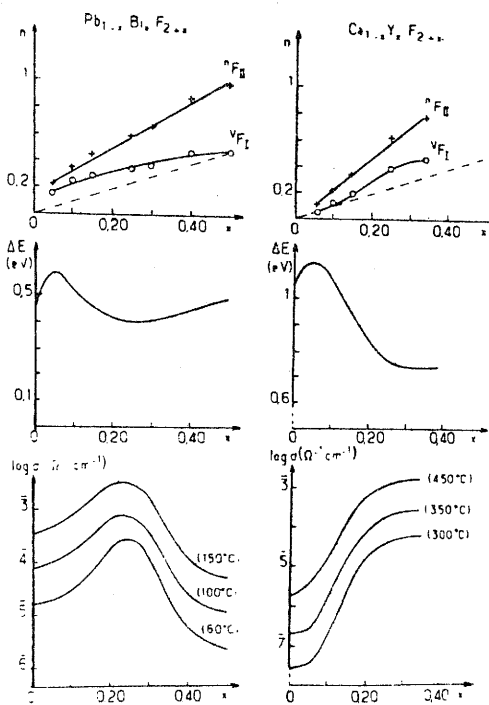


FIG. 8. Variation en fonction du taux de substitution du nombre de lacunes, de l'énergie d'activation et de la conductivité pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  et  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ .

LUCAT ET AL.

initialement lente devient progressivement très rapide. Parallèlement l'énergie d'activation qui augmentait légèrement pour les faibles valeurs de  $x$  diminue ensuite très sensiblement. Il en résulte naturellement une forte augmentation de la conductivité.

La solution solide plomb-bismuth comporte dans ce domaine de composition une augmentation très nette du nombre de lacunes et de fluors interstitiels. Celle-ci correspond à une diminution de l'énergie d'activation.

L'accroissement de  $V_{F_I}$  est moins rapide cependant que pour  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  (le taux relatif de lacunes  $V_{F_I}/x$  s'abaisse même dans un cas, alors qu'il s'accroît dans l'autre). La diminution observée de  $\Delta E$ , après un légère augmentation initiale, est moins importante également. Il en résulte une variation moins sensible de la conductivité. Ce résultat est mis en évidence par la valeur du rapport des conductivités  $\sigma_{x=0,25}/\sigma_{x=0,06}$ . Pour chaque température considérée ce rapport est voisin de 20 pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$ , il est de  $10^3$  environ pour  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ .

Il est difficile pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  d'expliquer l'augmentation d'énergie d'activation et la valeur pratiquement constante de conductivité observées pour les très faibles valeurs de  $x$  puisque nous ne disposons pas de données structurales. Une hypothèse assez plausible pourrait être la tendance des premiers ions bismuth à piéger les ions fluor mobiles.

Lorsque  $x$  dépasse 0,05 le nombre fortement croissant de lacunes et de fluors interstitiels traduit un accroissement très sensible du nombre des porteurs. L'introduction progressive de fluors supplémentaires entraîne sans nul doute une diminution de l'énergie libre  $\Delta G_T$  entre sites normaux et interstitiels (13). La conséquence en est à la fois une énergie d'activation plus faible et une conductivité plus élevée.

Dans  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$  se produit sans doute un phénomène analogue. Il est moins accentué apparemment du fait que, si les ions  $Ca^{2+}$

et  $Y^{3+}$  peu polarisables ne favorisent pas le désordre, en revanche celui-ci apparaît plus nettement une fois un nombre suffisant de fluors supplémentaires introduits dans le réseau.

(b) *Domaine où  $x > 0,25$*

Pour  $0,25 < x < 0,38$  la solution solide calcium-yttrium ne manifeste plus qu'une faible augmentation du nombre de lacunes. La valeur de l'énergie d'activation est constante. Il en résulte que la conductivité ne varie pratiquement plus dans ce domaine de composition.

On observe d'autre part pour la solution solide plomb-bismuth ( $0,25 < x < 0,50$ ) une croissance moins importante également du nombre de lacunes. Il lui correspond un accroissement sensible de l'énergie d'activation. Ce phénomène pourrait expliquer la très forte diminution de la conductivité.

Dans ce domaine de composition il semble que l'influence sur la conductivité de la mobilité des porteurs soit le phénomène prépondérant.

L'augmentation d'énergie d'activation observée lorsque  $x$  croît de 0,25 environ à 0,50 pourrait s'expliquer par la formation progressive d'un ordre entre fluors interstitiels et lacunes, d'abord local, puis de plus en plus étendu lorsqu'on approche de la composition limite  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ . On a effectivement montré dans le cas des oxydes de structure fluorine que les phases désordonnées ont une conductivité ionique supérieure à celle des phases ordonnées de même composition (14). Il est donc raisonnable d'admettre que non seulement la constitution locale de dipôles  $V_{F_I}-2F'_{II}$ , mais également l'apparition progressive d'un ordre à grande distance dans la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  traduirait une diminution de la mobilité du fluor. Ce dernier se trouverait d'autant plus piégé que l'espace entre dipôles successifs deviendrait plus régulier.

DIFFRACTION DE NEUTRONS DE  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2-x}$

Entre les deux compositions limites ordonnées  $PbF_2\beta$  et  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ , un maximum de désordre apparaîtrait ainsi pour la composition intermédiaire  $Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}$ ; il lui correspond les meilleures performances électriques.

**Remerciement**

Nous remercions la DRET pour l'aide matérielle qu'elle a apportée à ce travail.

**Bibliographie**

1. J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, ET J. PORTIER, *Electrochim. Acta* **22**, 761 (1977).
2. J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. GRANNEC, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, Brevet ANVAR n° 7533244.
3. J. M. REAU, C. LUCAT, J. PORTIER, P. HAGENMULLER, L. COT, ET S. VILMINOT, *Mater. Res. Bull.* **13**, 877 (1978).
4. C. LUCAT, G. CAMPET, J. CLAVERIE, J. PORTIER, J. M. REAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 167 (1976).
5. J. M. REAU, A. RHANDOUR, C. LUCAT, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **13**, 827 (1978).
6. C. LUCAT, PH. SORBE, J. PORTIER, J. M. REAU, P. HAGENMULLER, ET J. GRANNEC, *Mater. Res. Bull.* **12**, 145 (1977).
7. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, D. STEELE, R. I. TAYLOR, ET B. T. M. WILLIS, *Solid State Commun.* **8**, 171 (1970).
8. A. K. CHEETHAM, B. E. F. FENDER, ET M. J. COOPER, *J. Phys. Chem. Solid State Phys.* **4**, 3107 (1971).
9. J. M. REAU, C. LUCAT, G. CAMPET, J. PORTIER, ET A. HAMMOU, *J. Solid State Chem.* **17**, 123 (1976).
10. B. T. M. WILLIS, *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **1**, 9 (1964).
11. H. M. RIETVELD, *Acta Crystallogr.* **22**, 151 (1967).
12. G. E. BACON, *Neutron diffract. Newslett.* (February 1977).
13. R. D. ARMSTRONG, R. S. BULMER, ET T. DICKINSON, *J. Solid State Chem.* **8**, 219 (1973).
14. R. E. CARTER ET W. L. ROTH, in "Electromotive Force Measurement in High-Temperature Systems" (C. B. Alcock, Ed.), p. 125, American Elsevier, New York (1968).

ETUDE PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS DE LA SOLUTION SOLIDE  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$

J.L. SOUBEYROUX<sup>\*</sup>, J.M. REAU<sup>\*\*</sup>, S. MATAR<sup>\*\*</sup>, C. LUCAT<sup>\*\*\*</sup> et P. HAGENMULLER<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Institut Laue-Langevin, 156X, Centre de Tri, 38402 GRENOBLE Cedex, France.

<sup>\*\*</sup> Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de BORDEAUX I, 351 cours de la Libération, 33405 TALENCE Cedex, France.

<sup>\*\*\*</sup> Laboratoire d'Electrotechnique et Physique du Solide, Université de BORDEAUX I, 351 cours de la Libération, 33405 TALENCE Cedex, France.

#### ABSTRACT

Bragg neutron diffraction studies have been carried out on the fluorite type solid solutions  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  ( $0 < x \leq 0.25$ ). The distribution of fluorine atoms between normal and interstitial sites as a function of the substitution rate is given. A volume of presence has been determined for interstitial anions. Electrical and structural data are correlated. Two conductivity mechanisms are proposed according to the fact that the pathway is free or blocked up. The best electrical performances are obtained for  $Pb_{0.875}Th_{0.125}F_{2.25}$ , which corresponds to a maximum of vacancies.

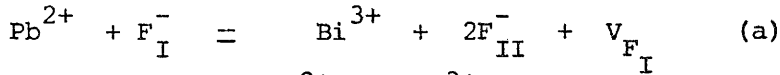
La présence simultanée de lacunes anioniques et de cations de forte polarisabilité dans les fluorures de structure fluorine ou dérivée entraîne une conductivité anionique élevée (1, 2). Ainsi des matériaux de hautes performances ont-ils été mis en évidence au sein des systèmes  $PbF_2-SnF_2$  (3),  $PbF_2-BiF_3$  (4),  $PbF_2-ThF_4$  (5),  $PbF_2-ZrF_4$  (6) et  $MF-BiF_3$  ( $M = K, Rb, Tl$ ) (7).

De larges domaines de solutions solides de structure dérivée de celle de la fluorine et de formulations  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,50$ ) et  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  ( $0 < x < 0,25$ ) ont été mis en évidence dans les systèmes  $PbF_2-BiF_3$  et  $PbF_2-ThF_4$ . La figure 1 donne quelques isothermes de variation de la conductivité  $\sigma$  de ces deux solutions solides en fonction du taux de substitution  $x$ . Elles comportent un maximum de conductivité pour les compositions

$Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}$  et  $Pb_{0,875}Th_{0,125}F_{2,25}$ , c'est-à-dire pour un même nombre de fluors supplémentaires introduits dans la matrice de type fluorine de  $PbF_2\beta$ .

Une étude par diffraction de neutrons de la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  avait permis de déterminer en fonction de  $x$  la répartition des atomes de fluor entre positions normales  $F_I$  et interstitielles  $F_{II}$  décelées dans deux directions du réseau fluorine (8) :  $n_{F_{II}} = n_{F'_{II}}(<110>) + n_{F''_{II}}(<111>)$ . Nous avons rassemblé à la figure 2 l'évolution avec le taux de substitution du nombre de lacunes en site normal  $n_{V_{F_I}}$  et du nombre total de fluors interstitiels  $n_{F_{II}}$ . Les lignes discontinues qui ont été tracées indiquent les valeurs qui correspondaient à un modèle de substitution théorique (9) :





Le remplacement d'un ion  $\text{Pb}^{2+}$  par  $\text{Bi}^{3+}$  entraînerait selon ce modèle non seulement la présence obligatoire d'un fluor supplémentaire en site interstitiel  $\text{F}_{\text{II}}$  de manière à assurer la neutralité électrique, mais également le passage d'un autre fluor d'une position normale  $\text{F}_{\text{I}}$  dans une position interstitielle avec libération d'une lacune  $\text{V}_{\text{FI}}$ .

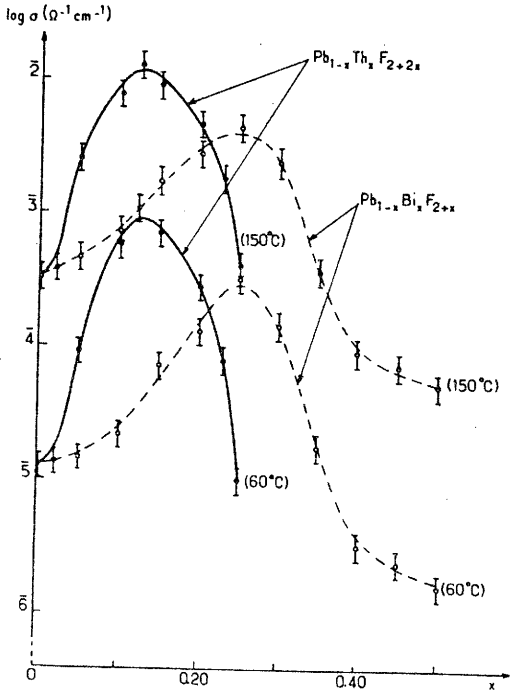


Fig. 1 : Isothermes de variation de la conductivité  $\sigma$  de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$  et de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  en fonction du taux de substitution.

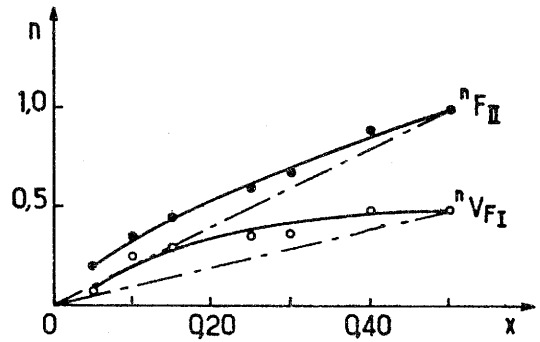
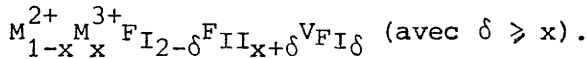


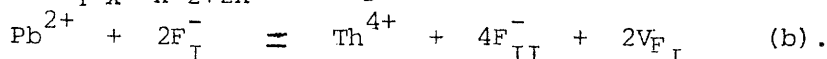
Fig. 2 : Evolution avec le taux de substitution du nombre de lacunes  $n_{\text{V}_{\text{FI}}}$  et du nombre de fluors interstitiels  $n_{\text{F}_{\text{II}}}$  pour  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ .

Ce modèle semble effectivement satisfaisant pour la composition limite  $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{2,50}$  ( $x = 0,50$ ) qui peut se formuler  $\text{Pb}_{0,50}\text{Bi}_{0,50}\text{F}_{\text{I}1,50}\text{F}_{\text{II}1,50}\text{V}_{\text{FI}0,50}$ . En revanche pour  $x < 0,50$  les courbes expérimentales s'écartent nettement des droites hypothétiques. Une composition donnée s'écrira :



L'étude par diffraction de neutrons de la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  a montré, par ailleurs, que les matériaux dont les performances électriques sont les meilleures comportent un nombre important de lacunes  $\text{V}_{\text{FI}}$  et de fluors interstitiels  $\text{F}_{\text{II}}$ , sans toutefois que s'établisse un nouvel ordre anionique.

Par analogie avec la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$ , on pouvait supposer que le passage de  $\text{PbF}_2$  à la limite supérieure  $\text{Pb}_{0,75}\text{Th}_{0,25}\text{F}_{2,50}$  de la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$  correspondait à un mécanisme :



Il nous a donc paru intéressant d'étudier par diffraction de neutrons la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$  pour confirmer éventuellement le mécanisme de substitution que nous avons mis en évidence dans le cas de la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{2+x}$  et afin d'établir des corrélations entre les propriétés

électriques et structurales.

1. ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DE LA SOLUTION SOLIDE  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$

Cette étude était destinée à affiner les positions atomiques des fluors au sein de la maille cristalline et à déterminer leur répartition entre les sites normaux et interstitiels en fonction du taux de substitution.

Les divers échantillons étudiés ont été préparés par synthèse directe à 750°C à partir des fluorures binaires  $PbF_2$  et  $ThF_4$  en tube scellé d'or, suivie d'une trempe. La réaction est totale après 15 heures de chauffe. Les poudres obtenues sont placées dans des tubes de vanadium. Les diffractogrammes ont été enregistrés à température ambiante à l'aide du diffractomètre  $D_{1B}$  de l'Institut Laue-Langevin à GRENOBLE.

Le diffractomètre à multidétecteur  $D_{1B}$  permet l'acquisition simultanée de 400 points pour un domaine angulaire de  $80^\circ$  ( $2\theta$ ). Le déplacement du multidétecteur permet d'étudier le domaine angulaire  $4^\circ < 2\theta < 156^\circ$ , 25 réflexions ont pu être mesurées en utilisant la plus courte des deux longueurs d'onde disponibles,  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ . Les temps de comptage étaient de 5 heures par position du multidétecteur.

Les intensités mesurées pour l'ensemble du domaine angulaire ont été analysées en utilisant un programme d'affinement du profil des raies de diffraction de type Rietveld (10). Bien que celui-ci sous-estime les erreurs calculées, il permet d'introduire plus aisément des contraintes entre paramètres.

Pour toutes les compositions étudiées de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ , seules les réflexions autorisées par la structure fluorine ont été observées. Les calculs ont donc été effectués sur la base des positions atomiques du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  avec une répartition statistique des atomes de plomb et de thorium en site (4a) (0, 0, 0), les fluors normaux  $F_I$  étant placés en (8c) ( $1/4, 1/4, 1/4$ ) et les fluors interstitiels  $F_{II}$  en (48i) ( $1/2, u, u$ ) et (32f) ( $v, v, v$ ). Les longueurs de Fermi utilisées étaient les suivantes :  $b_{Pb} = 0,94 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $b_{Th} = 1,03 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $b_F = 0,56 \times 10^{-12} \text{ cm}$ .

A titre d'exemple la figure 3 donne le diffractogramme obtenu pour la composition  $Pb_{0,80}Th_{0,20}F_{2,40}$ .

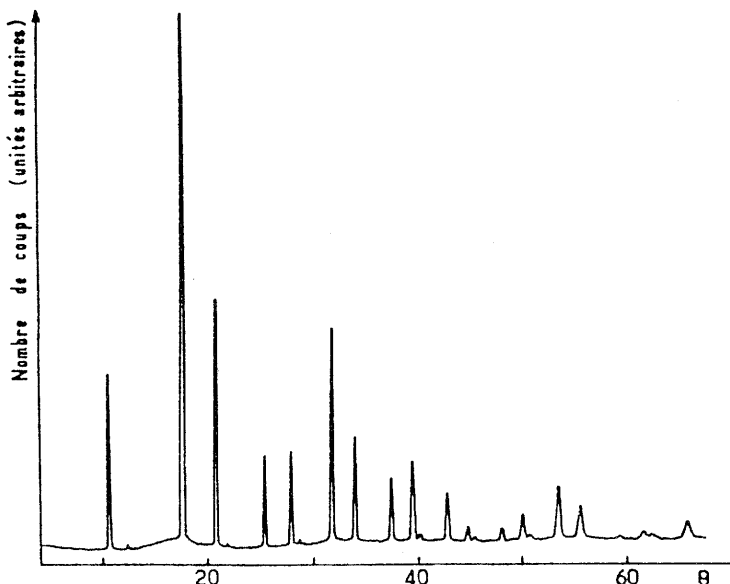


Fig. 3 : Diffractogramme de  $Pb_{0,80}Th_{0,20}F_{2,40}$

1. A. Mode de calcul

Nous avons précisé l'influence du mode de calcul sur la détermination des taux d'occupation des sites des fluors normaux et interstitiels. Quatre modèles ont été appliqués à  $Pb_{0,80}Th_{0,20}F_{2,40}$ . Cette composition particulière a été choisie en fonction du nombre important de fluors interstitiels qu'elle comporte et par suite de leur large contribution aux intensités observées.

a) Le premier modèle est celui proposé par A.K. Cheetham et al. (9) lors de l'étude par diffraction de neutrons de la solution solide homologue  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ . Dans ce calcul, on place les fluors interstitiels  $F_{II}$  dans les deux sites  $F'_{II}$  (1/2, u, u) et  $F''_{II}$  (v, v, v) et on attribue à tous les fluors, tant normaux qu'interstitiels, un seul facteur d'agitation thermique isotrope. Les paramètres à affiner sont au nombre de 7, moins une contrainte que l'on applique aux taux d'occupation des sites des fluors, de sorte qu'est toujours vérifiée la relation suivante :

$$n_{F_I} + n_{F'_{II}} + n_{F''_{II}} = 2 + 2x$$

$n_{F_I}$ ,  $n_{F'_{II}}$  et  $n_{F''_{II}}$  étant le nombre respectif de fluors  $F_I$ ,  $F'_{II}$  et  $F''_{II}$ .

Le résultat de cet affinement est reporté à la seconde colonne du tableau I. A titre de comparaison nous donnons dans la première colonne celui donné par A.K. Cheetham pour la composition  $Ca_{0,68}Y_{0,32}F_{2,32}$  (9). Les erreurs calculées, mentionnées entre parenthèses sont faibles. Ces résultats semblent donc à priori satisfaisants. Les coordonnées des fluors  $F'_{II}$  et  $F''_{II}$  trouvées pour  $Pb_{0,80}Th_{0,20}F_{2,40}$  sont voisines de celles proposées par Cheetham et al. pour  $Ca_{0,68}Y_{0,32}F_{2,32}$ . C'est sur cette base que ces auteurs ont suggéré des associations de défauts ("clusters") au sein de la solution solide  $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ .

TABLEAU I

	$Ca_{0,68}Y_{0,32}F_{2,32}$	$Pb_{0,80}Th_{0,20}F_{2,40}$			
	modèle 1 (9)	modèle 1	modèle 2	modèle 3	modèle 4
$n_{F_I}$	1,54 (2)	1,71 (2)	1,74(2)	1,62(3)	1,38(5)
$n_{F'_{II}}$	0,48 (4)	0,05 (2)	0,19(2)		0,28(3)
$n_{F''_{II}}$	0,30 (4)	0,64 (2)	0,47(3)	{ 0,78(3) }	0,34(3)
$n_{F'''_{II}}$					0,40(5)
u ( $F'_{II}$ )	0,368(5)	0,379(5)	0,360(5)		0,407(2)
v <sub>1</sub> ( $F''_{II}$ )	0,410 (4)	0,411 (1)	0,414(1)	{ 0,395(3) }	0,398(3)
v <sub>2</sub> ( $F'''_{II}$ )					0,307(4)
$B_{Pb-Th}$	1,43(7)	1,34(3)	1,36(3)	1,34(3)	1,37(2)
$B_{F_I}$	1,78(6)	3,54(8)	3,60(7)	3,43(9)	2,6(2)
$B_{F_{II}}$	1,78(6)	3,54(8)	1,0 (3)	$B_{11}=7,8(1,0)$ $B_{12}=4,3(0,9)$	1,9(3)
R		6,2 %	4,0 %	5,2 %	1,6 %

b) Le second modèle d'affinement de données est celui que nous avons nous-mêmes proposé lors de l'étude par diffraction de neutrons de la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  (8). Il diffère du premier par l'attribution de facteurs de température différents pour les fluors en positions normales ( $B_{F_I}$ ) et interstitielles ( $B_{F_{II}}$ ). Le résultat de cet affinement est reporté à la troisième colonne du tableau I. Le second modèle impose un paramètre supplémentaire, mais le facteur de reliabilité  $R$  est nettement plus faible. Le nombre de fluors  $n_{F_I}$  et, par suite, le nombre de lacunes en position normale  $n_{V_{F_I}} = 2 - n_{F_I}$  est pratiquement le même pour les deux modes d'affinement. En revanche la répartition des fluors  $n_{F_{II}}$  dans les sites  $F_{II}$  et  $F_{II}'$  est très sensiblement modifiée. Si des résultats voisins avaient été enregistrés par les deux modes de calcul pour la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  (8), les conclusions sont donc différentes pour  $Pb_{0,80}Th_{0,20}F_{2,40}$ . Cette contradiction nous a conduit à envisager d'autres méthodes d'affinement.

Nous avons essayé alors de déterminer à l'aide de différences de Fourier les densités nucléaires des fluors interstitiels. Cette méthode consiste à calculer, pour chaque distance réticulaire,  $d_{hkl}$ ,  $I_{hkl}$  en ne tenant compte que des atomes situés en des sites bien déterminés, le plomb et le thorium en sites (4a) et les fluors  $F_I$  en site (8c) en l'occurrence. On affine ensuite les paramètres relatifs à ces atomes et on calcule les différences entre  $I_{calc.}$  et  $I_{obs.}$ . On effectue ensuite une série de coupes ou de projections de la structure pour localiser les intensités résiduelles qui correspondent aux fluors interstitiels.

La figure 4 donne les différences de Fourier ainsi déterminées pour diverses compositions de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ . Ce sont des coupes selon des plans définis par les axes  $[110]$  et  $[001]$ . Elles contiennent toutes les positions particulières antérieurement décrites. Nous discuterons plus loin de l'évolution avec  $x$  des taux d'occupation des sites  $F_I$  et  $F_{II}$ . Pour  $x < 0,05$ , le nombre de fluors interstitiels est très faible et sa détermination imprécise, aussi ne tiendrons-nous pas compte de ce résultat expérimental.

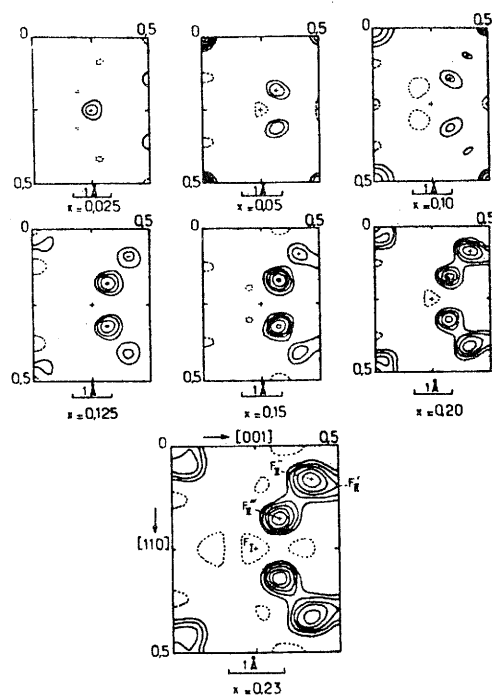


Fig. 4 : Différences de Fourier déterminées pour diverses compositions de  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  projetées sur les plans définis par les axes  $[110]$  et  $[001]$ .

tal dans la suite de ce travail. Pour  $x > 0,05$ , les densités de noyaux des fluors interstitiels sont situées principalement sur l'axe  $[111]$ , se localisant en fait sur les sites  $F''_{II}$  correspondant à la cote  $v_1 = 0,40$  et  $F'''_{II}$  à la cote  $v_2 = 0,30$ . En revanche l'occupation du site  $F'_{II}$  n'est appréciable que pour des valeurs de  $x$  élevées. Nous avons utilisé ces résultats dans deux nouveaux modèles d'affinement.

c) Le troisième modèle d'affinement envisagé consiste à attribuer les sites  $F_I$  aux fluors normaux, les sites  $F''_{II}$  et  $F'''_{II}$  aux fluors interstitiels mais en affectant à ces derniers la position de leur centre de gravité et des facteurs de température anisotropes (11). Le calcul des taux d'occupation n'exige alors que 7 paramètres. Le résultat de l'affinement est reporté à la quatrième colonne du tableau I. Les taux de fluor dans les divers sites choisis sont encore différents, les erreurs calculées sont du même ordre de grandeur que pour les modèles précédents, mais le facteur de reliabilité est un peu plus grand que dans le second modèle.

Ce mode de calcul définit un volume de présence des fluors interstitiels autour de l'axe  $[111]$ . La figure 5 donne une vue en perspective obtenue avec le programme ORTEP, elle permet de visualiser la délocalisation des fluors interstitiels.

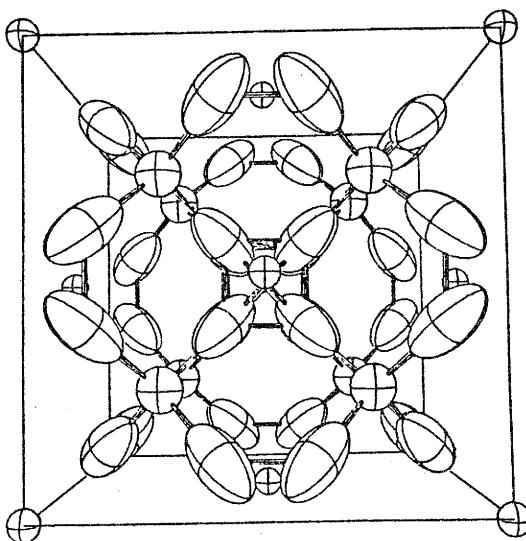


Fig. 5 : Mise en évidence de la délocalisation des fluors interstitiels autour des axes  $[111]$ .

d) Le quatrième modèle d'affinement tend à localiser davantage les atomes de fluor interstitiels le long de l'axe  $[111]$ . Les différences de Fourier avaient permis de mettre en évidence la présence de fluors interstitiels dans des sites  $F'_{II}$ ,  $F''_{II}$  et  $F'''_{II}$  (Fig. 4). Nous avons donc envisagé trois types de fluors interstitiels auxquels nous avons affecté un même facteur de température isotrope. Ce calcul comporte 10 paramètres moins une contrainte. Les résultats de l'affinement sont reportés à la cinquième colonne du tableau I. Le facteur de reliabilité devient très faible. Le tableau II permet de comparer les intensités observées et calculées à l'aide de ce modèle pour  $Pb_{0,80}Th_{0,20}F_{2,40}$ .

TABLEAU I I

$\text{Pb}_{0,80}\text{Th}_{0,20}\text{F}_{2,40}$			
h k l	$\theta$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
1 1 1	10,675	58064	58250
2 0 0	12,36	2054	2076
2 2 0	17,64	192030	192456
3 1 1	20,825	79190	77896
2 2 2	21,80	970	903
4 0 0	25,405	28713	27803
3 3 1	27,875	32206	32801
4 2 0	28,67	1430	1808
4 2 2	31,71	75543	75097
{ 5 1 1	33,89	30552	30941
{ 3 3 3		10360	10492
4 4 0	37,38	28193	27641
5 3 1	39,42	38120	37626
{ 4 4 2	40,095	3642	3177
{ 6 0 0		576	503
6 2 0	42,76	28032	28336
5 3 3	44,745	10042	9484
6 2 2	45,41	3327	2842
4 4 4	48,06	8974	8382
{ 7 1 1	50,065	11498	11402
{ 5 5 1		7331	7269
6 4 0	50,74	3270	3202
6 4 2	53,475	41835	42397
{ 7 3 1	55,575	16558	16799
{ 5 5 3		11436	11602
8 0 0	59,225	3590	3910
7 3 3	61,535	9475	9045
{ 6 4 4	62,335	2656	2353
{ 8 2 0		4509	3994
{ 8 2 2	65,70	14584	13845
{ 6 6 0		8644	8426

1. B. Répartition des fluors entre les sites normaux et interstitiels en fonction du taux de substitution

Le calcul des différences de Fourier pour diverses compositions de la solution solide  $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$  (Fig. 4) a permis de déterminer à l'aide du quatrième modèle d'affinement le nombre de fluors en positions normales  $F_I$  et interstitielles  $F_{II}^I$ ,  $F_{II}^{II}$  et  $F_{II}^{III}$ . Pour les faibles taux de substitution ( $x < 0,10$ ) nous n'avons retenu que le type d'interstitiels prédominant dans la coupe  $[110]$ ,  $[001]$ ; seule une étude sur monocristal permettrait de connaître avec suffisamment de précision le faible nombre de fluors dans les positions  $F_{II}^I$ ,  $F_{II}^{II}$  et  $F_{II}^{III}$ .

Les valeurs des différents paramètres calculés après affinement sont reportées avec leur déviation standard au tableau III pour diverses compositions de  $\text{Pb}_{1-x}\text{Th}_x\text{F}_{2+2x}$  :

- Les positions des fluors interstitiels sont pratiquement indépendantes de la composition. Les cotes  $u$ ,  $v_1$  et  $v_2$  sont respectivement

TABLEAU III

x	0,025	0,05	0,10	0,125	0,15	0,20	0,23
$n_{F_I}$	1,98(1)	1,61(8)	1,50(8)	1,45(8)	1,45(10)	1,38(10)	1,46(10)
$n_{F_{II}}^I$	0,07(1)	-	0,14(4)	0,18(3)	0,19(3)	0,28(3)	0,28(5)
$n_{F_{II}}^{II}$	-	0,12(2)	0,19(4)	0,22(3)	0,25(3)	0,34(3)	0,41(5)
$n_{F_{II}}^{III}$	-	0,37(8)	0,37(8)	0,40(8)	0,41(10)	0,40(10)	0,31(10)
$u(F_{II}^I)$	0,386(6)	-	0,402(6)	0,406(3)	0,408(3)	0,407(2)	0,409(3)
$v_1(F_{II}^{II})$	-	0,406(4)	0,385(4)	0,391(4)	0,399(3)	0,398(3)	0,397(3)
$v_2(F_{II}^{III})$	-	0,288(7)	0,297(5)	0,293(5)	0,303(5)	0,307(4)	0,304(5)
$B_{Pb-Th}$	0,89(2)	0,95(3)	1,08(4)	1,29(2)	1,23(2)	1,37(2)	1,47(2)
$B_{F_I}$	1,84(4)	1,4(2)	1,7(2)	1,9(2)	2,2(2)	2,6(2)	2,6(3)
$B_{F_{II}}$	1,84(4)	1,4(2)	1,7(2)	1,9(2)	1,9(3)	1,9(3)	2,1(4)
a	5,9454(3)	5,9465(3)	5,9528(3)	5,9570(3)	5,9581(3)	5,9644(3)	5,9687(3)
R %	2,0	1,7	2,2	1,9	1,5	1,6	2,2

0,406(4) , 0,394(9) et 0,302(9).

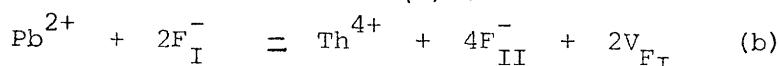
- Il y a une corrélation très étroite en positions et en nombres entre les fluors  $F_I$  et  $F_{II}^{III}$ . Les fluors  $F_{II}^{III}$  peuvent être considérés comme des fluors  $F_I$  déplacés de leur position  $1/4$  ,  $1/4$  , ce qui explique les barres d'erreur importantes pour  $n_{F_I}$  et  $n_{F_{II}^{III}}$ .

Considérons donc dans un premier temps que seuls les fluors  $F_{II}^I$  et  $F_{II}^{II}$  sont réellement en positions interstitielles. Leur répartition en fonction du taux de substitution est donnée à la figure 6a.  $n_{F_{II}^I}$  et  $n_{F_{II}^{II}}$  croissent linéairement avec x. Il en sera de même pour le nombre de lacunes correspondantes  $n_{(V_{F_I})} = 2 - (n_{F_I} + n_{F_{II}^{III}})$  (Fig. 6 b).

Le nombre total de fluors interstitiels est  $n_{F_{II}} = n_{F_{II}^I} + n_{F_{II}^{II}} + n_{F_{II}^{III}}$  , celui des lacunes  $V_{F_I}$  est  $n_{(V_{F_I})} = 2 - n_{F_I}$  (Fig.6). Pour  $x < 0,10$  l'augmentation simultanée de  $n_{F_{II}^{II}}$  et de  $n_{(V_{F_I})}$  est très importante. En revanche au-delà de  $x = 0,10$ ,  $n_{F_{II}^{II}}$  augmente linéairement avec x et le nombre de lacunes  $V_{F_I}$  devient pratiquement constant ( $n_{(V_{F_I})} \approx 0,50$ ).

L'évolution de  $n_{F_{II}^{II}}$  et de  $n_{(V_{F_I})}$  avec x pour  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  est analogue à celle observée pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  (Fig. 2). Il faut noter cependant que l'augmentation de  $n_{F_{II}^{II}}$  et de  $n_{(V_{F_I})}$  pour la solution solide plomb-thorium est deux fois plus rapide que celle observée pour la solution solide plomb-bismuth. Le nombre maximum de lacunes  $n_{(V_{F_I})}^{max} \approx 0,50$  obtenu pour  $x \approx 0,25$  pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  est atteint pour une valeur moitié moins grande,  $x \approx 0,125$  , pour  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ .

La composition-limite de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ ,  $Pb_{0,75}Th_{0,25}F_{2,50}$  correspond à la formulation  $Pb_{0,75}Th_{0,25}F_{I1,50}F_{II1,00}V_{FI0,50}$ . Celle-ci vérifie bien le mécanisme de substitution (b) :



Mais ce mécanisme n'est pas satisfaisant pour les compositions intermédiaires, qui peuvent se formuler  $M_{1-x}^{2+}M_x^{4+}F_{I2(1-\delta)}F_{II2(x+\delta)}V_{FI2\delta}$  ( $\delta \geq x$ ).

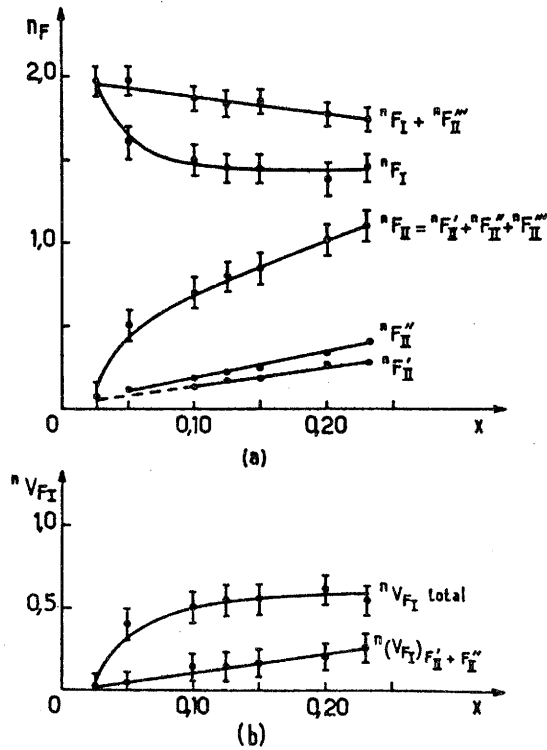


Fig. 6 : Evolution avec le taux de substitution du nombre de fluors en positions normales et interstitielles et du nombre de lacunes  $n_{V_{F_I}}$  pour  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$

Des résultats analogues avaient été obtenus pour  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+2x}$ .

## 2. CORRELATIONS ENTRE $Pb_{0,75}Th_{0,25}F_{2,50}$ et $Pb_3ZrF_{10}$ .

La composition limite  $Pb_{0,75}Th_{0,25}F_{2,50}$  de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  peut s'écrire  $Pb_{0,75}Th_{0,25}F_{I1,50}F_{II1,00}V_{FI0,50}$  soit  $Pb_3ThF_{16}F_{II4}V_{FI2}$ . Aucune raie de surstructure n'a cependant été mise en évidence pour cette composition. On peut toutefois supposer que  $Pb_{0,75}Th_{0,25}F_{2,50}$  comporte une structure voisine de  $Pb_3ZrF_{10}$  dont la structure ordonnée dérive de la fluorine (12).

La figure 7 donne la projection de la structure de  $Pb_3ZrF_{10}$  sur le plan  $xOy$ . Nous avons reporté sur cette figure les positions des lacunes  $V_{F_I}$  et noté les fluors en positions normales  $F_I$  et interstitielles  $F_{II}$ .

Les défauts se forment au voisinage immédiat des ions zirconium qui se déplacent selon l'axe  $[010]$ . Le zirconium est entouré de 8 atomes de fluor constituant un antiprisme  $ZrF_8$ , quatre  $F_I$  (notés  $F_2$ ) et quatre  $F_{II}$  (notés  $F_3$  et  $F_4$ ).

Le remplacement de  $Pb^{2+}$  par  $Zr^{4+}$  entraîne donc l'introduction de deux fluors en positions interstitielles ( $2F_3$ ) et le passage de deux fluors de positions normales en positions interstitielles ( $2F_4$ ) avec création de deux lacunes  $V_{F_I}$ . La composition élémentaire est donc  $Pb_3ZrF_{16}F_{II4}V_{FI2}$ , en parfaite corrélation avec le mécanisme de substitution proposé pour  $Pb_{0,75}Th_{0,25}F_{2,50}$ .

L'association dans le réseau de  $Pb_3ZrF_{10}$  de deux antiprismes  $ZrF_8$  libère deux chaînes de lacunes entre ces antiprismes dans la direction  $Oz$ . Ce résultat peut être rapproché de celui observé pour la limite  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$



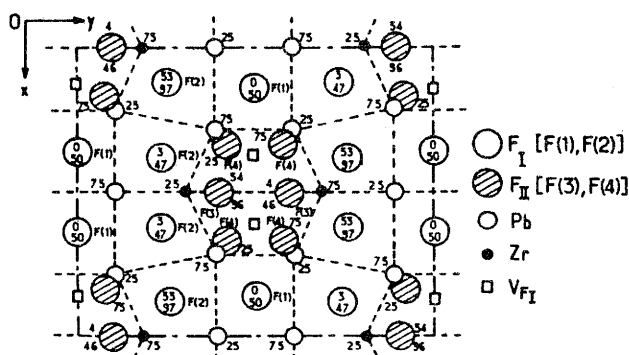


Fig. 7 : Projection de la structure de  $Pb_3ZrF_{10}$  sur le plan xOy (12)

de la solution solide  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+2x}$  qui comporterait également, selon le schéma proposé, une chaîne de lacunes dans la direction Oz à proximité des fluors interstitiels.

La création de défauts engendrés par le remplacement d'un ion  $M^{2+}$  par un ion  $M^{3+}$  ou  $M^{4+}$  au sein de solutions solides de type fluorine serait donc liée à l'établissement d'un ordre local conduisant pour les compositions proches des limites d'existence à un ordre à grande distance.

Le processus initial de transformation du cube en antiprisme pourrait expliquer d'une manière générale les phénomènes de non-stoechiométrie par excès d'anions dans les structures de type fluorine ou dérivées (13, 14).

### 3. CORRELATIONS ENTRE PROPRIETES ELECTRIQUES ET STRUCTURALES DE LA SOLUTION SOLIDE $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$

#### 3. A. Processus de diffusion

L'étude de  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  par diffraction de neutrons a montré que les fluors interstitiels étaient localisés dans des sites déterminés et que leur nombre variait avec le taux de substitution.

En revanche ces fluors subissent une certaine délocalisation sous l'action d'un champ électrique ou par élévation de température. Il en est d'ailleurs ainsi de  $PbF_2\beta$  lui-même, dont les sites  $F_I$  se dépeuplent sensiblement à température croissante au profit de sites  $F_{II}$  (15).

La figure 8 représente pour la composition  $Pb_{0,77}Th_{0,23}F_{2,46}$  l'enveloppe des divers sites cristallographiques possibles pour les fluors. Le chemin parcouru par les ions mobiles a sensiblement la forme d'un tore circulaire centré sur la position  $1/4, 1/4, 1/2$ .

Deux processus principaux de diffusion peuvent être envisagés dans la mesure où localement les sites  $F_{II}$  sont ou non occupés.

Le processus A,  $F_I \rightarrow V_{F_I}$  avec passage d'une position normale  $F_I$  à une position normale lacunaire  $V_{F_I}$ . Ce mécanisme intervient dans la mesure où les sites interstitiels intermédiaires sont vacants. Le chemin parcouru indiqué par des flèches sur la figure 8.

Le processus B,  $V_{F_I} \rightarrow F_{II}$ , qui correspond au passage d'une position normale  $F_I$  à une position interstitielle  $(F_{II})_1$ , alors qu'une autre position interstitielle voisine  $(F_{II})_2$  est déjà occupée. Les distances  $(F_{II})_1 - (F_{II})_2$  sont trop courtes pour que deux fluors interstitiels puissent être simultanément présents sur un chemin élémentaire. Il en résulte que ce processus B

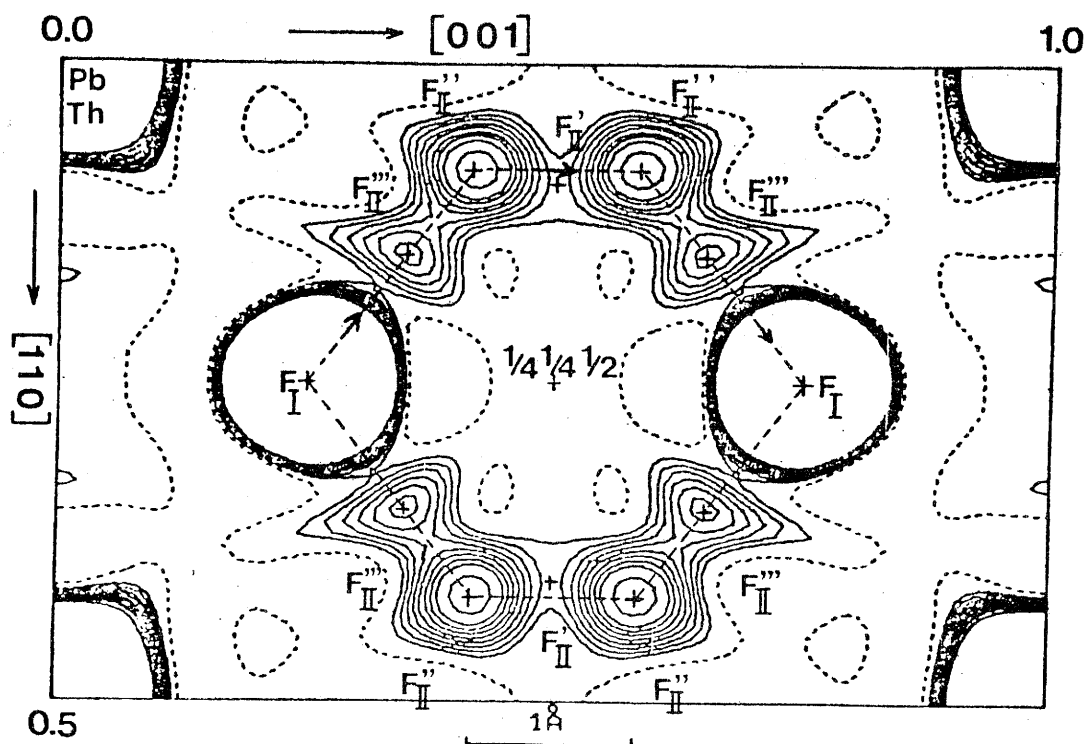
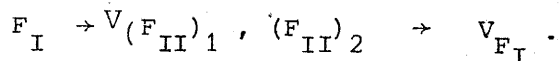


Fig. 8 : Mise en évidence de l'enveloppe des sites cristallographiques des atomes de fluor lors de leur migration pour la composition  $Pb_{0,77}Th_{0,23}F_{2,46}$

$F_I \rightarrow V_{F_{II}}$ , n'est possible que lors d'une migration couplée :



Ces processus de diffusion semblent confirmés par une étude récente par RMN de  $PbSnF_4$  dont la structure dérive de celle de la fluorine : dans ce matériau deux possibilités de mouvements pour les ions fluor ont en effet pu être distinguées (16).

### 3. B. Evolution des propriétés électriques avec le taux d'occupation des sites normaux et interstitiels

La grande analogie observée pour la variation en fonction du taux de substitution de  $n_{F_{II}}$  et de  $n(V_{F_I})$  d'une part, de l'énergie d'activation et de la conductivité d'autre part, (Fig. 1, 2 et 6) pour  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  et  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  nous a incité à transposer à la solution solide plomb-thorium les conclusions précédemment énoncées pour la solution solide plomb-bismuth.

- Domaine où  $x < 0,125$

Dans ce domaine de composition la solution solide plomb-thorium est caractérisée par une augmentation très sensible du nombre de lacunes et de fluors interstitiels. Il correspond à ce désordre croissant un renforcement important de la conductivité lié à une diminution de l'énergie d'activation. Le nombre de fluors interstitiels restant néanmoins limité dans ce domaine de composition on peut supposer que la conductivité est régie préférentiellement par un processus de diffusion de type A.

- Domaine où  $x > 0,125$

Pour  $x > 0,125$  le nombre de lacunes ne varie pratiquement plus, alors que le nombre de fluors interstitiels continue à augmenter régulièrement. Il correspond à ce phénomène un accroissement sensible de l'énergie d'activation et une diminution importante de la conductivité.

Nous avons expliqué l'évolution des propriétés électriques de  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+2x}$  lorsque  $x > 0,25$  par la formation progressive d'un ordre entre fluors interstitiels et lacunes d'abord local, puis de plus en plus étendu lorsqu'on approche de la composition limite  $Pb_{0,50}Bi_{0,50}F_{2,50}$ .

On peut transposer l'apparition d'un tel phénomène d'ordre à la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ . De plus compte tenu du nombre croissant de fluors interstitiels  $F_{II}$  avec  $x$ , le processus de diffusion B devrait être privilégié dans ce domaine de composition. Lorsque  $x$  croît, les fluors mobiles sont de plus en plus stables en position interstitielle, le passage vers une position lacunaire  $V_{FI}$  devient donc plus difficile, l'énergie d'activation augmente et la conductivité diminue.

- Domaine où  $x = 0,125$

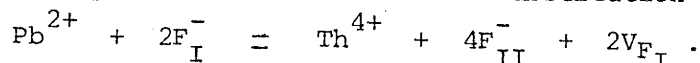
Les deux processus de diffusion envisagés ont une probabilité comparable pour la composition  $Pb_{0,875}Th_{0,125}F_{2,25}$  qui comporte les meilleures performances électriques. C'est celle pour laquelle le maximum observé de lacunes disponibles en sites normal est atteint. Il en était de même pour  $Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}$ .

#### 4. CONCLUSIONS

La première partie de ce travail a permis de montrer qu'à partir de données expérimentales identiques, divers programmes de calcul conduisaient à des taux d'occupation des sites fluorés très différents et que l'utilisation des rapports entre ces taux d'occupation pour expliquer l'évolution des propriétés de transport n'était pas fiable.

En revanche la méthode dite "fonction de Fourier différence" nous a permis d'aborder le problème de manière originale et de définir un volume de présence des fluors interstitiels qui n'est en fait que l'enveloppe de tous les sites ponctuels antérieurement décrits. Toutefois trois positions relativement stables (1/2, u, u) avec  $u \approx 0,40$  ( $F'_{II}$ ) et (v, v, v) avec  $v_1 \approx 0,40$  ( $F''_{II}$ ) et  $v_2 \approx 0,30$  ( $F'''_{II}$ ) ont pu être mises en évidence. Les deux premières correspondent à des fluors en position interstitielle, la troisième à des fluors normaux largement décalés de leur position initiale.

Par analogie avec  $Pb_3ZrF_{10}$  nous avons montré qu'au sein de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  les fluors en position interstitielle se stabilisaient localement, vraisemblablement autour des cations tétravalents, pour former des antiprismes  $[M^{4+}F_8]$  donnant naissance à un canal lacunaire par lequel s'effectue le déplacement des ions fluor. Il en résulte un ordre à courte distance qui fait place progressivement avec  $x$  croissant à un ordre à grande distance représentatif du modèle de substitution :



Ces résultats ont été confrontés à la variation des propriétés électriques de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ . Le cheminement élémentaire des ions mobiles est canalisé dans le volume de présence des fluors interstitiels. Deux processus de diffusion distincts ont été proposés sur la base de la présence ou non de fluors interstitiels sur ce passage élémentaire. Ces deux modes de migration, qui impliquent pour le cheminement des ions  $F^-$  des énergies d'activation différentes coexistent, mais leur probabilité diffère

considérablement en fonction du taux de substitution. Pour la valeur particulière  $x = 0,125$  qui comporte un maximum de lacunes disponibles en site normal, ces deux processus ont une probabilité comparable, c'est pour  $x = 0,125$  également que la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  possède les meilleures performances électriques.

#### REFERENCES

- (1) J.M. Réau, J. Portier, A. Levasseur, G. Villeneuve et M. Pouchard  
Mat. Res. Bull., 13, 1415 (1978).
- (2) J.M. Réau et J. Portier, Solid Electrolytes, Fluorine ion Conductors,  
313 (1978) (Ed. P. Hagemuller et W. Van Gool) Academic Press.
- (3) J.M. Réau, C. Lucat, J. Portier, P. Hagemuller, L. Cot et S. Vilminot,  
Mat. Res. Bull., 13, 877 (1978).
- (4) C. Lucat, G. Campet, J. Claverie, J. Portier, J.M. Réau et P. Hagemuller,  
id., 13, 827 (1978).
- (5) J.M. Réau, A. Rhandour, C. Lucat, J. Portier et P. Hagemuller, id.,  
13, 827 (1978).
- (6) Ph. Darbon, J.M. Réau, P. Hagemuller, Ch. Depierrefixe, J.P. Laval  
et B. Frit, id., 1981, en cours de parution.
- (7) C. Lucat, Ph. Sorbe, J. Portier, J.M. Réau, P. Hagemuller et J. Granec,  
id., 12, 145 (1977).
- (8) C. Lucat, J. Portier, J.M. Réau, P. Hagemuller et J.L. Soubeyroux,  
J. Solid State Chem., 32, 279 (1980).
- (9) A.K. Cheetham, B.E.F. Fender et M.J. Cooper, J. Phys. Chem. Solid State  
Phys., 4, 3107 (1971).
- (10) H.M. Rietveld, Acta Cryst., 22, 151 (1967).
- (11) M.H. Dickens, W. Hayes, C. Smith, M.T. Hutchings et J.K. Kjems, Proceedings  
of Fast Ion Transport in Solids (Ed. P. Vashishta, J.N. Mundy et G.D. Shenoy  
(North Holland, Amsterdam, 1979) p. 229.
- (12) J.P. Laval et B. Frit, Mat. Res. Bull., 14, 1517 (1979).
- (13) S. Aléonard, Y. Le Fur, L. Pontonnier, M.F. Gorius et M.T. Roux, Ann.  
Chim., 3, 417 (1979).
- (14) J.M. Bevan, O. Greis et J. Strähle, Acta Cryst., (A) 36, 889 (1980).
- (15) K. Koto, H. Schulz et R.A. Huggins, Solid State Ionics, en cours de  
parution.
- (16) G. Villeneuve, P. Echegut, C. Lucat, J.M. Réau et P. Hagemuller,  
Phys. Stat.Solid (b), 97, 295 (1980).

ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$

ET  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$

J.L. SOUBEYROUX\*, J.M. REAU\*\*, S. MATAR\*\*, G. VILLENEUVE\*\* et

P. HAGENMULLER\*\*

\* Institut Laue Langevin, B.P. n° 156 X, 38042 GRENOBLE CEDEX, France.

\*\* Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33405 TALENCE CEDEX, France.

#### ABSTRACT

Bragg neutron diffraction studies have been carried out on the fluorite type solid solutions  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0.50 \leq x \leq 0.70$ ) and  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0.50 \leq x \leq 0.60$ ). The distribution of the fluorine atoms between normal and interstitial sites is given as a function of substitution rate. A substitution mechanism is proposed. Electrical and NMR results on one side and structural data on the other side are correlated. A study of the background as a function of temperature has allowed to determine the static origin of its modulation. By inelastic neutron diffusion, it has been shown that the number of carriers is weak, which involves a high mobility.

Une étude antérieure des systèmes  $MBiF_4 - BiF_3$  ( $M = K, Rb$ ) avait permis d'isoler deux solutions solides de structure dérivée de celle de la fluorine,  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0,50 \leq x \leq 0,70$ ) et  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0,50 \leq x \leq 0,60$ ).  $KBiF_4$  et  $RbBiF_4$  ( $x = 0,50$ ) possèdent de très bonnes performances électriques, la polarisabilité élevée des cations entraînant une mobilité importante de l'ion  $F^-$  (1, 2). Les solutions solides sont caractérisées, lorsque  $x$  augmente, par une diminution de la conductivité à laquelle est associée une augmentation de l'énergie d'activation (3).

Une étude parallèle par diffraction de neutrons des solutions solides  $Pb_{1-x}Bi_xF_{2+x}$  ( $0 < x \leq 0,50$ ) et  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  ( $0 < x \leq 0,25$ ) avait permis de déterminer en fonction de  $x$  la répartition des atomes de fluor entre positions normales  $F_I$  et interstitielles  $F_{II}$  du réseau fluorine et d'établir des corrélations entre propriétés électriques et structurales (4, 5). Pour les faibles taux de substitution un ordre à courte distance entre les fluors interstitiels  $F_{II}$  et les lacunes en position normale  $V_{F_I}$  avait été mis en évidence, il fait place progressivement avec  $x$  croissant à un ordre à grande distance. Ce résultat a été confronté à la variation des propriétés électriques au sein des solutions solides. Le cheminement élémentaire des ions mobiles a été déterminé pour la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$ , il s'effectue par l'intermédiaire des sites interstitiels du réseau. Deux processus de diffusion distincts ont été proposés selon que des fluors interstitiels sont déjà présents ou non dans ce site. Aux deux processus correspondent des énergies d'activation différentes, leur probabilité varie considérablement avec le taux de substitution. Pour

les phases  $Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}$  et  $Pb_{0,875}Th_{0,125}F_{2,25}$  qui comportent un maximum de lacunes disponibles en site normal, ces deux processus ont toutefois une probabilité comparable, ce sont les compositions qui comportent les meilleures performances électriques (4, 5).

L'intérêt de ces résultats nous a incité à entreprendre l'étude à leur tour par diffraction de neutrons des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $M = K, Rb$ ). On pouvait espérer en effet que la connaissance en fonction de  $x$  de la répartition des atomes de fluor entre positions normales et interstitielles du réseau fluorine permettrait d'expliquer l'évolution des propriétés électriques des deux solutions solides.

1. ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE DES SOLUTIONS SOLIDES  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$   
ET  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$

Cette étude était destinée à affiner les positions atomiques des fluors au sein de la maille cristalline et à déterminer leur répartition entre sites normaux et interstitiels en fonction du taux de substitution.

Les divers échantillons étudiés ont été préparés par synthèse directe à 450°C à partir des fluorures binaires MF ( $M = K, Rb$ ) et  $BiF_3$  en tubes scellés d'or, suivie d'une trempe. La réaction est totale après 12 heures de chauffe.

La structure à grande distance des phases  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $M = K, Rb$ ) a été déterminée en mesurant les intensités de Bragg à l'aide du diffractomètre  $D_{1B}$  (6). Nous avons utilisé la longueur d'onde  $\lambda = 1,28 \text{ \AA}$ , qui nous a permis d'enregistrer 22 réflexions. Les échantillons pulvérulents étaient contenus dans des porte-échantillons en vanadium. Les expériences ont été effectuées à température ambiante dans une cloche à vide remplie d'hélium afin d'éliminer la contribution au bruit de fond de la diffusion de l'air.

Nous avons également étudié la nature de l'intensité d'origine diffuse entre les pics de Bragg. Deux séries d'expériences ont été réalisées dans ce but.

La première a été effectuée sur le diffractomètre  $D_{1B}$  en utilisant la longueur d'onde  $\lambda = 2,52 \text{ \AA}$ , ce qui permet de bénéficier d'un flux de neutrons 10 fois plus important. Les échantillons sont placés dans un cryostat à circulation d'hélium (5 - 300 K).

La seconde a été réalisée sur le spectromètre à temps de vol IN5 (7) installé sur la source froide ( $\lambda = 5 \text{ à } 10 \text{ \AA}$ ). Les mêmes échantillons sont alors introduits dans des porte-échantillons en aluminium et placés dans un four fonctionnant sous atmosphère d'hélium.

1. 1. - Structure à grande distance des phases  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0,50 \leq x \leq 0,70$ )

-----  
et  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0,50 \leq x \leq 0,60$ )  
-----

Les réflexions principales observées sur les diffractogrammes pour les diverses compositions des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $M = K, Rb$ ) sont celles autorisées par la structure fluorine. Nous avons reporté à la figure 1 quelques diagrammes caractéristiques. Les diffractogrammes correspondant à  $x = 0,50$  et  $x = 0,52$  comportent en outre quelques raies supplémentaires très faibles attribuables à la variété basse température des phases  $KBiF_4$  et  $RbBiF_4$  (8). On peut noter également que les spectres relatifs aux compositions  $K_{0,35}Bi_{0,65}F_{2,30}$  et  $K_{0,30}Bi_{0,70}F_{2,40}$  possèdent une raie de surstructure à  $\theta \approx 16^\circ$  qui s'indexe comme  $d_{511}$  ou  $d_{333}$  dans une maille multiple de symétrie cubique et de paramètre  $2a_F$ ,  $a_F$  étant le paramètre de la maille fluorine. Tous les calculs ont donc été effectués sur la base des positions atomiques

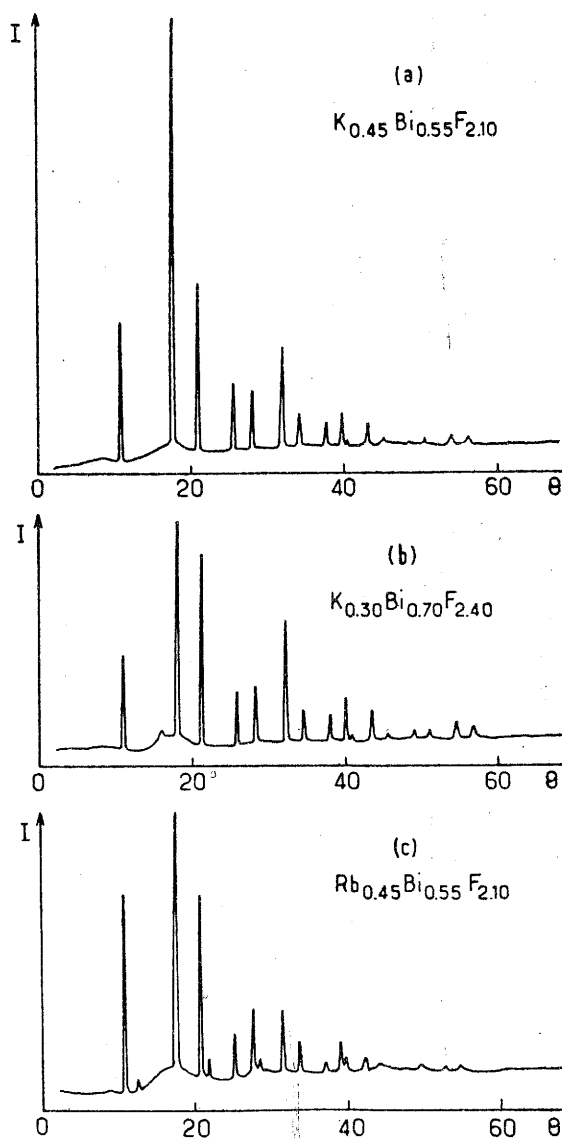


FIG. 1 : Diffractogrammes relatifs à diverses compositions des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $M = K, Rb$ )

du groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  avec une répartition statistique de l'atome alcalin et du bismuth en site (4a)  $(0, 0, 0)$ , les fluors normaux  $F_I$  étant placés en (8c)  $(1/4, 1/4, 1/4)$  et les fluors interstitiels  $F_{II}$  en (48i)  $(1/2, u, u)$  et 32 f  $(v, v, v)$ . Les longueurs de diffusion cohérentes utilisées étaient les suivantes :  $\bar{b}_K = 0,37 \cdot 10^{-12}$  cm,  $\bar{b}_{Rb} = 0,712 \cdot 10^{-12}$  cm,  $\bar{b}_{Bi} = 0,86 \cdot 10^{-12}$  cm et  $\bar{b}_F = 0,56 \cdot 10^{-12}$  cm (9).

Au cours de l'étude par diffraction de neutrons de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  (5), nous avons précisé l'influence du mode de calcul sur la détermination des taux d'occupation des sites des fluors normaux et interstitiels et montré que la méthode dite "Fonction de Fourier Différence" est la plus appropriée à la détermination des positions des fluors interstitiels. Cette méthode consiste à calculer, pour chaque distance réticulaire  $d_{hkl}$ ,  $I_{hkl}$  en ne tenant compte que des atomes situés en des sites bien déterminés, l'atome alcalin et le bismuth en sites (4a) et les fluors  $F_I$  en site (8c) en l'occurrence. On affine ensuite les paramètres relatifs à ces atomes et on calcule les différences entre  $I_{calc.}$  et  $I_{obs.}$ . On effectue finalement une série de coupes ou de projections de la structure pour localiser les intensités

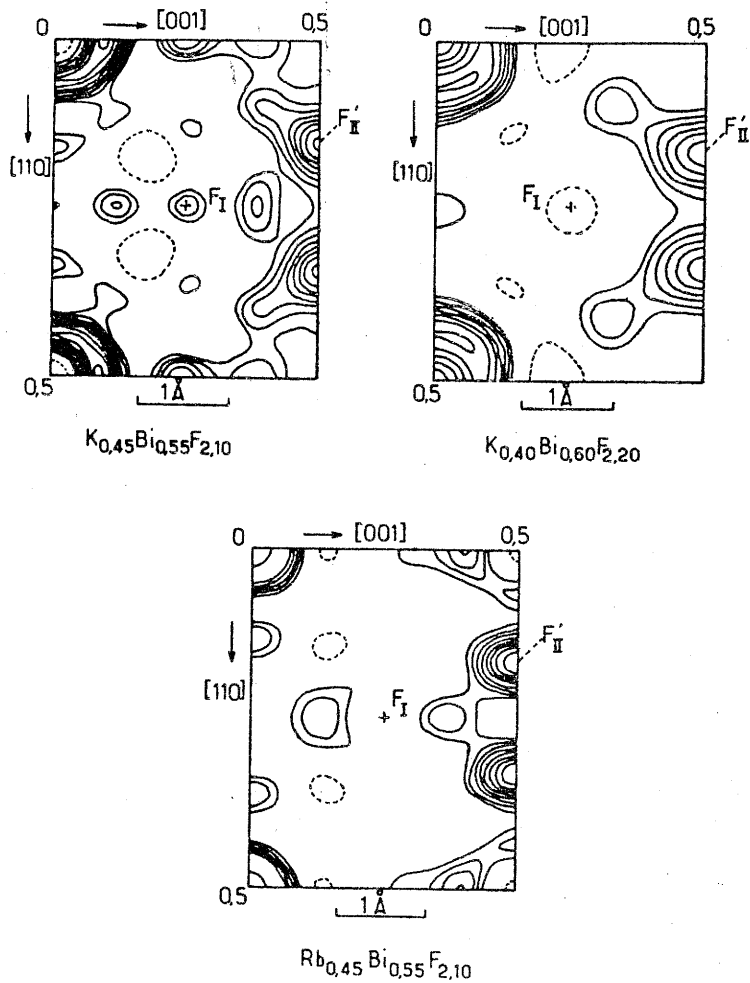


FIG. 2 : Différences de Fourier déterminées pour diverses compositions des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $M = K, Rb$ ) projetées sur les plans définis par les axes  $[110]$  et  $[001]$ .

résiduelles qui correspondent aux fluors interstitiels (10). La figure 2 donne les différences de Fourier ainsi déterminées pour diverses compositions des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $M = K, Rb$ ).

A la différence de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  (5) pour laquelle les fluors interstitiels  $F_{II}$  se répartissent sur trois sites  $F'_{II}$  ( $1/2, u, u$ ) avec  $u \approx 0,40$ ,  $F''_{II}$  ( $v, v, v$ ) avec  $v_1 \approx 0,40$  et  $F'''_{II}$  ( $v, v, v$ ) avec  $v_2 \approx 0,30$ , les solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  comportent une densité de présence des fluors interstitiels essentiellement concentrée en  $F'_{II}$ . Nous avons donc réalisé les affinements en attribuant aux fluors normaux un facteur d'agitation thermique isotrope et aux fluors interstitiels un facteur d'agitation thermique anisotrope, ces derniers étant tous supposés se trouver en  $F'_{II}$ . Les affinements effectués en plaçant les fluors interstitiels dans les sites  $F''_{II}$  ou  $F'''_{II}$  conduisent soit à des divergences de calcul soit à des résultats incorrects. La figure 3 donne à titre d'exemple ( $u = 0,32$ ) une représentation schématique de la structure moyenne de ces solutions solides.

2. 2. - Evolution de la structure à grande distance des phases  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$   
 -----  
 et  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  en fonction du taux de substitution  
 -----

Les valeurs des divers paramètres calculés après affinement sont reportées avec leur déviation standard aux tableaux I et II pour quelques compositions



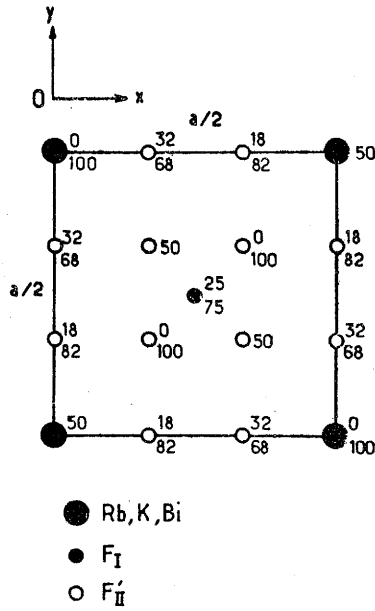


FIG. 3 : Représentation schématique de la structure à grande distance des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $M = K, Rb$ ). Les valeurs numériques correspondent aux cotes.

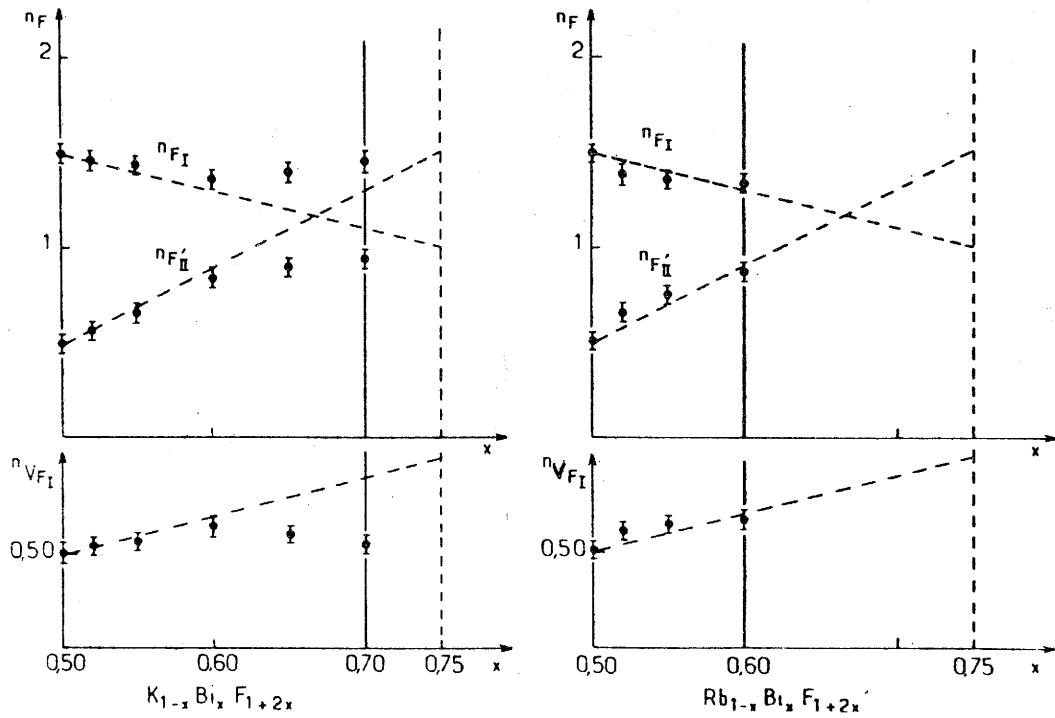


FIG. 4 : Evolution avec le taux de substitution du nombre de fluors en positions normales et interstitielles et du nombre de lacunes  $V_{F_I}$  pour les solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $M = K, Rb$ ).

TABLEAU I  
Paramètres cristallographiques de diverses compositions de la solution  
solide  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0,50 \leq x \leq 0,70$ )

x	0,50	0,52	0,55	0,60	0,65	0,70
$n_{F_I}$	1,50(5)	1,47(5)	1,44(2)	1,36(6)	1,40(3)	1,46(3)
$n_{F'_{II}}$	0,50(5)	0,57(5)	0,66(2)	0,84(6)	0,90(3)	0,94(3)
$u_{(F'_{II})}$	0,323(7)	0,344(6)	0,336(2)	0,346(3)	0,357(1)	0,360(1)
$B_{K-Bi} (\text{Å}^2)$	2,36(9)	3,0(2)	2,54(5)	2,38(20)	1,74(8)	1,74(6)
$B_{F_I} (\text{Å}^2)$	6,4(2)	6,5(4)	6,1(1)	5,0(3)	4,5(1)	4,0(1)
$B_{11}$	10,1(2,6)	8,3(1,9)	9,0(1,2)	6,3(1,8)	4,2(6)	4,1(5)
$B_{F'_{II}} B_{22}$	5,1(1,5)	4,8(2,4)	9,5(1,0)	4,2(1,4)	2,0(6)	2,7(5)
$(\text{Å}^2) B_{23}$	3,3(1,9)	5,2(1,9)	7,1(0,9)	3,9(1,1)	2,0(6)	2,5(5)
$a (\text{Å})$	5,9381(4)	5,9391(5)	5,9224(4)	5,9142(8)	5,8885(3)	5,8895(3)
R %	6,0	5,0	3,3	3,6	2,6	3,0

TABLEAU II  
Paramètres cristallographiques de diverses compositions de la solution  
solide  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0,50 \leq x \leq 0,60$ )

x	0,50	0,52	0,55	0,60
$n_{F_I}$	1,49(3)	1,38(6)	1,35(2)	1,33(5)
$n_{F'_{II}}$	0,51(3)	0,66(6)	0,75(2)	0,87(5)
$u_{(F'_{II})}$	0,365(5)	0,348(5)	0,344(2)	0,341(4)
$B_{Rb-Bi} (\text{Å}^2)$	3,26(9)	3,13(22)	3,15(6)	3,11(17)
$B_{F_I} (\text{Å}^2)$	11,8(4)	9,2(7)	10,2(3)	9,3(6)
$B_{11}$	3,1(1,6)	5,1(2,4)	5,3(1,0)	6,1(2,1)
$B_{F'_{II}} B_{22}$	10,8(1,9)	6,1(1,9)	8,1(0,8)	8,1(1,6)
$(\text{Å}^2) B_{23}$	7,9(1,8)	6,2(1,6)	4,3(0,7)	6,3(1,4)
$a (\text{Å})$	6,0548(4)	6,0567(12)	6,0445(4)	6,0423(12)
R %	8,5	7,7	4,4	4,9

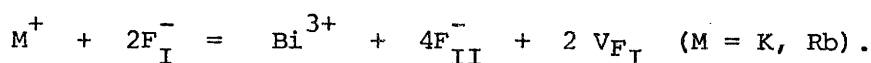
des solutions solides  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  et  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ . La figure 4 donne l'évolution avec le taux de substitution du nombre de fluors en positions normales et interstitielles, ainsi que le nombre de lacunes  $V_{FI}$  en site normal

( $n_{V_{FI}} = 2 - n_{FI}$ ) pour ces solutions solides.

Les compositions  $KBiF_4$  et  $RbBiF_4$  ( $x = 0,50$ ) comportent un nombre important à la fois de fluors interstitiels et de lacunes. Ces phases peuvent se formuler  $M_{0,50}Bi_{0,50}F_{1,50}F'_{II0,50}V_{FI0,50}$  ( $M = K, Rb$ ).

Lorsque  $x$  augmente au sein des solutions solides  $n_{F'_{II}}$  croît et  $n_{FI}$  décroît linéairement, tout au moins pour  $x < 0,60$ . Par extrapolation on obtient les valeurs théoriques  $n_{F'_{II}} = 1,50$  et  $n_{FI} = 1$  pour  $x = 0,75$  (Fig. 4). Pour le même domaine de composition il en résulte une augmentation linéaire de  $n_{V_{FI}}$  qui tend alors vers la valeur limite  $n_{V_{FI}} = 1$  pour  $x = 0,75$  (Fig. 4). La formule théorique pour  $x = 0,75$  serait dans ces conditions  $M_{0,25}Bi_{0,75}F_{1,50}F'_{II1,50}V_{FI}$ .

Compte tenu de cette évolution, le mécanisme de substitution pour  $x < 0,60$  serait donc le suivant :



Ce mécanisme sera justifié plus loin. Rappelons qu'un mécanisme analogue ( $Pb^{2+} + 2F_I^- = Th^{4+} + 4F_{II}^- + 2V_{FI}$ ) a été mis en évidence entre les limites extrêmes de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  (5).

Pour les valeurs  $x = 0,65$  et  $x = 0,70$  de la série  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ , les points expérimentaux s'écartent de la droite qui représente ce mécanisme de substitution (Fig. 4). Cet écart est lié à l'approximation faite en utilisant le groupe d'espace  $Fm3m$  pour les phases répondant à ces compositions dont les spectres présentent une raie de surstructure. L'intensité de cette raie n'étant pas prise en compte dans le calcul, il n'est pas surprenant de trouver une valeur de  $n_{F'_{II}}$  plus faible que celle qui répondrait au mécanisme précédent.

### 1. 3. - Etude de l'intensité d'origine diffuse

Afin de déterminer sans ambiguïté l'origine de la forte modulation du bruit de fond, nous avons étudié sa variation d'intensité en fonction de la température. En effet cette modulation pouvait avoir deux causes :

a) La première, d'origine dynamique, est celle rencontrée pour  $La_2O_3$  (11) ou  $AgI$  (12). A température suffisamment élevée, la mobilité des porteurs devient élevée et on admet alors que ces matériaux comportent deux sous-réseaux, l'un rigide, l'autre quasi-liquide. Au niveau de la diffraction, ce comportement se manifeste par une modulation du bruit de fond analogue à celle due à la diffraction d'un liquide.

b) La seconde, d'origine statique, est due à des déplacements d'atomes à partir de leurs positions normales ou à l'établissement d'un ordre à courte distance (13).

Nous avons donc dans un premier temps mesuré l'intensité d'origine diffuse de  $Rb_{0,45}Bi_{0,55}F_{2,10}$  à 300 K sur le diffractomètre  $D_{1B}$ . Puis nous avons enregistré l'intensité diffuse à 5 K. L'intensité mesurée à cette température est rigoureusement identique à celle déterminée à 300 K. En revanche la conductivité ionique de  $Rb_{0,45}Bi_{0,55}F_{2,10}$  à 300 K ( $\sigma_{300K} \approx 5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$ ) est très supérieure à celle qui peut exister à 5 K ( $\sigma_{5K} < 10^{-12} \Omega^{-1}cm^{-1}$ , valeur obtenue par extrapolation) (3). On peut donc affirmer que cette modulation du bruit de fond dans les phases qui dérivent de la fluorine par excès d'anions est d'origine statique.

Nous avons également essayé de mesurer par diffusion inélastique de neutrons le coefficient de diffusion des fluors à haute température. Les expériences

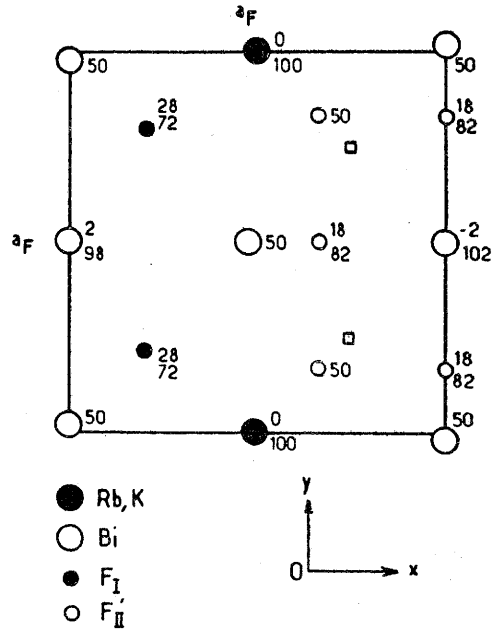


FIG. 5 : Projection d'un quart de maille de la structure de  $\text{MBi}_3\text{F}_{10}$

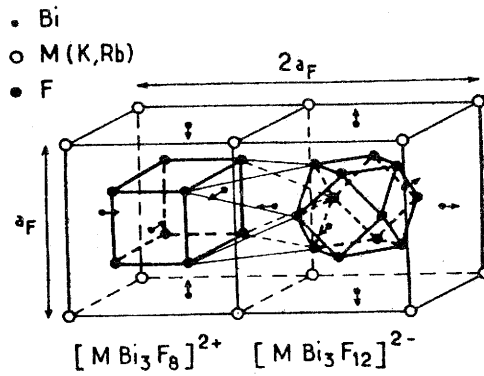


FIG. 6 : Structure cristalline de  $\text{MBi}_3\text{F}_{10}$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ) : mise en évidence des motifs isolés  $[\text{MBi}_3\text{F}_8]^{2+}$  et  $[\text{MBi}_3\text{F}_{12}]^{2-}$ .

ont été réalisées avec le spectromètre à temps de vol IN5 entre 300 et 480 K. Dans cet intervalle de température, la conductivité de  $\text{Rb}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{F}_{2,10}$  passe de  $5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à 300 K à  $10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  à 480 K.

Bien que le fluor ait une section efficace purement cohérente, on pouvait espérer qu'il serait possible de déterminer le coefficient de diffusion à partir de la largeur de pic quasi-élastique, comme lors des expériences réalisées sur  $\text{La}_2\text{O}_3$  (11) ou  $\text{AgI}$  (12). Malheureusement, même au voisinage de la température de fusion de  $\text{Rb}_{0,45}\text{Bi}_{0,55}\text{F}_{2,10}$ , sur aucun des spectres n'est apparu d'élargissement à la base du pic élastique. Nous en avons conclu que le nombre de porteurs devait être trop faible pour donner lieu à un phénomène de diffusion à grande distance, mais qu'en revanche leur mobilité devait être très élevée compte tenu de la valeur très importante de la conductivité.

L'intensité quasi-élastique mesurable est en effet proportionnelle au nombre de particules animées d'un mouvement diffusif, alors que la conductivité ionique ( $\sigma = nq\mu$ ) est proportionnelle à la fois au nombre  $n$  de porteurs de charge  $q$  et à leur mobilité  $\mu = \mu_0 \exp. (-\Delta E/kT)$ . Si le nombre de porteurs  $n$  est faible, aucune intensité quasi-élastique ne devra être observée. En revanche une conductivité appréciable pourra néanmoins être mise en évidence si la mobilité  $\mu$  des porteurs est très élevée.

## DISCUSSION

### 2. 1. - Corrélations entre les solutions solides $\text{M}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ et les phases ordonnées $\text{MBi}_3\text{F}_{10}$ ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ )

L'étude à 450°C des systèmes  $\text{MBiF}_4 - \text{BiF}_3$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$ ) avait permis d'isoler, outre les solutions solides  $\text{M}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ , des phases ordonnées de composition  $\text{MBi}_3\text{F}_{10}$  ( $x = 0,75$ ) (3), de même structure que  $\text{KY}_3\text{F}_{10}$  (14) et  $\text{RbEu}_3\text{F}_{10}$  (15). Celle-ci peut être décrite en utilisant la maille multiple précédemment proposée de la fluorine pour  $x = 0,65$  et  $x = 0,70$  dans le cas du potassium (symétrie cubique et paramètre  $2a_F$ ). Le groupe d'espace est  $\text{Fm}3\text{m}$  et il y a huit motifs élémentaires par maille.

Les phases  $\text{MBi}_3\text{F}_{10}$  sont caractérisées par l'existence d'un ordre 1-3 entre l'atome alcalin et le bismuth qui occupent respectivement les sites (8c) et (24e), les atomes de fluor se plaçant dans les sites (32f) et (48i).

La figure 5 donne la projection d'un quart de maille de cette structure. Y sont spécifiés les fluors normaux et interstitiels. L'ordre alcalin-bismuth est clairement mis en évidence. Les atomes de bismuth sont légèrement déplacés par rapport à leur position dans la structure fluorine suivant la direction  $\langle 001 \rangle$ . Les atomes de fluor placés en sites (32 f), qui représentent les fluors normaux  $\text{F}_I$  dans le réseau fluorine, sont légèrement décalés dans les directions  $\langle 111 \rangle$  à partir de leur position initiale ( $1/4, 1/4, 1/4$ ). Les fluors situés en (48i) occupent le quart des positions interstitielles  $\text{F}'_{II}$  de la structure fluorine moyenne décrite précédemment.

Quatre fluors  $\text{F}_I$  et quatre fluors  $\text{F}'_{II}$  s'associent autour de chaque bismuth pour former un antiprisme régulier  $\text{BiF}_8$ . L'excédent anionique par rapport à la fluorine est situé au sein de groupements finis constitués de six antiprismes  $\text{BiF}_8$  liés par un sommet et centrés sur une cavité cubooctaédrique. Une telle configuration permet de décrire de manière formelle le sous-réseau fluoré comme la répétition régulière selon un empilement c.f.c. de cubes  $\text{F}_8$  et de cubooctaèdres  $\text{F}_{12}$  auxquels correspondent respectivement les unités formulaires  $[\text{MBi}_3\text{F}_8]^{2+}$  et  $[\text{MBi}_3\text{F}_{12}]^{2-}$  représentées à la figure 6.

En utilisant les notations de la structure précédemment décrite des solutions solides  $\text{M}_{1-x}\text{Bi}_x\text{F}_{1+2x}$ , les phases  $\text{MBi}_3\text{F}_{10}$  peuvent se formuler :

$M_{0,25}Bi_{0,75}F_{II}F_{II}^{\prime}1,50V_{FI}$ . Ce résultat justifie le mécanisme de substitution proposé au sein des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ .

2. 2. - Corrélations entre propriétés électriques et structurales des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$

L'étude des propriétés électriques des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  montre que ce sont les phases de composition  $MBiF_4$  qui possèdent les meilleures performances (3). Ces phases qui comportent un nombre important de lacunes  $n_{V_{FI}}$  et de fluors interstitiels  $n_{F_{II}}$  sont caractérisées, comme  $Pb_{0,875}Th_{0,125}F_{2,25}$  (5) et  $Pb_{0,75}Bi_{0,25}F_{2,25}$  (4), par un maximum de désordre.

Lorsque x croît au sein des solutions solides  $M_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$ ,  $n_{F_{II}}$  et  $n_{V_{FI}}$  augmentent régulièrement et se forment progressivement des antiprismes  $BiF_8$ . Il en résulte l'établissement d'un ordre entre cations alcalins et bismuth d'une part, entre cubes élémentaires  $F_8$  et cubooctaèdres  $F_{12}$  d'autre part. Cet ordre, d'abord local, fait place avec x croissant à un ordre de plus en plus étendu.

Les spectres des solutions solides  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  correspondant aux valeurs intermédiaires  $x = 0,65$  et  $x = 0,70$  laissent d'ailleurs apparaître des raies de surstructure caractéristiques d'un tel ordre, celui-ci est mis en évidence sans ambiguïté pour les composés définis  $KBi_3F_{10}$  et  $RbBi_3F_{10}$  ( $x = 0,75$ ).

L'augmentation avec x du nombre de lacunes  $n_{V_{FI}}$  devrait entraîner une amélioration des propriétés électriques. Mais en contrepartie ces lacunes sont piégées au sein des cubooctaèdres  $F_{12}$  et leur formation, favorable à l'établissement de mouvements diffusifs à grande distance, est "contrecarrée" par l'apparition progressive d'un ordre de plus en plus important.

2.3. - Corrélations entre les propriétés structurales et les processus de diffusion déterminés par RMN du  $^{19}F$  au sein de la solution solide  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$

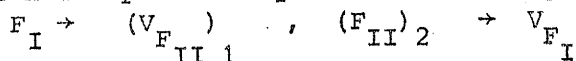
Une étude a été effectuée récemment de la solution solide  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  ( $0,50 < x < 0,60$ ) et du fluorure ordonné  $RbBi_3F_{10}$  par RMN du  $^{19}F$  (16). Elle a permis de mettre en évidence au sein des phases  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  la prédominance d'un mouvement qui est vraisemblablement le passage d'ions  $F^-$  des sites normaux vers les sites interstitiels du réseau fluorine. Deux temps de relaxation différents ont été décelés en revanche dans  $RbBi_3F_{10}$ , ils correspondent à deux types d'ions  $F^-$  relativement indépendants et de mobilité différente. On peut penser que ce sont ceux qui appartiennent aux deux motifs  $[RbBi_3F_8]^{2+}$  et  $[RbBi_3F_{12}]^{2-}$ .

L'étude par diffraction de neutrons de la solution solide  $Pb_{1-x}Th_xF_{2+2x}$  a permis, par ailleurs, de déterminer le cheminement élémentaire des ions fluor dans ce type de composés (5); ceux-ci se dirigent vers les sites interstitiels  $F_{II}$ . Deux processus principaux de diffusion ont été envisagés dans la mesure où localement ces positions interstitielles sont ou non occupées:

- le processus A,  $F_I \rightarrow V_{F_{II}} \rightarrow V_{F_I}$ . Le passage d'une position normale  $F_I$  à une position normale lacunaire  $V_{F_I}$  s'effectue dans la mesure où un site interstitiel intermédiaire est vacant.

- le processus B,  $F_I \rightarrow V_{F_{II}}$ , qui correspond au passage d'une position normale  $F_I$  à une position interstitielle vacante ( $V_{F_{II}})_1$  alors qu'une autre position interstitielle voisine ( $F_{II})_2$  est déjà occupée. Il en résulte que

le processus B n'est possible que lors d'une migration couplée :



Ces deux processus peuvent se différencier dans  $RbBi_3F_{10}$  qui comporte des groupements  $[RbBi_3F_8]^{2+}$  formés uniquement de fluors normaux et des groupements  $[RbBi_3F_{12}]^{2-}$  où les fluors sont en position interstitielle. Le processus de diffusion A sera prédominant dans les groupements  $[RbBi_3F_8]^{2+}$ , le processus B dans les groupements  $[RbBi_3F_{12}]^{2-}$ . Il correspond à ces deux processus de diffusion deux temps de relaxation différents, résultat que confirme l'étude RMN de  $RbBi_3F_{10}$ .

Au sein de la solution solide  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  qui comporte un domaine d'existence relativement étroit, la répartition des rubidijs et des bismuths est sensiblement statistique, bien qu'un ordre à courte distance commence à apparaître lorsque x croît. Les fluors interstitiels  $F_{II}$  ne peuvent être considérés comme localisés de manière régulière et les processus de diffusions A et B sont quasiment équiprobables. Il en résulte qu'un seul temps de relaxation seulement peut être décelé par RMN.

#### CONCLUSIONS.

L'étude par diffraction neutronique des solutions solides  $K_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  et  $Rb_{1-x}Bi_xF_{1+2x}$  a montré que la structure à grande distance de ces phases ne comportait qu'un seul type de fluors interstitiels placés en position  $F'_{II}$  (1/2, u, u) avec  $u \approx 0,35$ . Lorsque x augmente se forment progressivement des antiprismes  $BiF_8$  constitués par association autour d'un ion trivalent de quatre fluors normaux  $F_I$  et de quatre fluors interstitiels  $F'_{II}$ . Il en résulte l'établissement d'un ordre entre atomes alcalins et de bismuth d'une part, entre motifs élémentaires  $[MBi_3F_8]^{2+}$  et  $[MBi_3F_{12}]^{2-}$  d'autre part (M = K, Rb). C'est cet ordre qui est responsable de la modulation d'origine diffuse du bruit de fond. D'abord local, il tend à s'étendre avec x croissant à des domaines de plus en plus grands du réseau. Les phases  $MBi_3F_{10}$  qui comportent autant de motifs  $[MBi_3F_8]^{2+}$  que de motifs  $[MBi_3F_{12}]^{2-}$  sont totalement ordonnées.

Le mécanisme de substitution au sein de ces solutions solides a été précisé. Le remplacement d'un atome alcalin par un atome de bismuth entraîne l'apparition de deux fluors en position interstitielle et le passage de deux fluors de sites normaux en sites interstitiels avec libération de deux lacunes  $V_{F_I}$ .

Les résultats obtenus tant par des mesures de conductivité ionique que par RMN ont été corrélés aux propriétés structurales des solutions solides.

Enfin une étude par diffusion inélastique de neutrons au-dessus de l'ambiante a permis de montrer que le nombre de porteurs était faible, mais qu'en revanche leur mobilité devait être élevée.

#### REMERCIEMENTS

Nous souhaitons remercier l'Institut Laue-Langevin pour l'aide matérielle et technique qu'il nous a apportée dans la réalisation de ce travail et plus particulièrement A.J. DIANOUX pour sa collaboration à l'étude par diffusion inélastique de neutrons.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. Lucat, Ph. Sorbe, J. Portier, J.M. Réau, P. Hagenmuller et J. Grannec, Mat. Res. Bull., 12 (1977) 145.
- (2) J.M. Réau et J. Portier, Solid Electrolytes, Fluorine ion conductors, chap. 19 (Ed. P. Hagenmuller et W. van Gool). Academic Press, 1978).

- (3) S. Matar, J.M. Réau, C. Lucat, J. Granec et P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 15 (1980) 1295.
- (4) C. Lucat, J. Portier, J.M. Réau, P. Hagenmuller et J.L. Soubeyroux, *J. Solid State Chem.*, 32 (1980) 279.
- (5) J.L. Soubeyroux, J.M. Réau, S. Matar, C. Lucat et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, en cours de parution.
- (6) P. Convert, Thèse de sciences physiques, Grenoble, 1976.
- (7) R.E. Lechner et F. Douchin, Rapport interne ILL 74 L 201 T.
- (8) S. Matar, communication privée.
- (9) G.E. Bacon, *Neutron Newsletter*, Juin 1978.
- (10) W.L. Roth, *Solid Electrolytes, Diffraction studies of superionic conductors*, chap. (Ed. P. Hagenmuller et W. van Gool), Academic Press (1978).
- (11) P. Aldebert, A.J. Dianoux et J.P. Traverse, *Journal de Physique*, 40 (1979) 1005.
- (12) G. Eckold, F. Funke, J. Kalus et R.E. Lechner, *J. Phys. Chem. Solids*, 37 (1976) 1097.
- (13) S. LEFEBVRE, *Experimental Study of short range order*, Ecole d'été d'Aussois, 1978, (Ed. de Physique), p. 179
- (14) J.W. Pierce et H.Y.P. Hong, *Proc. 10 th, Rare Earth Res. Conf. Carefree, A2*, (1973) 527.
- (15) A. Arbus, M.T. Fournier, B. Picaud, G. Boulon et A. Védrine, *J. Solid State Chem.*, 31 (1980) 11.
- (16) G. Villeneuve, S. Matar, J.M. Réau et P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, (1981), en cours de parution.



## **DEUXIEME PARTIE**

### **COMPOSES A DIMENSIONALITE RESTREINTE**

DEUXIEME PARTIE  
=====

COMPOSES A DIMENSIONALITE RESTREINTE

Les propriétés magnétiques d'un matériau isolant dépendent essentiellement de l'arrangement des porteurs de moments magnétiques au sein d'un réseau cristallin. Il existe de nombreux types structuraux où les ions magnétiques sont distribués uniquement dans une seule ou deux directions de l'espace donnant naissance à des systèmes monodimensionnels (1D) ou bidimensionnels (2D).

Dans le cadre des études menées actuellement au laboratoire sur l'influence de la dimensionalité sur les propriétés magnétiques des isolants, nous nous sommes intéressés à des composés comportant des cations 3d, dans lesquels ceux-ci sont situés soit dans des chaînes d'octaèdres fluorés liés par des sommets communs ( $A_2FeF_5$  avec  $A = K, Rb, Cs$ ), soit dans des plans d'octaèdres oxygénés liés par des sommets communs ( $Sr_2MnO_4\beta$ ,  $SrLaFeO_4$ ,  $SrLaCoO_4$ ,  $Sr_{1.50}La_{0.50}MnO_4$ ) ou encore par des arêtes communes ( $ACrO_2$  avec  $A = Li, Na, K$ ).

1. COMPOSES MONODIMENSIONNELS

Tous les composés de formule générale  $A^{II}M^{III}F_5$  et  $A_2^{I}M^{III}F_5$  présentent une structure comportant des chaînes d'octaèdres. Ces chaînes sont séparées par des cations monovalents ou divalents dont les nombres de coordination peuvent varier de 7 à 9. A l'intérieur d'une chaîne, il existe pour les octaèdres une grande diversité de connexion. C'est ainsi que plusieurs structures-type ont été mises en évidence :  $K_2FeF_5$  (1),  $Rb_2FeF_5$  (2),  $Tl_2AlF_5$  (3),  $CaCrF_5$  (4) et  $CaFeF_5$  (5). Dans les deux premières la connexion entre octaèdres se fait en position cis, alors que pour les

suivantes elle est de type trans.

L'existence de la série  $A_2^I\text{FeF}_5$  avec  $A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Tl}, \text{NH}_4$  (6), nous a incités à étudier les propriétés magnétiques de ces composés. Elles caractérisent toutes un magnétisme monodimensionnel, avec apparition d'un maximum très évasé dans la courbe de variation de la susceptibilité avec la température. Ce maximum ne correspond pas à l'établissement d'un ordre magnétique tridimensionnel, qui ne se produit en fait qu'à plus basse température. S'il ne peut être mis en évidence par des mesures de susceptibilité, celui-ci, en revanche, est décelable par spectrométrie Mössbauer (apparition du sextuplet caractéristique) et par diffraction neutronique. l'établissement de l'ordre magnétique dans les chaînes se traduit sur les diffractogrammes neutroniques par une bosse diffuse.

Les mesures ont été effectuées sur  $\text{K}_2\text{FeF}_5$ ,  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$  et  $\text{Cs}_2\text{FeF}_5$ .

- 
- (1) VLASSE M., MATEJKA G., TRESSAUD A. et WANKLYN B.M.  
Acta Cryst., B33, 3377 (1977).
  - (2) RYAN R.R., MARTIN S.H., et REISFELD M.,  
Acta Cryst., B 27, 1270 (1971).
  - (3) BROSSET C., Z. Anorg. Allg. Chem., 235, 139 (1937).
  - (4) DUMORA D., VON DER MÜHLL R. et RAVEZ J.  
Mat. Res. Bull., 6, 561 (1971).
  - (5) VON DER MÜHLL R. et RAVEZ J.  
Rev. Chim. Min., 11, 652 (1974).
  - (6) TRESSAUD A., PORTIER J., DE PAPE R. et HAGENMULLER P.,  
J. Solid State Chem., 2, 269 (1970).

STRUCTURE MAGNETIQUE ET ANTIFERROMAGNETISME MONODIMENSIONNEL DE  $K_2FeF_5$

R. Sabatier\*, J.L. Soubeyrou\*\*, J.M. Dance et A. Tressaud  
Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I  
351, cours de la Libération, 33405, Talence Cedex, France.

M. Wintenberger et D. Fruchart  
Centre d'Etudes Nucléaires, DRF-DN, BP 85X, 38041 Grenoble Cedex, France.

(Received 1st December 1978 by E.P. Bertaut)

One-dimensional antiferromagnetism has been investigated in  $K_2FeF_5$  by neutron diffraction and magnetic measurements. The magnetic structure has been established to derive from the  $A_y$  mode. Within a chain, the magnetic moments of  $Fe^{3+}$  ions are antiparallel, the chains being antiferromagnetically coupled. The intrachain exchange constant ( $J/K = -9.4_5$  K) has been determined via high temperature expansion series. The ratio  $J'/J$  of the interchain to the intrachain exchange constants has been estimated to be around  $10^{-3}$ .

Introduction

L'influence de la dimensionalité sur les propriétés physiques des matériaux a été largement étudiée ces dernières années <sup>1-3</sup>. De nombreuses études théoriques ont notamment été entreprises sur des composés contenant des ions paramagnétiques dans des chaînes infinies afin d'expliquer leurs propriétés magnétiques ou thermodynamiques.

Il est possible en effet de rendre compte des données expérimentales dans l'approximation d'un système monodimensionnel en recourant aux modèles de Heisenberg ou d'Ising. La contribution d'une chaîne à la susceptibilité magnétique globale a été calculée dans un premier temps dans l'hypothèse d'interactions isotropes de type Heisenberg pour  $S \rightarrow \infty$ , puis extrapolée à des valeurs finies de  $S$ . Le degré d'élaboration des modèles disponibles permet d'élargir maintenant ces études à des systèmes contenant des spins de valeur élevée, mais finie.

Les travaux relatifs à des composés de spin  $S = 5/2$  concernaient des phases contenant l'ion  $Mn^{2+}$  <sup>4</sup>. Un comportement monodimensionnel a récemment été observé toutefois pour des composés du fer trivalent :  $CaFeF_5$  et  $N_2H_6FeF_5$  <sup>5,6</sup>.

Le présent travail est consacré à  $K_2FeF_5$  dont la structure, précédemment déterminée par M. Vlasse et al., comporte des chaînes infinies d'octaédres  $(FeF_6)^{3-}$  liés par des sommets <sup>7</sup>. Parallèlement à cette étude faisant appel à la susceptibilité magnétique et à la diffraction neutronique, des travaux étaient poursuivis sur le même matériau par D. Dickson à l'Université de Liverpool par résonance Mössbauer.

Préparation et structure de  $K_2FeF_5$

$K_2FeF_5$  est préparé à 700°C par synthèse directe en tube d'or scellé sous argon à partir de mélanges de KF et de  $FeF_3$  <sup>8</sup>. Les monocristaux de  $K_2FeF_5$  sont obtenus par la méthode de flux en atmosphère fluorante. La réaction est effectuée dans un creuset de platine contenant un mélange de KF,  $FeF_3$  et  $PbCl_2$ .

Une étude structurale a permis de montrer que la structure de  $K_2FeF_5$  comportait des chaînes en zig-zag d'octaédres  $(FeF_6)^{3-}$  liés par deux sommets adjacents <sup>7</sup>. L'arrangement des chaînes fluorées est représenté à la figure 1.  $K_2FeF_5$  cristallise dans le système orthorhombique

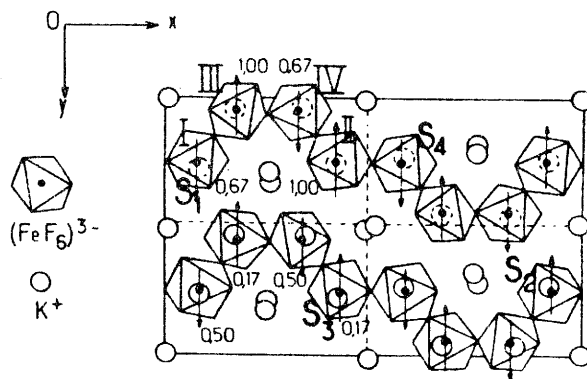


Fig. 1 - Structure magnétique de  $K_2FeF_5$  (les valeurs numériques indiquées correspondent aux cotes des atomes de fer).

\* Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Clermont-Ferrand II, 63170 Aubière, France

\*\* I.L.L., B.P. 166X, 38042, Grenoble Cedex, France.

(groupe spatial :  $Pna2_1$ ) avec les paramètres  $a = 20,39 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,84 \text{ \AA}$ ,  $c = 7,40 \text{ \AA}$ , les atomes de fer occupant dans la maille quatre positions cristallographiques 4(a). Notons que par rapport à la publication antérieure de M. Vlasse et al. les axes  $c$  et  $b$  ont été permutés de manière à permettre la détermination de la structure magnétique dans le groupe  $Pna2_1$  au lieu de  $Pn2_1a$ .

Etude par diffraction neutronique

Les diffractogrammes de  $K_2FeF_5$  ont été enregistrés à température ambiante et à 4,2 K sur le diffractomètre DN5 du CENG ( $\lambda = 2,08 \text{ \AA}$ ) (Fig. 2). Le calcul des intensités nucléaires effectué dans le groupe  $Pna2_1$  conduit à un facteur de reproductibilité  $R = 2,3 \%$ , qui confirme les résultats obtenus par diffraction X.

TABLEAU I  
Représentations du groupe  $Pna2_1$

	x	y	z
$\Gamma_1$	G	A	C
$\Gamma_2$	A	G	F
$\Gamma_3$	C	F	G
$\Gamma_4$	F	C	A

$1/2 + y$ ,  $1/2 + z$ ) et  $S_4$  en  $(1/2 + x$ ,  $1/2 - y$ ,  $z$ ) (Fig. 1). La forte intensité de la raie magnétique 001 (Tableau II) permet d'affirmer qu'un mode de type A est prépondérant.

L'étude détaillée des intensités

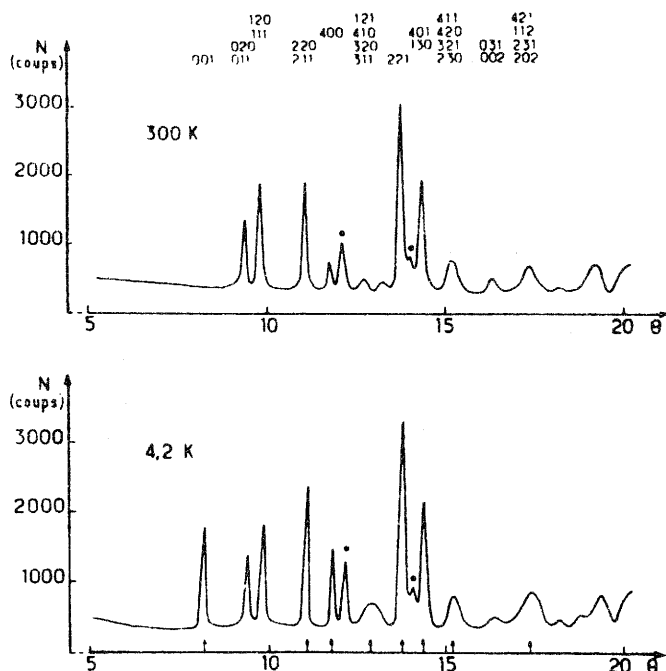


Fig. 2 - Diagrammes de diffraction neutronique de  $K_2FeF_5$  à 300 et 4,2 K (le signe † indique les raies ayant une contribution magnétique et \* la présence de  $K_3FeF_6$ ).

Les raies magnétiques relevées à 4,2 K s'indexent dans la maille nucléaire. Le tableau I donne les vecteurs de base liés aux représentations irréductibles du groupe  $Pna2_1$  déterminées précédemment<sup>9</sup>. Les modes magnétiques sont définis avec les notations usuelles :  $F(++++)$ ,  $G(++-)$ ,  $C(++-)$  et  $A(++-)$  à partir des quatre atomes de fer de la même position cristallographique 4(a) portant les moments de même module :  $S_1$  en  $(x, y, z)$ ,  $S_2$  en  $(\bar{x}, \bar{y}, 1/2 + z)$ ,  $S_3$  en  $(1/2 - x$ ,

magnétiques observées montre que la direction des moments est parallèle ou du moins très proche de l'axe  $[010]$ . Au mode  $A_y$  issu de la représentation  $\Gamma_1$  (Tableau I) peuvent être couplées des composantes de types  $G_x$  et  $C_z$  ce couplage correspondant alors à une déviation des spins par rapport à l'axe  $[010]$ . Les combinaisons  $A_y + G_x$  et  $A_y + C_z$  conduisent en fait à des intensités très voisines de celles calculées à partir du seul mode  $A_y$  (Tableau II), de sorte que de tels couplages

TABLEAU II  
Intensités magnétiques observées  
et calculées

h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub> (mode A <sub>y</sub> )
0 0 1	240,3	226,6
0 2 0}	0,0	0,0
0 1 1}		
1 2 0}		
1 1 1}	0,0	3,0
2 2 0}		
2 1 1}		
4 0 0	198,7	222,8
1 2 1}	*	99,0
3 2 0}		
3 1 1}		
2 2 1	87,5	99,4
4 0 1}	41,0	40,3
1 3 0}		
4 2 0}		
4 1 1}	81,0	82,1
3 2 1}	*	104,7
4 2 1}		
1 1 2}		
2 3 1}		
2 0 2}		

\* Raies confondues avec des raies nucléaires

ne peuvent être mis en évidence de manière indubitable.

Il est possible de décomposer les chaînes d'octaèdres représentées à la figure 1 en files de quatre octaèdres consécutifs, chaque file étant approximativement contenue dans un quart de maille. Dans la pseudo-maille de paramètres a/2, b/2 et c, les quatre atomes de fer présents notés I, II, III et IV, occupent sensiblement un site cristallographique 4(a) avec les coordonnées x' = 0,15±0,01, y' = 0,50±0,01, z' = 0,59±0,08. Dans cette pseudo-maille, les spins des atomes de fer adoptent également une configuration de type A.

Bien que la température de Néel, déterminée par effet Mössbauer, s'avère égale à 11,2 K<sup>10</sup>, l'ordre magnétique n'est décelable par diffraction neutronique qu'au dessous de 10 K. Cette différence est due à la nature des techniques utilisées, la résonance Mössbauer rendant mieux compte des interactions entre premiers voisins, alors que la diffraction des neutrons fournit une vision plus globale du phénomène.

La valeur du moment de l'ion Fe<sup>3+</sup> a été affinée à 4,2 K :  $\mu_{Fe^{3+}} = 3,0 \pm 0,1 \mu_B$ . Cette valeur ainsi que les champs hyperfins à saturation trouvés pour les fluoroferrites monodimensionnels de ce type (H = 410 kOe)<sup>6,11</sup>, sont particulièrement faibles pour un spin S = 5/2. La réduction de moment due à la covalence n'exède pas en effet 10 % dans les fluorures. Le résultat observé ici est en fait la conséquence d'une réduction de spin prévue par la théorie des ondes de spins dans les systèmes antiferromagnétiques

12-14. Très faible dans les composés tri-dimensionnels, cet effet devient beaucoup plus sensible lorsque la dimensionalité et l'anisotropie diminuent. C'est d'ailleurs sur cette base que G.P. Gupta et al. ont récemment interprété la valeur à 0 K du champ hyperfin de K<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>, ainsi que sa variation avec le champ appliqué<sup>11</sup>.

#### Etude magnétique

L'étude magnétique a été effectuée sur poudre et sur monocristal de 4 à 600 K à l'aide d'un magnétomètre à échantillon vibrant et de balances magnétiques à Bordeaux et par la méthode d'extraction de 1,5 à 80 K sous des champs pouvant atteindre 150 kOe au S.N.C.I. (CNRS Grenoble).

La variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température est donnée à la figure 3. Au-dessus de 200 K la courbe suit une loi de type Curie-Weiss avec  $\theta_c = -125$  K, et C = 4,39 ( $p = 5,93 \mu_B$ ). Le comportement au-dessous de 200 K caractérise un magnétisme de faible dimensionalité.

Les constantes d'échange intra-chaînes ont été calculées à l'aide de développements en série de hautes températures. Cette méthode mise au point dans l'approche du modèle isotrope de Heisenberg par G. Rushbrooke et P.J. Wood<sup>15</sup> a été successivement améliorée par J.C. Bonner et M.E. Fisher et par T. Smith et S.A. Friedberg<sup>16,17</sup>. Plus récemment Chi-Yuan Weng<sup>18</sup>, interpolant les résultats relatifs à des chaînes antiferromagnétiques infinies de spins S = 1/2 et S = ∞, a obtenu pour des spins de valeurs élevées, mais finies, la relation :

$$12 \chi J / N g^2 \mu_B^2 = f [kT/J S(S+1)]$$

La figure 3 permet de comparer les valeurs expérimentales et les courbes théoriques obtenues pour J/k = -9,45 K à l'aide des modèles de Smith et Friedberg d'une part, de Chi-Yuan Weng d'autre part.

Le rapport J'/J des constantes d'échanges inter- et intrachânes calculé à l'aide de la méthode d'Oguchi pour un modèle de Heisenberg<sup>19</sup> est de l'ordre de 10<sup>-3</sup>. Utilisant notre valeur de J/k, G.P. Gupta et al. avaient trouvé antérieurement une valeur analogue (J'/J = 1,4.10<sup>-3</sup>) en s'appuyant sur le rapport B<sub>A</sub>/B<sub>E</sub> des champs d'anisotropie et d'échange<sup>11</sup>.

Sous champ intense la variation de l'aimantation, linéaire avec le champ appliqué à 1,55 K, comporte une variation de pente pour un champ de l'ordre de 75 kOe pour des températures proches de T<sub>N</sub> ; à température plus élevée (T = 2 T<sub>N</sub>) la variation redevient linéaire. Ce phénomène s'explique par l'affaiblissement des interactions magnétiques à proximité du point de Néel et la plus grande facilité de réorientation des moments qui en résulte. Si toutefois on se basait sur les calculs de J.J. Smit et al. pour

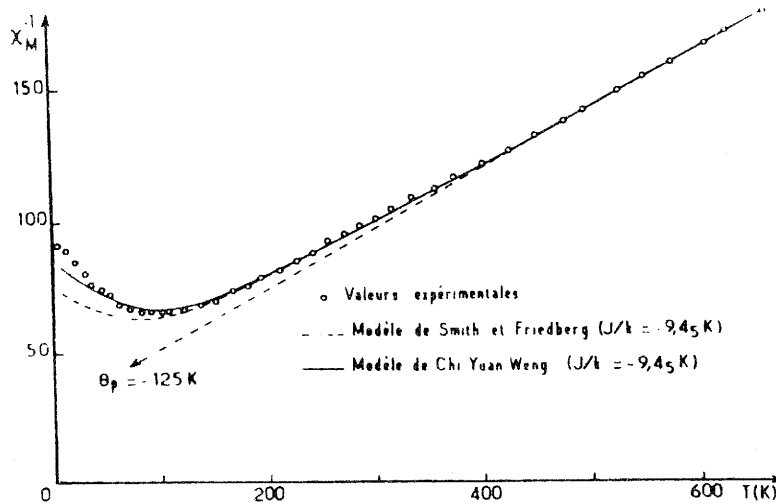


Fig. 3 - Courbe magnétique de  $K_2FeF_5$ .

des chaînes de spin  $S = 5/2$  <sup>20</sup>, la valeur théorique du champ critique  $H_C$  pour lequel les spins se réorientent ferromagnétiquement devrait être beaucoup plus élevée :  $H_C = \frac{4 z |J| S}{g \mu_B} = 1400$  kOe, le nombre de premiers voisins  $z$  étant égal à 2. Par spectroscopie Mössbauer sous un champ magnétique appliqué dans la direction des moments, G.P. Gupta et al. ont observé de leur côté sur monocristal un basculement antiferromagnétique des moments de  $90^\circ$  pour  $H = 37$  kOe.

#### Conclusions

La comparaison des résultats obtenus tant par diffraction neutronique et mesures magnétiques que par effet Mössbauer sous champ magnétique montre bien que  $K_2FeF_5$  présente, comme sa structure permettait de le supposer, un caractère mono-

dimensionnel marqué avec un rapport  $J'_{inter.}/J_{intra.} = 10^{-3}$ . Dans le domaine ordonné, la structure magnétique est de type A, et les couplages sont antiferromagnétiques entre premiers voisins d'une même chaîne, ainsi qu'entre deux chaînes entre elles. Un travail est actuellement en cours pour corréler les résultats obtenus sur  $K_2FeF_5$  et ceux des autres phases  $M_2FeF_5$  de structures relativement voisines.

Remerciements : Nous tenons à remercier Mme B. Wanklyn pour les monocristaux utilisés, M. R. Pauthenet, Directeur du SNCI à Grenoble, pour ses conseils lors de l'étude sous champs intenses, MM. G. Le Flem et M. Vlasse pour de nombreuses discussions fructueuses et M. D. Dickson pour nous avoir fait part de ses résultats avant publication.

#### REFERENCES

1. DE JONGH L.J. et MIEDEMA A.R., Adv. Phys., 23, 1 (1974).
2. STEINER M., VILLAIN J. et WINDSOR C.G., Adv. Phys., 25, 1 (1976).
3. LE FLEM G., Rev. Int. Htes Temp. et Réfract., 14, 71 (1977).
4. DINGLE R. LINES M.E. et HOLT S.L., Phys. Rev., 187, 643 (1969).
5. DANCE J.M., SOUBEYROUX J.L., FOURNES L. et TRESSAUD A., C.R. Acad. Sc., (en cours de parution).
6. HANZEL D., TRESSAUD A., DANCE J.M. et HAGENMULLER P., Solid State Commun., 22, 215 (1977).
7. VLASSE M., MATEJKA et TRESSAUD A., Acta Cryst., B33, 3377 (1977).
8. TRESSAUD A., PORTIER J., DE PAPE R. et HAGENMULLER P., J. Solid State Chem., 2, 269 (1970).
9. BERTAUT E.F., DELAPALME A. et BASSI G., J. Phys., 25, 545, (1964).
10. GUPTA G.P., DICKSON D.P.E., JOHNSON C.E. et WANKLYN B.M., J. Phys. C10, 459 (1977).

11. GUPTA G.P., DICKSON D.P.E. et JOHNSON C.E., J. Phys., C11, 215 (1978).
12. ANDERSON P.W., Phys. Rev., 86, 694 (1952).
13. KITTEL C., Quantum Theory of Solids, Wiley Ed. (1963).
14. KEFFER F., Handbuch der Physik, 18, 1 (1966).
15. RUSBROOKE G.S. et WOOD P.J., Mol. Phys. 1, 257 (1958).
16. BONNER J.C. et FISHER M.E., Phys. Rev. 135, 640 (1964).
17. SMITH T. et FRIEDBERG S.A., id. 176, 660 (1968).
18. CHI-YUAN WENG, Ph. D. thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburg, USA (1968).
19. OGUCHI T., Phys. Rev., 133, A1098 (1964).
20. SMIT J.J., DE JONGH L.J., BLÖTE H.W.J. et DE KLERK D., Colloques Internationaux CNRS, n° 242, p. 253, Paris (1975).





Solid State Communications, Vol.37, pp.479-484.  
Pergamon Press Ltd. 1981. Printed in Great Britain.

ETUDE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE ET DE LA TRANSITION  
DE TYPE "SPIN-FLOP" DE  $Rb_2FeF_5$

Alain Tressaud, Jean Louis Soubeyroux\*, Jean Michel Dance  
René Sabatier\*\* et Paul Hagenmuller

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.

Barbara M. Wanklyn

Clarendon Laboratory, Oxford, OXI 3PU, Grande-Bretagne.

(Received 19 November 1980 by E. F. Bertaut)

The nature of the magnetic interactions in the chain compound  $Rb_2FeF_5$  has been investigated using neutron diffraction and magnetic measurements under high applied fields.  $Rb_2FeF_5$  orders antiferromagnetically at  $T_N = 8.0 \pm 0.5$  K; the magnetic structure is of the  $A_z + G_x$  mode and the moment of the  $Fe^{3+}$  ion extrapolated to 0K is  $3.5 \pm 0.2 \mu_B$ , this low value being due to zero-point spin reduction. Within a chain the  $Fe^{3+}$  ions are antiferromagnetically coupled with an exchange constant of  $J/k = -8.8$  K. A spin-flop behavior has been observed and interpreted on the basis of the molecular field theory. The critical field was found to be  $H_C = 65$  kOe at 1.7 K.

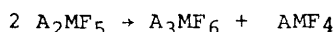
Introduction

Un certain nombre de composés fluorés comportent des structures caractérisées par des chaînes infinies d'octaèdres  $MF_6$  liés entre eux par les sommets; ce sont des fluorures de formules  $MF_5$ ,  $AMF_5$  ou  $A_2MF_5$  (où M est généralement un élément 3d, A un alcalino-terreux et A' un alcalin). En raison de distances M-M très différentes à l'intérieur d'une même chaîne d'une part et entre deux chaînes d'autre part, ces phases sont propices à l'établissement d'un magnétisme mono-dimensionnel 1,2.

Dans la série des composés  $A_2FeF_5$  (A = K, Rb, Cs) précédemment préparés au laboratoire 3, un tel comportement avait été observé pour  $K_2FeF_5$  4,5. Cet article est consacré à l'étude magnétique et par diffraction neutronique de  $Rb_2FeF_5$ , l'étude par résonance Mössbauer ayant été effectuée parallèlement sur le même matériau par D. Dickson à l'Université de Liverpool 6.

Préparation et structure de  $Rb_2FeF_5$

$Rb_2FeF_5$  est préparé en tube d'or à 700°C par réaction à l'état solide à partir de mélanges stoechiométriques de RbF et  $FeF_3$ . Les phases  $A_2MF_5$  comportent en général une fusion incongruente et se décomposent selon la réaction :



Les monocristaux de  $Rb_2FeF_5$  ont été obtenus par la méthode de flux en atmos-

phère fluorurante<sup>7</sup>. Le mélange réactionnel, composé de RbF,  $FeF_3$ ,  $NH_4HF_2$  et  $PbCl_2$  était porté à 650°C dans un creuset de platine, le refroidissement ayant lieu à la vitesse de quelques degrés/h jusqu'à 300°C.

$Rb_2FeF_5$  cristallise dans le groupe spatial orthorhombique Pnma avec les paramètres cristallins :  $a = 7,535$  Å,  $b = 5,785$  Å,  $c = 11,983$  Å. Les données cristallographiques montrent que  $Rb_2FeF_5$ , dont la projection du réseau sur le plan (010) est représentée à la figure 1 est isotype de  $K_2VO_2F_3$  8 et de  $Rb_2CrF_5$  9. Le réseau est constitué de chaînes fluorées  $(FeF_5)_n^{2-}$  dirigées selon l'axe b et composées d'octaèdres très peu distordus liés entre eux par des sommets en position cis ( $1,864$  Å  $\leq$  Fe-F  $\leq$  2,003 Å, avec une distance moyenne Fe-F = 1,917 Å). Les atomes de rubidium qui assurent la cohésion de l'ensemble présentent la coordination 10 avec deux types de distances moyennes Rb-F (2,943 et 2,996 Å). La distance entre deux atomes de fer plus proches voisins est de 4,0 Å à l'intérieur d'une chaîne et de 5,88 Å entre deux chaînes parallèles. Ces valeurs sont voisines de celles trouvées pour  $K_2FeF_5$  qui possède une structure similaire formée de chaînes en zig-zag 10.

Etude par diffraction neutronique

Les diffractogrammes de  $Rb_2FeF_5$  ont été enregistrés à température ambiante et à diverses températures comprises

Adresses permanentes :

\* ILL, BP n° 156, Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France.

\*\* Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Clermont-Ferrand II, 63170 Aubière, France.

entre 2 et 50 K sur le goniomètre à multidéfecteurs DiB de l'Institut Laue-Langevin ( $\lambda = 2,524 \text{ \AA}$ ).

Le calcul des intensités nucléaires a été effectué pour le groupe Pnma. L'affinement du facteur d'échelle conduit à un facteur de reliabilité  $R = 0,06$ . Compte tenu du grand nombre de paramètres à déterminer par rapport au nombre de raies indépendantes, nous n'avons pu affiner la structure sur spectre de poudre. La faible valeur obtenue pour R permet toutefois de confirmer l'isotypie avec  $Rb_2CrF_5$ .

Au-dessous de 7,5 K apparaissent sur les diffractogrammes des raies magnétiques qui s'indexent dans la maille nucléaire dont les paramètres, affinés à 2K, sont les suivants :  $a = 7,496(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,772(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 11,940(3) \text{ \AA}$  (Fig. 2).

Pour le groupe d'espace Pnma, avec un vecteur de propagation  $k = (0,0,0)$ , la base des représentations irréductibles est formée par les composantes des vecteurs :

$$\begin{aligned} F &= S_1 + S_2 + S_3 + S_4 \\ G &= S_1 - S_2 + S_3 - S_4 \\ C &= S_1 + S_2 - S_3 - S_4 \\ A &= S_1 - S_2 - S_3 + S_4 \end{aligned}$$

où  $S_i$  ( $i = 1, 2, 3, 4$ ) désigne le spin du cation  $i$ . Les atomes de fer, situés en sites 4(c), ont été numérotés dans l'ordre suivant :  $S_1(x, 1/4, z)$ ,  $S_2(\bar{x}, 3/4, \bar{z})$ ,  $S_3(1/2 + x, 1/4, 1/2 - z)$ ,  $S_4(1/2 - x, 3/4, 1/2 + z)$ , ce qui conduit aux représentations irréductibles données au tableau III.

La forte intensité de la raie 100 et la présence des raies 010 et 001 permettent de conclure à la non-colinéarité des spins. Un affinement de modèle magnétique montre que le mode principal est  $A_z$  ; il peut lui être associé un mode  $G_x$ , cet arrangement correspond à la représentation  $\Gamma_{1u}$  (Tableau I). Le groupe de Shubnikov est donc Pnma'.

TABLEAU I

Représentations irréductibles du groupe Pnma (pour  $k=(0,0,0)$ )

$\Gamma_j$	$2_{1x}$	$2_{1z}$	$\bar{1}$	4(c)	
$\Gamma_{1g}$	+	+	+	$C_y$	.
$\Gamma_{2g}$	-	+	+	$C_x$	$F_z$
$\Gamma_{3g}$	+	-	+	$F_x$	$C_z$
$\Gamma_{4g}$	-	-	+	.	$F_y$
$\Gamma_{1u}$	+	+	-	$G_x$	$A_z$
$\Gamma_{2u}$	-	+	-	.	$G_y$
$\Gamma_{3u}$	+	-	-	.	$A_y$
$\Gamma_{4u}$	-	-	-	$A_x$	$G_z$

L'affinement de la structure magnétique réalisé avec le programme A.M.S. de

l'ILL 12 a conduit aux valeurs qui figurent au tableau II.  $S_z$  et  $S_x$  sont les

TABLEAU II

Affinement de la structure magnétique de  $Rb_2FeF_5$

T(K)	2	3,5	4,5	6,6	7,5
$S_z (\mu_B)$	2,83	2,53	2,30	1,88	0,95
$S_x (\mu_B)$	1,30	1,0	0,96	0,66	0,4
$S (\mu_B)$	3,10	2,72	2,50	2,0	1,03
$\varnothing$	24,7°	21,6°	22,7°	19,3°	22,8°
R %	10,8	11,2	9,5	11,0	11,6

composantes des modes  $A_z$  et  $G_x$ , S et  $\varnothing$  le spin résultant et la phase. Les intensités magnétiques observées et calculées à 2 K sont indiquées au tableau III. La structure magnétique de  $Rb_2FeF_5$  apparaît à la figure 1. Les moments magnétiques sont situés dans le plan  $zOx$  et présentent une composante à la fois selon  $Ox$  et selon  $Oz$ . A l'intérieur d'une même chaîne les spins sont couplés antiparallèlement.

La variation du moment résultant avec la température (Fig. 3) montre d'une

TABLEAU III

Intensités magnétiques observées (paramétrage gaussien) et calculées à 2K

h k l	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
0 0 1	0,57	0,54
1 0 0	13,65	11,88
1 0 1	4,63	4,45
0 1 0	3,28	3,43
0 1 1	20,46	22,16
1 0 2	7,81	8,00
1 1 0	8,26	9,48
1 1 1	4,58	5,54
0 1 2	4,22	3,17
0 0 3	2,93	2,54
1 1 2	3,75	5,05
2 0 1	15,78	17,35
1 0 3	2,34	3,79

part que la saturation magnétique n'est pas atteinte à 2 K, observation qui est confirmée par la présence à cette température d'une bosse de diffraction diffuse; d'autre part l'extrapolation de la courbe conduit à un moment absolu de  $3,5 \pm 0,2 \mu_B$  environ et à une température de Néel  $T_N = 8,0 \pm 0,5 \text{ K}$ . Cette valeur est voisine de celle obtenue par résonance Mössbauer par G.P. Gupta et al. ( $T_N = 9,3 \text{ K}$ )<sup>6</sup>.

Une bosse de diffraction diffuse observée dans le domaine angulaire  $10^\circ \leq \theta \leq 18^\circ$ , comporte une intensité maximale vers 10 K. Ce phénomène s'atténue à basse température avec l'établissement de l'ordre tridimensionnel. A température élevée il persiste jusqu'à 50 K, valeur cinq fois supérieure environ à la température d'ordre.

LA TRANSITION DE TYPE "SPIN-FLOP" DE  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$

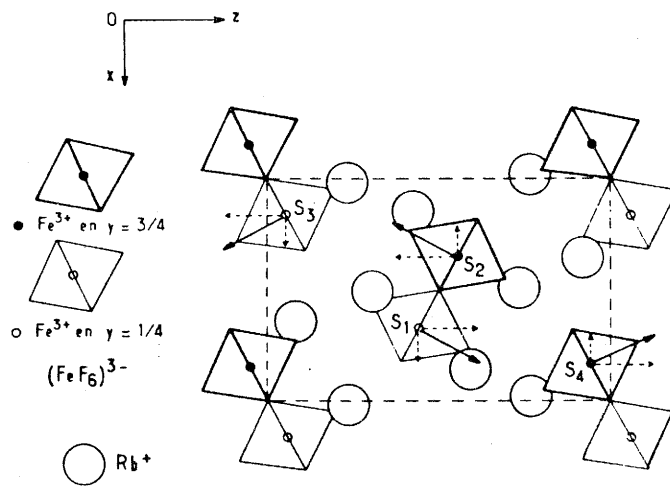


Fig. 1 - Projection de la structure magnétique de  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$  sur le plan (010).

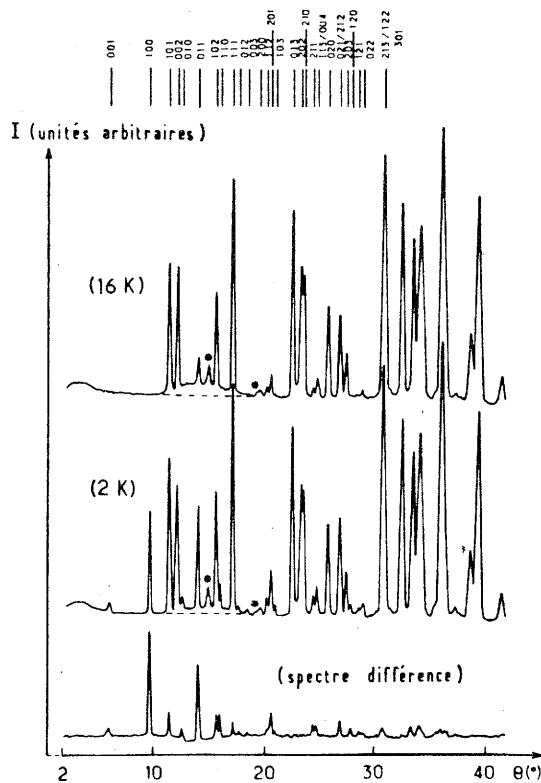


Fig. 2 - Diffractogrammes de  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$  à 16 K, 2K et leur spectre différence (\*  $\text{Rb}_3\text{FeF}_6$ ).

Etude magnétique

L'étude magnétique a été effectuée sur poudre et sur monocristal de 4 à 400 K à l'aide de balances magnétiques de type Faraday et d'un magnétomètre à échantillon

vibrant à Bordeaux et de 1,6 à 50 K par la méthode d'extraction sous des champs magnétiques pouvant atteindre 150 kOe au Service National des Champs Intenses du CNRS à Grenoble.

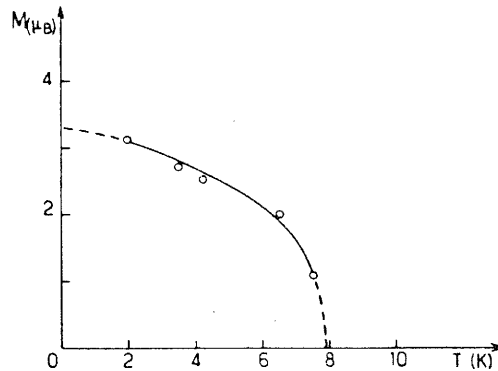


Fig. 3 - Variation du moment magnétique avec la température.

La figure 4 fournit la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour des champs appli-

leurs expérimentales et la courbe théorique obtenue pour  $J/k = -8,8 \text{ K}$ . Le rapport des constantes d'échanges

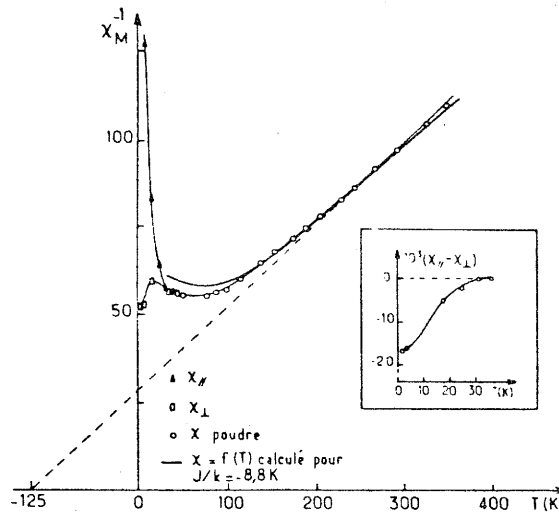


Fig. 4 - Variation des susceptibilités de  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$ .

qués inférieurs à 20 kOe. Au-dessus de 220 K on observe une loi de type Curie-Weiss ( $\theta_p = -125 \text{ K}$ ,  $C = 4,32$ ). On peut noter que les mesures ont été effectuées sur de petits monocristaux : sous forme pulvérulente en effet  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$  a tendance à fixer de l'eau atmosphérique, les propriétés magnétiques s'en trouvant alors considérablement modifiées.

La constante d'échange à l'intérieur des chaînes a été calculée à l'aide de la méthode des développements en série de hautes températures, méthode mise au point par G.S. Rushbrooke et P.J. Wood<sup>13</sup> et adaptée par Chi-Yuan Weng à des valeurs de spins élevées, mais finies<sup>14</sup>. La figure 4 permet de comparer les va-

interetintrachaines (respectivement  $J'$  et  $J$ ) a été évalué par la méthode d'Oguchi<sup>15</sup> pour un modèle de type Heisenberg :  $\eta = J'/J \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$ . Il est du même ordre de grandeur que celui trouvé pour les phases similaires  $\text{K}_2\text{FeF}_5$ <sup>2</sup> et  $\text{N}_2\text{H}_6\text{FeF}_5$ <sup>1</sup>.

Une étude sur monocristal de dimensions  $2 \times 2 \times 3 \text{ mm}$  a permis de mettre en évidence un phénomène de basculement de spins ou "spin-flop" sous champs appliqués intenses. La figure 5 représente la variation de l'aimantation avec un champ magnétique successivement appliqué selon  $O\bar{Y}$  perpendiculairement au plan d'antiferromagnétisme, et selon  $O\bar{Z}$ . Au-dessous de 18 K une très grande instabilité de l'aimantation est observée pour  $H < 20 \text{ kOe}$ .

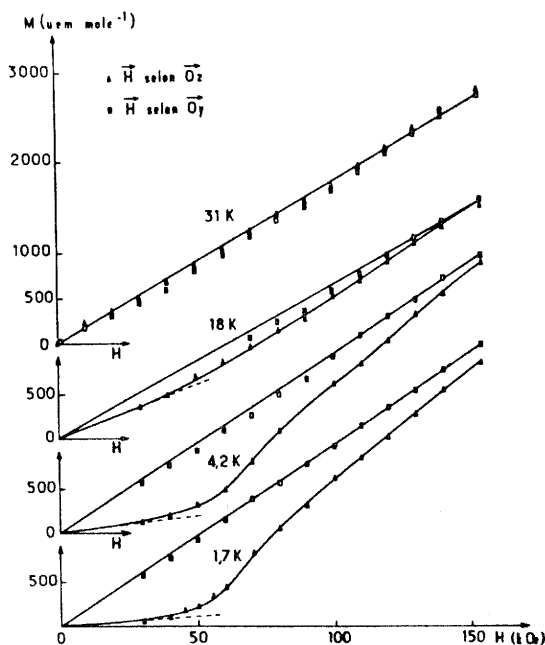


Fig. 5 - Variation de l'aimantation d'un monocristal de  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$  pour diverses orientations du champ magnétique appliqué.

Les courbes obtenues à 1,7 et 4,2 K avec  $\vec{H}$  initialement dirigé selon  $Oz$  montre clairement la présence d'un champ critique  $H_C$  au-dessus duquel les moments, tout en restant couplés antiferromagnétiquement, se réorientent perpendiculairement au champ appliqué, effectuant un véritable basculement. La valeur du champ critique  $H_C = 65$  kOe varie peu avec la température.

Le phénomène de "spin-flop" a été interprété par L. Néel à l'aide du modèle du champ moléculaire appliqué à deux sous-réseaux et développé ensuite par divers auteurs 16-18. Le champ critique  $H_C$  peut être relié au champ d'échange  $H_E$  et au champ d'anisotropie  $H_A$  par la relation :

$$H_C = \left[ \frac{(2H_E + H_A)H_A}{1-\alpha} \right]^{1/2},$$

et pour de faibles valeurs du rapport  $H_A/H_E$  :

$$H_C = \left[ \frac{2H_E \cdot H_A}{(1-\alpha)} \right]^{1/2}$$

expressions dans lesquelles  $\alpha = \chi_{\parallel}/\chi_{\perp}$ . Ce modèle fournit également la valeur de la susceptibilité perpendiculaire :

$$\chi_{\perp} = \frac{M}{(H_E + H_A)}$$

En utilisant les valeurs expérimentales

$M_{\text{extrap.}} = 3,5 \mu_B$  et  $\alpha(4,2 \text{ K}) = 0,2$ , les divers champs mis en jeu peuvent être déterminés :  $H_E = 1000$  kOe,  $H_A = 1,5$  kOe. Ainsi  $H_A/H_E = 1,5 \cdot 10^{-3}$ , rapport comparable à ceux mis en évidence pour  $\text{KFeF}_4$  19 et  $\text{K}_2\text{FeF}_5$  5.

### Conclusions

La présence de fortes interactions monodimensionnelles dans  $\text{Rb}_2\text{FeF}_5$  a pu être cernée à l'aide de chacune des techniques mises en oeuvre :

- présence d'une bosse de diffraction diffuse sur les spectres de diffraction neutronique jusqu'à des températures cinq fois supérieures environ à  $T_N$ ;
- valeur non négligeable de  $\chi_{\parallel}$  à basse température ;
- variation thermique de  $(\chi_{\parallel} - \chi_{\perp})$  (Fig. 4) qui montre qu'il faut également atteindre des températures élevées pour obtenir des valeurs identiques de  $\chi_{\parallel}$  et  $\chi_{\perp}$ . Ce phénomène a été récemment paramétré par R.E. Stahlbush et J.C. Scott pour des complexes organiques à chaînes à base de chrome ; ces auteurs confirment la présence d'interactions antiferromagnétiques dans les chaînes bien au-dessus de la température d'ordre 20.

**Remerciements** : nous tenons à remercier le Professeur R. Pauthenet pour les études effectuées à Grenoble sous champs intenses.

REFERENCES

1. HANŽEL D., TRESSAUD A., DANCE J.M. et HAGENMULLER P., Solid State Commun., 22, 215 (1977).
2. DANCE J.M., SOUBEYROUX J.L., FOURNES L. et TRESSAUD A., C.R. Acad. Sci., 288, 37 (1979).
3. TRESSAUD A., PORTIER J., de PAPE R. et HAGENMULLER P., J. Solid State Chem., 2, 269 (1970).
4. SABATIER R., SOUBEYROUX J.L., DANCE J.M., TRESSAUD A., WINTENBERGER M. et FRUCHART D., Solid State Commun., 29, 383 (1979).
5. GUPTA G.P., DICKSON D.P.E. et JOHNSON C.E., J. Phys. C11, 215 (1978).
6. GUPTA G.P., DICKSON D.P.E., JOHNSON C.E. et WANKLYN B.M., J. Phys. C11, 3889 (1978).
7. WANKLYN B.M., J. Mat. Sci. 10, 1487 (1975).
8. RYAN R.R., MARTIN S.H. et REISFELD M., Acta Cryst., B27, 1270 (1971).
9. JACOBONI C., de PAPE R., POULAIN M., LE MAROUILLE J.Y. et GRANDJEAN D., Acta Cryst. B30, 2688 (1974).
10. VLASSE M., MATEJKA G., TRESSAUD A. et WANKLYN B.M., Acta Cryst. B33, 3377 (1977).
11. VINCENI H. et BERTAUT E.F., J. Phys. Chem. Solids, 34, 151 (1973).
12. WOLFERS P., Thèse de 3ème Cycle, Grenoble (1970).
13. RUSHBROOKE G.S. et WOOD P.J., Mol. Phys. 1, 257 (1958).
14. CHI-YUAN WENG, Ph. D. Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburg (1968).
15. OGUCHI T., Phys. Rev. 133, A 1098 (1964).
16. NEEL L., Ann. Phys., 5, 232 (1936).
17. NAGAMIYAT., YOSIDA K. et KUBO R., Adv. Phys. 4, 1 (1955).
18. HOLMES L., EIBSCHÜTZ M. et GUGGENHEIM H.J., Solid State Commun., 7, 973 (1969).
19. HEGER G., GELLER R. et BABEL D., Solid State Commun., 9, 335 (1971).
20. STAHLBUSH R. et SCOTT J.C., Solid State Commun., 33, 707 (1980).

## MAGNETIC STRUCTURES AND ONE-DIMENSIONAL ANTIFERROMAGNETISM OF $M_2Fe^{III}F_5$ FLUORIDES (M = K, Rb, Cs)

J. M. DANCE, J. L. SOUBEYROUX, R. SABATIER\*, L. FOURNES, A. TRESSAUD and P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

One-dimensional antiferromagnetism has been investigated in  $M_2FeF_5$  type fluorides via neutron diffraction, magnetic measurement and Mössbauer resonance techniques. The magnetic structures have been established for the three compounds where the chains arrangements are different.

Crystal structures presenting infinite chains of polyhedra containing magnetic ions allow the presence of one-dimensional magnetic properties. In the fluorides, this class of compounds is represented by most of  $A^I B^{III} F_5$  and  $A_2^I B^{III} F_5$  compounds (A = alkali, alkali-earth metals, B = transition element) [1, 2]. We report here the magnetic properties of  $M_2FeF_5$  compounds (M = K, Rb, Cs) which present a skeleton formed of infinite chains of  $(FeF_6)^{3-}$  octahedra.

### 1. Preparation and structures

$M_2FeF_5$  compounds are prepared from MF and  $FeF_3$  via solid state reactions in gold tubes sealed under argon. Temperature of reaction ranges from 700°C for the potassium compound to 400°C for the caesium compound.

The structures of the potassium and rubidium compounds have been solved on single crystals; their crystallographic parameters are given in table 1 as well as the intrachain and interchain Fe-Fe distances.

The  $K_2FeF_5$  structure presents zig-zag chains of cis corner sharing  $(FeF_6)^{3-}$  octahedra [3]. Crystal data on  $Rb_2FeF_5$  show that this compound is isostructural to  $Rb_2CrF_5$  [4]. It consists of  $(FeF_6)^{3-}$  octahedra sharing two adjacent vertices parallel to the *b* axis, thus forming files isolated by the rubidium atoms (fig. 1). Although it has not yet been possible to obtain single crystals of  $Cs_2FeF_5$ , the powder diffraction patterns show that the unit cell can also be deduced from that of  $Rb_2CrF_5$ . Nevertheless, the space-group must be different due to the presence of additional lines.

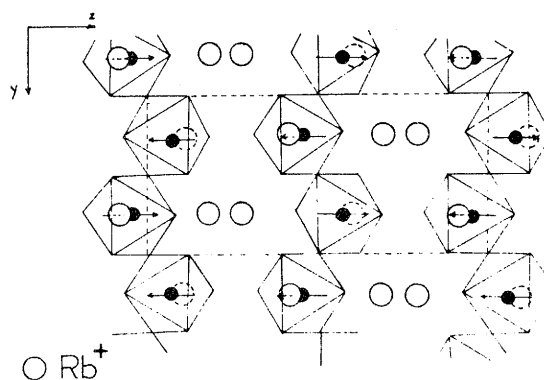


Fig. 1. Crystal structure and projection of the moments on the (yOz) plane in  $Rb_2FeF_5$ .

### 2. Magnetic properties

Powder magnetic measurements on the three compounds are shown in fig. 2. They are characterized by broad minima on the  $\chi^{-1}$  vs. *T* curves implying the existence of a low-dimensional magnetism. The exchange constants given in table 2 are determined via high temperature expansion series calculation, the curve which gives the best fit with the experimental values being shown in fig. 2. The ratio  $\eta = J'/J$  of the inter- and intrachain exchange constants can be determined by Oguchi's method and gives the ending of the 1-D character of these compounds. High field measurements have been performed on these compounds up to 15 T.

Concerning  $Rb_2FeF_5$ , an important variation has been detected around 4 T which could correspond to an antiferromagnetic rearrangement within the chains as observed by Mössbauer resonance under applied magnetic field in  $K_2FeF_5$  [5].

### 3. Neutron diffraction

$K_2FeF_5$ : The 3-D magnetic ordering is detected below 10 K; the magnetic lines can be indexed in

\*Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Clermont-Ferrand II, 63170 Aubieres, France

TABLE 1  
Crystallographic parameters of M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> compounds

	Space group	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	Intrachain Fe-Fe (Å) distance	Fe-Fe (Å) Interchain distance
K <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	Pna2 <sub>1</sub>	20.39	12.84	7.40	3.8	5.70
Rb <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	Pnma	7.535	5.785	11.983	4.0	5.88
Cs <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	-	7.84	5.95	12.567	-	-

TABLE 2  
Magnetic parameters of M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> phases

	<i>C</i>	<i>θ</i> (K)	<i>J/k</i> (Weng) (K)	<i>η = J'/J</i>
K <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	4.39	-125	-9.45	3.8 × 10 <sup>-3</sup>
Rb <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	4.32	-125	-8.78	2.4 × 10 <sup>-3</sup>
Cs <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	4.52	-135	-8.01	1.1 × 10 <sup>-3</sup>

the nuclear cell and intensity calculations show that the moments are parallel (or close) to the [010] axis. The value of the moment of Fe<sup>3+</sup> ion at 4.2 K confirms the zero-point spin reduction.

Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>: The nuclear cell has been indexed in the Pnma group with *R* = 0.06 confirming the identity of Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> with Rb<sub>2</sub>CrF<sub>5</sub>. The magnetic lines appear below 7.5 K and can be indexed in the nuclear cell. The high intensity of the (100) line and the simultaneous presence of the (010) and (001) lines indicate that the spins are not collinear. Refinement in the Shubnikov group Pnma' gives the interaction model represented on fig. 1. The variation of the moment with temperature indicates that it is not saturated at 2 K; an extrapolation

leads to a value  $\mu_{Fe^{3+}} = 3.5 \mu_B$  and to  $T_N = 8$  K. On our diagrams, the 1-D ordering can be seen in the range 10–20 K by a broad diffuse bump. The diffuse scattering persists until 2 K where 3-D ordering is not still perfect (fig. 3a).

Cs<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>: No structure refinement was tried in the case of the nuclear cell of Cs<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> due to the uncertainty of the space group. The magnetic lines appear below 5 K and can be indexed in the nuclear cell. The presence of the (100), (010) and (001) lines tends to prove that the arrangement of the moments is the same as in Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>. No refinement was made to determine the magnetic structure, but the difference spectrum which is strongly identical to that of Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> (fig. 3b) clearly indicates a great analogy between the two magnetic structures.

The common features of the magnetic structures of the M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> fluorides are antiferromagnetic interactions between Fe atoms within each chain and also between the nearest ones.

#### 4. Mössbauer resonance

Table 3 collects the data obtained on M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> compounds by Mössbauer resonance. As K<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> and Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> have already been studied by Gupta [6, 7] we have focused our attention on Cs<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> which Néel temperature is 5 K. Just around *T<sub>N</sub>* the central quadrupole doublet shows an asymmetry which could be explained by a cluster behaviour of magnetically ordered chains. Due to a nonsaturation phenomenon it has not been possible to determine precisely the internal field of Cs<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>. Nevertheless, as in the other M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> compounds, the observed reduction of the moment (about 30%) cannot be explained by covalence effects since they do not exceed 10% in fluorides but can rather be due to zero-point spin reduction. This reduction was predicted by spin wave theory in antiferromagnetic low-dimensional systems.

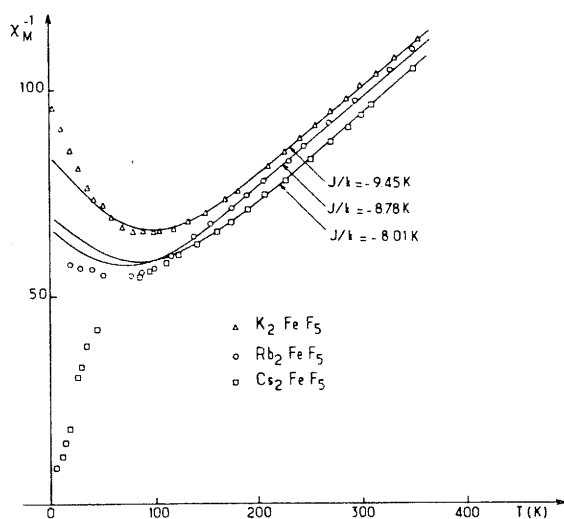


Fig. 2. Magnetic susceptibility data of M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> compounds. Full curves are the best fit with C. Y. WENG calculations.



TABLE 3  
Mössbauer data on M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> compounds

		$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$H_{int.}$ (kG)	$T_N$ (K)	Ref.
K <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	300 K	0.42	0.72			6
	4.2 K	0.53	0.7	410	11.2	6
Rb <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	300 K	0.42	0.72			7
	4.2 K	0.55	0.68	420	9.3	7
	300 K	0.41	0.68			this work
	4.2 K	0.54		415	7	this work
Cs <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	300 K	0.43	0.83			
	4.2 K	0.54(1)	0.76	340	5	this work
		0.58(2)				

(1) Value corresponding to the central doublet.

(2) Value corresponding to the magnetic sextuplet.

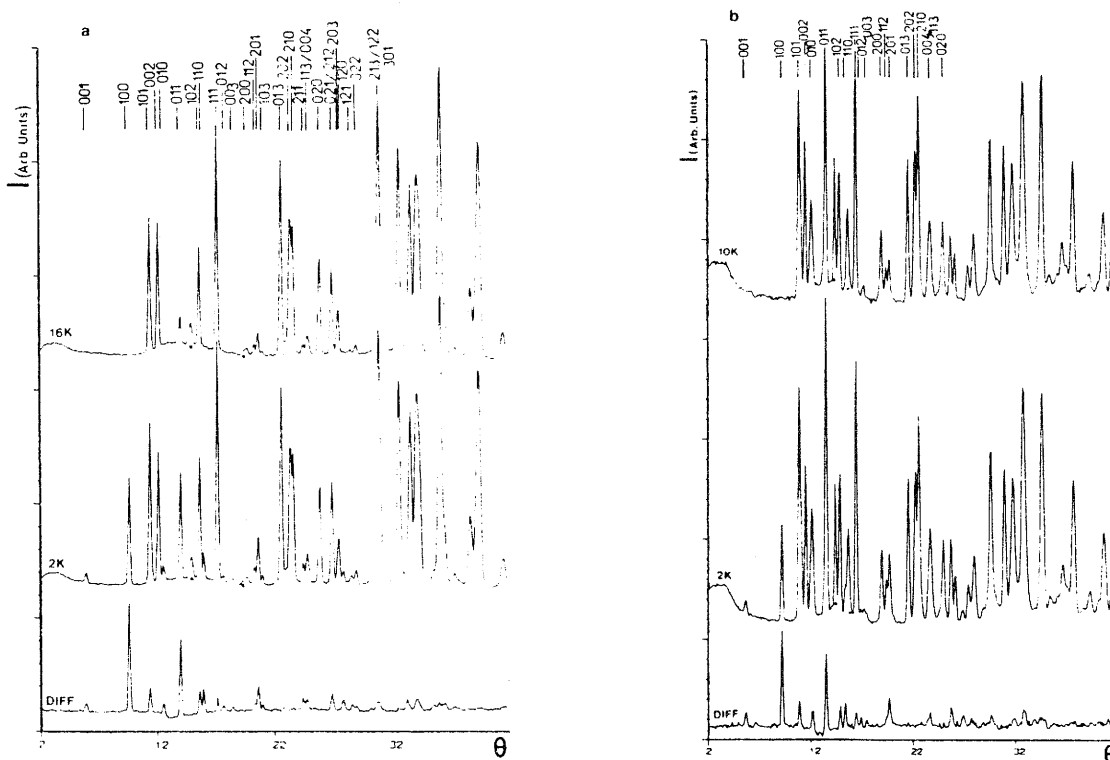


Fig. 3. Neutron diffraction spectra of (a) Rb<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> and (b) Cs<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub>.

The study of the magnetic interactions in chain-type M<sub>2</sub>FeF<sub>5</sub> compounds has shown that in the ordered state the magnetic atoms are antiferromagnetically coupled within each chain and between adjacent ones. Above order temperatures low-dimensional behaviour has been followed by several techniques: susceptibility measurements, via high temperature expansion series, or  $J'/J$  values and neutron diffraction measurements by the presence of diffuse scattering bump.

The authors are indebted to Dr. B. M. Wanklyn for supplying single crystals.

**References**

- [1] D. Hanzel, A. Tressaud, J. M. Dance and P. Hagenmuller, *Solid State Commun.*, 22 (1977) 215.
- [2] J. M. Dance, J. L. Soubeyrou, L. Fournes and A. Tressaud, *C. R. Acad. Sci.* 288 (1979) 37.
- [3] M. Vlasse, G. Matejka and A. Tressaud, *Acta Cryst.* B33 (1977) 3377.
- [4] C. Jacoboni, R. de Pape, M. Poulain, J. Y. le Marouille and D. Grandjean, *Acta Cryst.* B30 (1974) 2688.
- [5] G. P. Gupta, D. P. E. Dickson and C. E. Johnson, *J. Phys.* C11 (1978) 215.
- [6] G. P. Gupta, D. P. E. Dickson, C. E. Johnson and B. M. Wanklyn, *J. Phys.* C10 (1977) L459.
- [7] G. P. Gupta, D. P. E. Dickson, C. E. Johnson and B. M. Wanklyn, *J. Phys.* C11 (1978).

## 2. COMPOSES BIDIMENSIONNELS

### 2.1 - Type structural $K_2NiF_4$

La structure  $K_2NiF_4$  peut être décrite comme constituée de couches d'octaèdres  $NiF_6$  liés entre eux par quatre sommets communs dans deux directions de l'espace. La rigidité du réseau est assurée par les ions  $K^+$  situés entre ces couches dans des sites de coordinence 9 (fig. 3).

La distance entre couches est approximativement double de celle déterminée entre deux nickel proches voisins à l'intérieur d'une couche. Une telle disposition laissait prévoir l'apparition de magnétisme bidimensionnel.

Si les fluorures de structure  $K_2NiF_4$  ont fait l'objet de nombreux travaux (1-4), les données concernant les oxydes sont fragmentaires, voire contradictoires. Une étude systématique de leurs propriétés magnétiques a donc été entreprise au laboratoire.

Les résultats qui figurent dans ce mémoire concernent les phases  $Sr_2MnO_4\beta$ ,  $SrLaFeO_4$ ,  $SrLaCoO_4$ , où les couches magnétiques comportent respectivement un ion  $d^3$ ,  $d^5$  et  $d^6$  ainsi que  $Sr_{1.50}La_{0.50}MnO_4$  où le manganèse est présent simultanément et en quantités égales aux degrés d'oxydation +III et +IV.

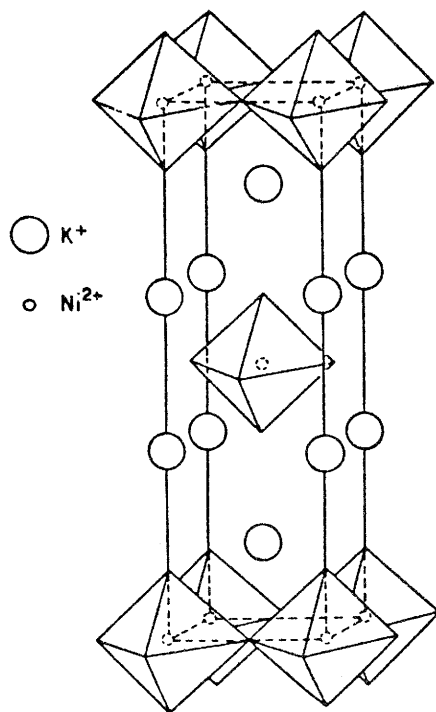


Figure 3 : Type structural  $K_2NiF_4$

- 
- (1) DE JONGH L.J. et MIEDEMA A.R., Adv. Physics, 23, 1 (1974)
  - (2) SAMUELSEN E.J., J. Phys.Chem. Solids, 35, 785 (1974)
  - (3) BIRGENEAU R.J., GUGGENHEIM H.J. et SHIRANE G., Phys. Rev. Lett., 22, 720 (1969).  
Phys. Rev. B, 1, 2211 (1970).
  - (4) LINES M.E., Phys. Rev., 164, 736 (1967).

BIDIMENSIONAL MAGNETIC PROPERTIES OF  $\beta$  -  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$

Jean-Claude BOULOUX, Jean-Louis SOUBEYROUX\*, Gilles LE FLEM  
and Paul HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de BORDEAUX I,  
351 cours de la Libération, 33405 TALENCE, Cedex, France.

ABSTRACT :

$\beta$  -  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  belongs to the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type structure. The magnetic structure studied by neutron diffraction is characterized by antiferromagnetic interactions between nearest neighbor  $\text{Mn}^{4+}$  ions. The value of the exchange integral  $J/k$  calculated by the high temperature series expansion method is about - 80 K. All magnetic properties of  $\beta$  -  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  show the 2D-character of the magnetic interactions and illustrate the strong covalency of the Mn-O bonds within the magnetic layers.

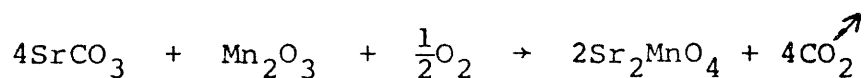
\*Permanent address : I.L.L., 156 X, 38042 GRENOBLE, France.

In the scope of a general study of the magnetic properties of layer oxides, we discuss hereby the results obtained for  $\beta$  -  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  which has a  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  type structure.

$\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  was first prepared by BALTZ and PLIETH. The phase obtained was identified as isostructural with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ; the cell parameters were :  $a = 3.79 \text{ \AA}$  and  $c = 12.43 \text{ \AA}$  (1). In a previous study of the strontium-manganese-oxygen system, MIZUTANI and al. have shown that  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  exists actually with two allotropic forms : a low temperature  $\alpha$  - variety of undetermined structure and a high-temperature  $\beta$  - form with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  - type structure, whose cell parameters are close to those determined previously :  $a = 3.787 \text{ \AA}$  and  $c = 12.495 \text{ \AA}$  (2). The  $\alpha \rightarrow \beta$  transformation takes place between  $1500^\circ$  and  $1600^\circ\text{C}$ . The high temperature form  $\beta$  can be obtained by quenching to room temperature, the reverse  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation occurs only when the sample is annealed for 8 hours at  $1200^\circ\text{C}$ .

#### I - PREPARATION

$\beta$  -  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  has been obtained by heating  $\alpha$  -  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  in air at  $1650^\circ\text{C}$  for 30 minutes, the latter being prepared upon calcination in an oxygen stream of a mixture of  $\text{SrCO}_3$  and  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  according to :



Two successive heating treatments of 15 hours at  $900^\circ\text{C}$  and of 15 hours at  $1200^\circ\text{C}$  were necessary to obtain a pure  $\alpha$  - phase.

The cell parameters of the  $\beta$  - phase :  $a = 3.787 \text{ \AA}$  and  $c = 12.496 \text{ \AA}$  are very close to those announced before. The X-ray diffraction spectrum confirms that  $\beta$  -  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  is isostructural with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . The observation of systematic extinctions corresponding to  $h + k + l = 2n + 1$  agrees with space group  $\text{I4/mmm}$ , typical of

tetragonal  $K_2NiF_4$  - type phases.

Due to the preparation method it may be supposed that  $\beta - Sr_2MnO_4$  contains a certain number of  $Mn^{3+}$  ions which, although small, is not negligible. As shown previously, the presence of some  $Mn^{3+}$  ions in such a material leads to a sharp increase in electronic conductivity and conversely a rapid decrease in the activation energy for conduction (3).

Conductivity measurements on  $\beta - Sr_2MnO_4$  have been carried out between 300 and 700 K. The variation of  $\log \sigma$  with reciprocal temperature is given in Fig. 1. The results are similar to those previously obtained for  $Ca_2MnO_4$ . A small conductivity and a high activation energy for conduction are observed ( $\Delta E = 0.39$  eV), suggesting thus the presence of a relatively little  $Mn^{3+}$  ions in the samples.

Magnetic measurements are consistent with this result. The variation of magnetization with applied field suggests that there is no ferromagnetic component in the sample at low temperature due to significant  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$  coupling.

## II - NEUTRON DIFFRACTION STUDY

The neutron diffraction patterns have been obtained with the high resolution diffractometer  $D_{1B}$  of the Laue-Langevin Institute using wave-length  $\lambda = 2.52$  Å. Filters of pyrolytic graphite were put into the incident beam to avoid second and third harmonic contaminations. Powders were placed in a vanadium holder whose contribution at  $\theta = 36^\circ$  is indicated in the patterns.

### 1) Crystallographic structure determination

This study has been made in order to determine the atomic positions in the unit cell, particularly those of oxygen. The Fermi lengths used were :

$$\bar{b}_{Sr} = 0.69 \cdot 10^{-12} \text{ cm} , \bar{b}_{Mn} = -0.37 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \text{ and } \bar{b}_O = 0.597 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \quad (4).$$

The patterns have been obtained at 300 and 4.2 K, peaks representing magnetic contribution are not taken into account for

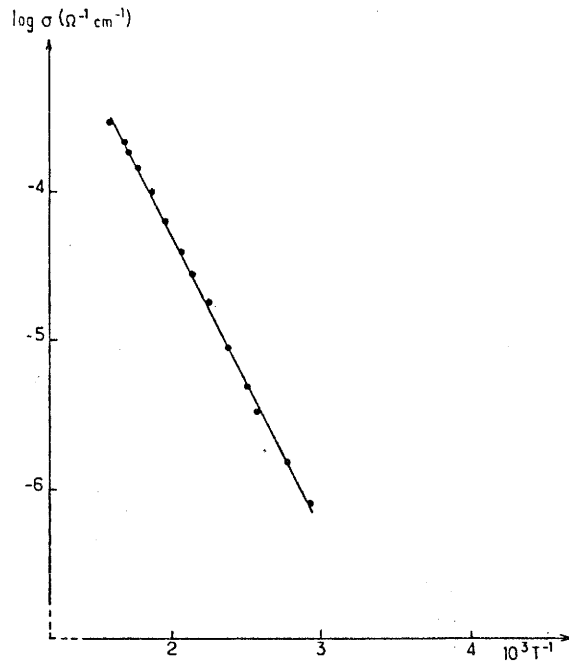


FIG. 1 : Variation of  $\beta - \text{Sr}_2\text{MnO}_4$  conductivity with temperature ( $\Delta E = 0.39 \text{ eV}$ )

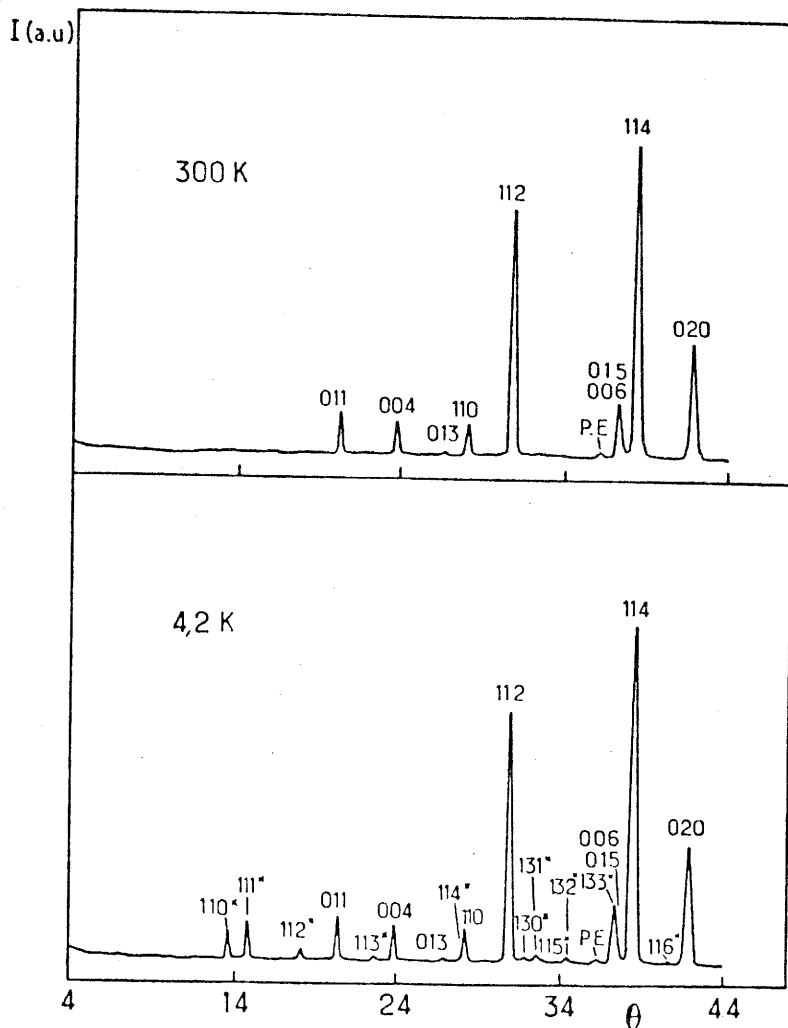


FIG. 2 : Neutron diffraction patterns of  $\beta - \text{Sr}_2\text{MnO}_4$  at 4.2 and 300 K

the last temperature (Fig. 2). The calculations were carried out on the basis of the atomic positions in a  $K_2NiF_4$  structure with  $I4/mmm$  space group.

A reliability factor  $R = 0.02$  was obtained with atomic positions given as in Table I.

The  $\beta - Sr_2MnO_4$  structure consists of a stacking of two-dimensional layers, perpendicular to the c-axis, these layers being built up of  $[MnO_6]$  octahedra sharing common corners with four surrounding octahedra. The rigidity of the lattice is maintained by  $Sr^{2+}$  ions which occupy 9 - coordinate sites.

At 300 K the  $Mn-O_I$  distance in the equatorial plane is equal to  $1.894 \text{ \AA}$ , which is slightly smaller than both the sum of the ionic radii for  $Mn^{4+}$  and  $O^{2-}$  ions ( $1.930 \text{ \AA}$ ) as proposed by SHANNON and PREWITT (5) and the  $Mn-O$  distance of  $1.903 \text{ \AA}$  observed in the  $\beta - SrMnO_3$  perovskite-type structure (2). Along the c-axis,  $Mn-O_{II}$  axial distance is  $1.976 \text{ \AA}$  which suggests that the  $MnO_6$  octahedra are only slightly distorted :  $\frac{Mn - O_{ax.}}{Mn - O_{eg.}} = 1.04$ .

The Sr-O distances are respectively  $4[Sr - O_I = 2.610 \text{ \AA}]$ ,  $4[Sr - O_{II} = 2.677 \text{ \AA}]$  and  $Sr - O_{III} = 2.485 \text{ \AA}$ , giving an average Sr - O of  $2.626 \text{ \AA}$ , which is intermediate between the Sr - O distance in SrO ( $2.58 \text{ \AA}$ ) (6) and in  $\beta - SrMnO_3$  ( $2.691 \text{ \AA}$ ) (2).

## 2) Magnetic structure determination

The patterns obtained below the ordering temperature ( $T_N = 170 \text{ K}$ ) show additional reflections whose nature is purely magnetic (Fig. 2).

The magnetic and crystallographic cells are related as follows :

$$a_{\text{magn.}} = 2a_{\text{cryst.}}$$

$$c_{\text{magn.}} = c_{\text{cryst.}}$$

Two propagation vectors are possible :  $\vec{k}_1 = [\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$  and  $\vec{k}_2 = [-\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$ . If  $\vec{S}_1$  and  $\vec{S}_2$  are the magnetic moments of  $Mn^{4+}$  ions at (000) and  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  in the nuclear cell, it is



TABLE I

Reduced atomic coordinates in  $\beta$ -Sr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> structure

	Sites	x	y	z
Sr	(4e)	0	0	0.356 (4.2K) 0.356 (300K)
Mn	(2a)	0	0	0
O <sub>I</sub>	(4c)	0	1/2	0
O <sub>II</sub>	(4e)	0	0	0.157 (4.2K) 0.157 (300K)

TABLE II

Symmetrical irreducible representations of the Immm group	$\vec{k}_1 = \left[ \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right]$	$\vec{k}_2 = \left[ -\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right]$
$\Gamma_g^1$	-	-
$\Gamma_g^2$	A <sub>z</sub>	F <sub>z</sub>
$\Gamma_g^3$	A <sub>x</sub> + A <sub>y</sub>	F <sub>x</sub> - F <sub>y</sub>
$\Gamma_g^4$	A <sub>x</sub> - A <sub>y</sub>	F <sub>x</sub> + F <sub>y</sub>

possible to define two linear combinations of  $\vec{S}_1$  and  $\vec{S}_2$  :  
 $\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2$  and  $\vec{A} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$  , which characterize respectively the ferro- and antiferromagnetic modes. Research of the base vectors in the irreducible representation of the Immm space group gives the modes reported in Table II.

The comparison between calculated and observed intensities shows that the magnetic structure can be described on the base of the equivalent modes  $\Gamma_g^2$  ,  $A_z$  or  $F_z$  (Table III). The structure refinement at 4.2 K ( $R = 0.027$ ) gives a magnetic moment of  $2.42 \pm 0.05 \mu_B$  for the  $Mn^{4+}$  ions.

From the temperature dependence of the magnetic moment, shown on Fig. 3, it is possible to estimate the Néel temperature at  $T_N = 170 \pm 5$  K.

The magnetic structure of  $\beta - Sr_2MnO_4$  is given in Fig. 4 and is similar to that of  $K_2NiF_4$ . The magnetic moments of  $Mn^{4+}$  are parallel to the  $c$ -axis. In the  $[MnO_4]_n$  layers, each  $Mn^{4+}$  ion is surrounded by four neighbours of opposite spin. An identical layer can be obtained by a  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$  translation. Similar magnetic layers lie in the  $\vec{c}$  direction with a period equal to  $\vec{c}$ . As a consequence the structure is different from that of  $Ca_2MnO_4$  where the magnetic period is  $2\vec{c}$  (8).

### III - CALCULATION OF THE EXCHANGE INTEGRAL

The measurements of magnetic susceptibility have been carried out under helium in either a Faraday-type balance or in a Foner-type magnetometer at temperatures between 4 and 1000 K.

Experimental values have been corrected from the diamagnetic contributions and the second-order Zeeman effect for  $Mn^{4+}$  ions. The used spin-orbital coupling constant was  $138 \text{ cm}^{-1}$  (9) the octahedral ligand-field splitting  $22000 \text{ cm}^{-1}$  (10).

The thermal dependence of the reciprocal molar susceptibility is given in Fig. 5. The curve shows a maximum near 50 K, which can probably be attributed to paramagnetic impurities, (eventually isolated  $Mn^{3+}$  ions), and an extended minimum between

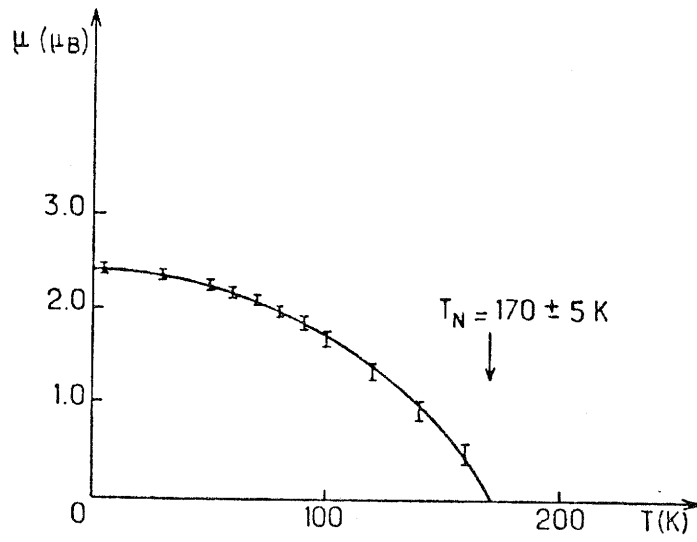


FIG. 3 : Variation of magnetic moment of  $\beta - \text{Sr}_2\text{MnO}_4$  with temperature

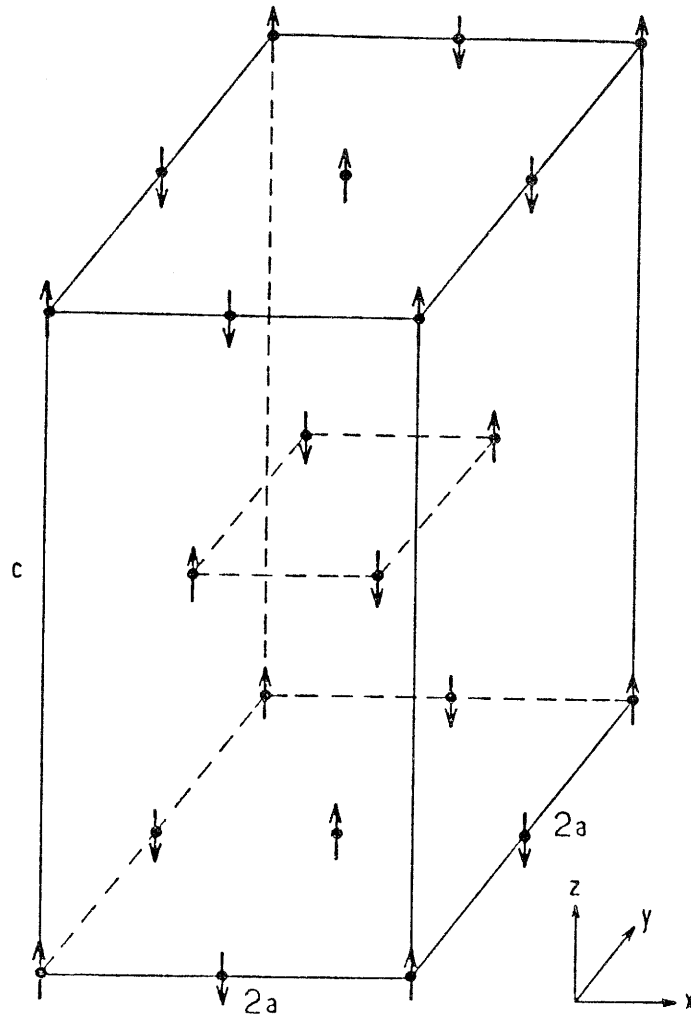


FIG. 4 : Magnetic structure of  $\beta - \text{Sr}_2\text{MnO}_4$

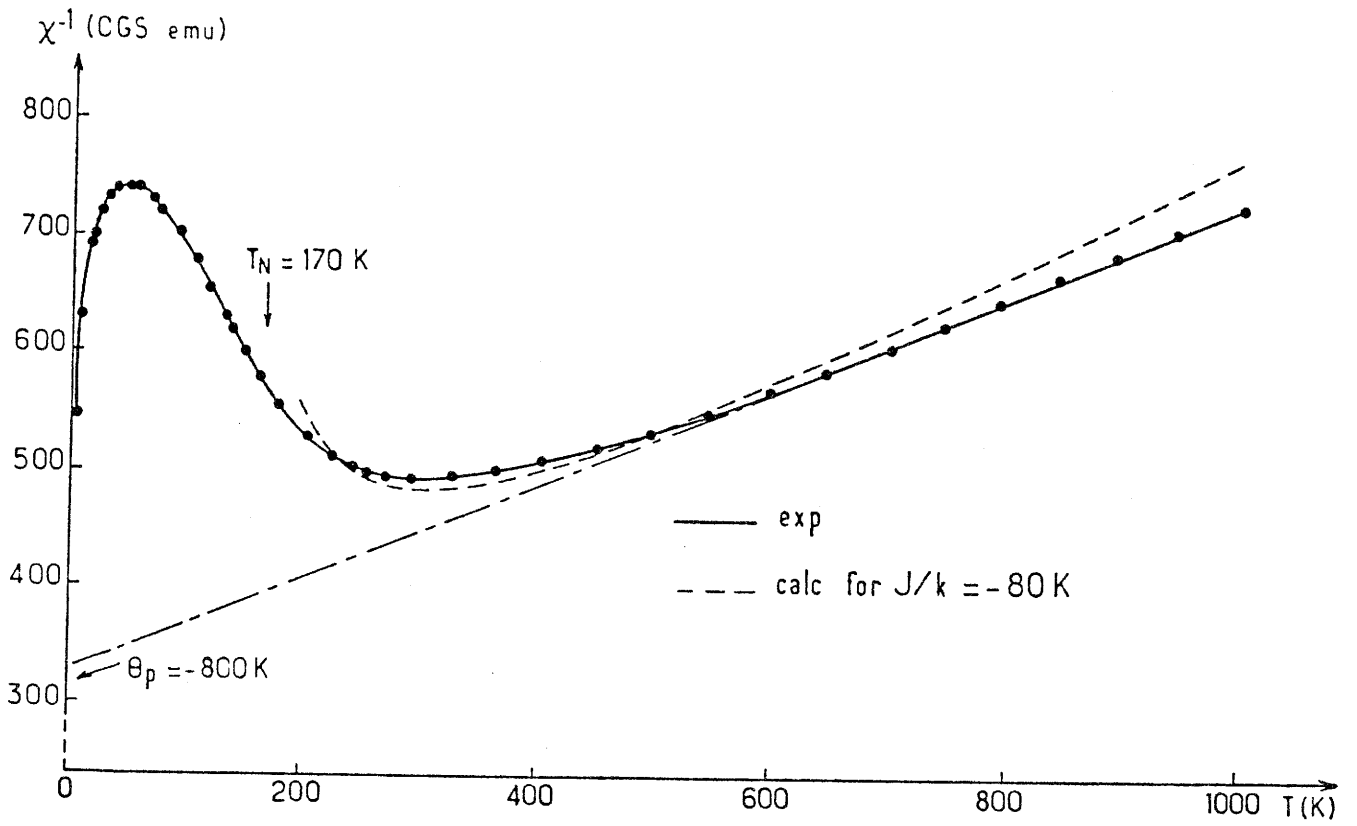


FIG. 5 : Thermal variation of reciprocal molar susceptibility of  $\beta$  -  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$

TABLE III

Observed and calculated magnetic intensities with the  $A_z$  mode

h k l	I obs.	I* calc.
1 1 0	10.7	11.06
1 1 1	18.1	17.93
1 1 2	10.8	10.83
1 1 3	5.8	5.88
1 1 4	-	3.01
1 3 0	10.8	9.70
1 3 1	25.8	18.10
1 1 5	-	1.6
1 3 2	14.1	14.7

\* the form factor for  $Mn^{4+}$  ions is that used by Watson and Freeman (1952)

TABLE IV

Comparison with some magnetic data for calcium and strontium oxides

	Mn-Mn (Å)	$T_N$ (K)	J/k (K)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	References
CaMnO <sub>3</sub>	3.73	130	-24	2.64 (4.2K)	(12,13,14)
$\beta$ -SrMnO <sub>3</sub>	3.805	260	-48	2.6 (77K)	(15)
Ca <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	3.667	115	-52	2 (4.2K)	(8,12,16)
$\beta$ -Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	3.787	170	-80	2.42 (4.2K)	this study

200 and 400 K. At high temperature the curve becomes progressively linear. This behavior characterizes undoubtedly bidimensional magnetic couplings.

The Curie constant calculated from susceptibility measurements at high temperature is 2.1. This value is larger than the spin-only value  $C_{\text{calc.}} = 1.875$  expected for a spin  $\frac{3}{2}$ . The paramagnetic Curie temperature is estimated to be  $- 800 \pm 10$  K.

The exchange integral has been calculated by the high temperature series expansion method. We have used the Rushbrooke and Wood equations for the case of a square model with  $S = \frac{3}{2}$  where Heisenberg interactions persist (11). From the experimental susceptibility values, the  $J/k$  integral obtained is approximately  $- 80$  K.

#### IV - DISCUSSION OF THE RESULTS

The magnetic properties of  $\beta - \text{Sr}_2\text{MnO}_4$  have been compared with those of its isotype  $\text{Ca}_2\text{MnO}_4$  in Table IV. Additionally, results for  $\text{CaMnO}_3$  and the perovskite-like  $\beta - \text{SrMnO}_3$  are given to show the influence of dimensionality on the structure of  $\beta - \text{Sr}_2\text{MnO}_4$ . The values of the ordering temperatures are those determined by neutron diffraction and the exchange integrals are calculated on the basis of the Rushbrooke and Wood equations.

From a structural point of view, the distances between magnetic ions always decrease from the perovskite-type to the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  phase. However this difference is less important for the strontium than for the calcium compounds.

The value of  $J/k$  for  $\beta - \text{Sr}_2\text{MnO}_4$  characterizes strong magnetic interactions between neighbor  $\text{Mn}^{4+}$  ions, the antiferromagnetic coupling due to half-filled  $t_{2g}$  orbitals. This value is appreciably lower than that observed for the homologous perovskite-like  $\beta - \text{SrMnO}_3$  ( $- 48$  K). Such an evolution is always observed in oxides of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure (17).

In the magnetic structure of  $\beta - \text{Sr}_2\text{MnO}_4$ , there is no field created around a magnetic ion by the eight nearest neighbor  $\text{Mn}^{4+}$  ions in the (001) adjacent planes (Fig. 4). This suggests

that magnetic interactions between close layers of  $Mn^{4+}$  ions are very small. In agreement with the resulting bidimensional character of the couplings, the ordering temperature ( $T_N = 170$  K) is slightly larger than the Stanley-Kaplan temperature calculated for  $\beta - Sr_2MnO_4$  ( $T_{SK} = 156$  K) (18, 19).

At 4.2 K the value of the magnetic moment for the  $Mn^{4+}$  ion,  $2.42 \mu_B$ , is much smaller than that expected for a  $3d^3$  ion : as the system is bidimensional this difference is probably due to the zero point spin deviation effect and the strong covalent character of the  $Mn^{4+} - O$  bond in the magnetic layers.

Table IV shows that the substitution of calcium by strontium leads to an increase of ordering temperature (from 115 K (8) to 170 K) and of the strength of magnetic couplings ( $J/k$  goes from - 52 K (16) to - 80 K) despite greater Mn-Mn distances within the layers. A similar evolution has been observed for the  $Ca_{1-x}Sr_xMnO_3$  perovskite-type solid solution where  $\frac{dT_N}{da} > 0$ ,  $a$  being the unit-cell parameter (20, 21). As GOODENOUGH has pointed out in this case, the  $\pi(Mn-O)$  and  $\sigma(Ca, Sr-O)$  bonds are in competition : the progressive substitution of calcium by more basic strontium induces increasing covalency of the Mn-O bonds. This effect is prevailing on the influence of rising Mn-Mn distances due to bigger size of the alkaline earth. A quite similar analysis can be applied to the  $Ca_2MnO_4$  and  $\beta - Sr_2MnO_4$  phases.

This study of the magnetic properties of  $\beta - Sr_2MnO_4$  does indeed emphasize both the 2D-character of the magnetic interactions between neighbouring  $Mn^{4+}$  ions and the strong covalency of the Mn-O bonding within the magnetic layers.

REFERENCES

1. D. BALTZ and K. PLIETH, *Z. Electrochem.*, 59, 545, 1955.
2. N. MIZUTANI, A. KITAZAWA, N. ONKUMA and M. KATO, *Kogyo Kagaku Tasshi*, 43(6), 1097, 1970.
3. C. CHAUMONT, A. DAOUDI, G. LE FLEM and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 14, 335, 1975.
4. G.E. BACON, *Neutron Diffraction, Newsletters*, 1978.
5. R.D. SHANNON and C.T. PREWITT, *Acta Cryst.*, B25, 925, 1969. and 26, 1046, 1970.
6. H.E. SWANSON, N.T. GILFRICH, G.M. UGRINIC, *Nat. Bur. Standards, Circ. n° 539*, 75, 1955.
7. R.E. WATSON and A.J. FREEMAN, *Acta Cryst.*, 14, 27, 1961.
8. D.E. COX, G. SHIRANE, R.J. BIRGENEAU and J.B. MAC CHESNEY, *Phys. Rev.*, 188, n° 2, 930, 1969.
9. F.E. MABBS and D.J. MACHIN, *Magnetism in Transition Metal Complexes*, Ed. CHAPMANN and HALL, Londres, 1973.
10. A. LOUAT, *Doctorat ès Sciences, thesis, University of LYON*, 1968.
11. G.S. RUSHBROOKE and P.J. WOOD, *Mol. Phys.*, 1, 257, 1958.
12. J.B. MAC CHESNAY, N.J. WILLIAMS, J.F. POTTER and R.C. SHERWOOD, *Phys. Rev.*, 164, 779, 1967.
13. E.O. WOLLAN and W.C. KOEHLER, *ibid.* 100, 545, 1955.
14. V.M. YUDIN, A.I. GAVRILISHIMA, M.V. ARTEM'EVA and M.F. BRYZKINA, *Fiz. Tver. Tiela*, 7, 2292, 1965.
15. T. TAKEDA and S. OHARA, *J. Phys. Soc. Japan*, 37, 275, 1974.
16. M.E. LINES, *J. Phys. Chem. Solids*, 31, 101, 1970.
17. J.L. SOUBEYROUX, Ph. COURBIN, L. FOURNES, D. FRUCHART and G. LE FLEM, *J. Solid State Chem.*, 31, N° 3, 313, 1980.
18. H.E. STANLEY and T.A. KAPLAN, *Phys. Rev. Lett.*, 17, 913, 1966.
19. L.J. DE JONGH and A.R. MEDIEMA, *Adv. Phys.*, 23, 1, 1974.
20. J.B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.*, 164, n° 2, 785, 1967.
21. J.F. KAFALAS, N. MENYUK, K. DWIGHT and J.M. LONGO, *J. Appl. Phys.*, 42, n° 4, 1497, 1971.



## La Phase SrLaFeO<sub>4</sub>: Structures Cristalline et magnétique

J. L. SOUBEYROUX,\* P. COURBIN, L. FOURNES, D. FRUCHARTE,†  
ET G. LE FLEM

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de  
la Libération, 33405, Talence Cedex, France*

Received October 24, 1978; in revised form April 16, 1979

SrLaFeO<sub>4</sub> possède la structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>. La structure magnétique met en évidence des interactions entre ions Fe<sup>3+</sup> premiers voisins antiferromagnétiques. Les valeurs de l'intégrale d'échange calculées par la méthode des développements en série de hautes températures et par la théorie des ondes de spin sont égales respectivement à -37 et -40 K. Les relations entre propriétés structurales et magnétiques sont discutées.

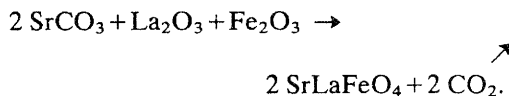
SrLaFeO<sub>4</sub> belongs to the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure. The magnetic structure is characterized by antiferromagnetic interactions between nearest-neighbor Fe<sup>3+</sup> ions. The values of the exchange integral calculated by the high-temperature series expansion method and by the spin wave theory are, respectively, -37 and -40 K. Relationships between structural and magnetic properties are discussed.

La structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> peut être considérée comme résultant de l'alternance d'un réseau de type perovskite et d'un réseau de type NaCl. Cristallisant dans le système quadratique, elle comporte un empilement de couches perpendiculaires à l'axe c formées d'octaèdres fluorés (NiF<sub>6</sub>) liés par quatre sommets communs. La cohésion du réseau est assurée par les ions K<sup>+</sup> qui occupent des sites de coordinence 9.

Dans le cadre d'une étude générale des composés oxygénés de structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> nous décrivons dans ce mémoire la structure cristalline et magnétique de SrLaFeO<sub>4</sub> et nous proposons une interprétation de ses propriétés magnétiques.

### I. Préparation

La phase SrLaFeO<sub>4</sub> est obtenue par calcination d'un mélange de SrCO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans des proportions correspondant à la réaction:



Ce mélange est introduit dans une nacelle d'alumine, puis calciné sous courant d'argon purifié au préalable dans un four contenant de la tournure de fer pendant 15 hr à 1000°C. Deux traitements thermiques de 18 hr à 1350°C entrecoupés de broyages sont nécessaires pour que la réaction soit totale. A l'issue de chaque calcination une trempe est effectuée à contre-courant d'argon. Le produit obtenu est de couleur rouille. L'absence de fer divalent comme de fer

\* I.L.L., 156X, 38042 Grenoble, France.

† D.R.F-DN, Centre d'Etudes Nucléaires, BP 85X, 38041, Grenoble, France.

SOUBEYROUX ET AL.

tétravalent a été vérifiée par analyse chimique et par spectrométrie Mössbauer.

Le spectre Mössbauer de  $\text{SrLaFeO}_4$  à température ambiante est représenté à la Fig. 1; ses paramètres ( $\delta = 0,33 \pm 0,01$  mm/sec,  $\Delta = 1,4 \pm 0,1$  mm/sec et  $H = 308$  kOe) sont caractéristiques du fer trivalent à spin fort en coordinence 6.

L'existence éventuelle de fer IV dans ce composé, due, par exemple à un léger écart à la stoechiométrie se traduirait par la présence d'une raie supplémentaire paramagnétique ( $\delta \approx 0,05$  mm/sec) et par une réduction sensible du champ hyperfin.

Les raies du spectre de poudre de  $\text{SrLaFeO}_4$  ont été indexées dans le système quadratique avec les paramètres indiqués au Tableau I.

L'ordre de grandeur des paramètres semblait impliquer une isotypie avec la phase  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

La densité mesurée ( $5,94 \pm 0,06$ ) correspond bien à la présence de deux motifs par maille ( $d_{\text{calc}} = 5,99$ ).

La règle d'existence observée ( $h + k + l = 2n$ ) caractérise effectivement un groupe centré de symétrie quadratique.

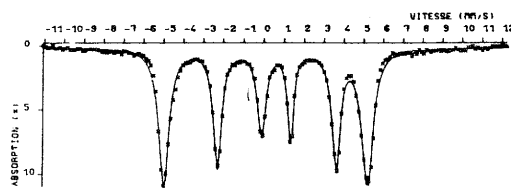


FIG. 1. Spectre Mössbauer de  $\text{SrLaFeO}_4$  à 293 K.

Nos résultats diffèrent quelque peu de ceux de certains auteurs antérieurs: la présence vraisemblable de traces de  $\text{Fe}^{4+}$  dans leurs échantillons conduit à une valeur sensiblement différente du paramètre  $c$  (Tableau I).

## II. Détermination de la structure cristalline de $\text{SrLaFeO}_4$ par diffraction de neutrons

Cette étude était destinée à affiner les positions atomiques au sein de la maille cristalline, essentiellement celles des oxygènes.

Les diffractogrammes ont été enregistrés en utilisant une longueur d'onde incidente de  $2,52 \text{ \AA}$  à l'aide du multicompteur à haute résolution  $D_{1B}$  de l'Institut Laue-Langevin. Des filtres en graphite pyrolytique étaient placés sur le trajet du faisceau incident pour éviter une contamination en  $\lambda/2$  et  $\lambda/3$ .

La structure cristalline a été déterminée à partir d'enregistrements effectués à 473 K dans le domaine paramagnétique ( $a = 3,885 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,784 \text{ \AA}$ ) ainsi qu'à 4,2 K ( $a = 3,878 \text{ \AA}$ ,  $c = 12,723 \text{ \AA}$ ) en éliminant pour cette température les raies correspondant à une contribution magnétique.

Les longueurs de Fermi utilisées étaient les suivantes:  $\bar{b}_{\text{Sr}} = 0,69 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $\bar{b}_{\text{La}} = 0,83 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $\bar{b}_{\text{Fe}} = 0,95 \times 10^{-12} \text{ cm}$  et  $\bar{b}_{\text{O}} = 0,577 \times 10^{-12} \text{ cm}$  (6). Les calculs ont été effectués sur la base des positions atomiques du groupe d'espace  $I4/mmm$ . Les résultats obtenus, très proches de ceux annoncés antérieurement par Collomb (2) et Ollivier (3) sont rassemblés au Tableau II et cor-

TABLEAU I  
PARAMÈTRES CRISTALLINS DE  $\text{SrLaFeO}_4$

Paramètre ( $\text{Å}$ )	Ce travail	Blasse (1)	Collomb, Ollivier (2, 3)	Payom (4)	Shimada et Koizumi (5)
$a$	$3,880 \pm 0,005$	3,86	3,862	3,876	3,880
$c$	$12,76 \pm 0,01$	12,69	12,707	12,70	12,687

PHASE SrLaFeO<sub>4</sub>

TABLEAU II  
COORDONNÉES RÉDUITES DES IONS AU SEIN DE LA MAILLE

Sites	x	y	z
Sr <sup>2+</sup> , La <sup>3+</sup>	(4e)	0 0	0,357 ± 0,001 (473 K) 0,358 ± 0,001 (4,2 K)
Fe <sup>3+</sup>	(2a)	0 0	0
O <sub>I</sub> <sup>2-</sup>	(4c)	0 ½	0
O <sub>II</sub> <sup>2-</sup>	(4e)	0 0	0,1685 ± 0,0004 (473 K) 0,1673 ± 0,0004 (4,2 K)

respondent à un facteur de reliabilité égal à 0,018.

Les ions Sr<sup>2+</sup> et La<sup>3+</sup> sont distribués statistiquement dans les sites de coordination 9, les ions Fe<sup>3+</sup> occupent les sites octaédriques.

A 473 K les distances Fe-O dans les plans équatoriaux des octaèdres oxygénés sont égales à 1,9425 Å, elles sont donc nettement inférieures à la somme des rayons ioniques proposés par Shannon et Prewitt (7) qui est de 2,045 Å.

En revanche, le long de l'axe c, la distance Fe-O est égale à 2,154 Å ce qui confère à l'octaèdre oxygéné une valeur du rapport: (Fe-O)<sub>ax</sub>/(Fe-O)<sub>équat</sub> = 1,11 nettement plus importante que celle observée par Marezio et Dernier (8) dans LaFeO<sub>3</sub> où elle n'est égale qu'à 1,003.

A 4,2 K la structure est identique et (Fe-O)<sub>ax</sub>/(Fe-O)<sub>équat</sub> = 1,10.

III. Structure magnétique de SrLaFeO<sub>4</sub>

Les diffractogrammes enregistrés en dessous de la température d'ordre (T<sub>N</sub> ≈ 380 K) laissent apparaître des raies supplémentaires d'origine purement magnétique (Fig. 2).

La maille magnétique est liée à la maille cristallographique par les relations suivantes:

$$a_{\text{magn.}} = 2a_{\text{crist.}}$$

$$c_{\text{magn.}} = c_{\text{crist.}}$$

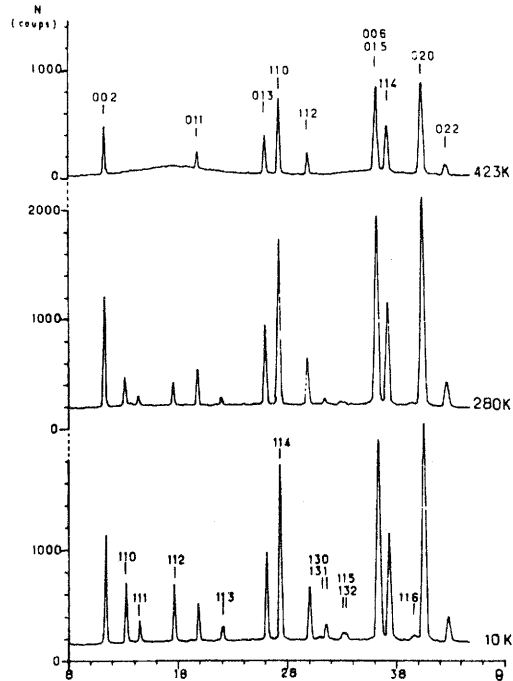


FIG. 2. Diffractogrammes neutroniques de SrLaFeO<sub>4</sub>.

Deux vecteurs de propagation sont possibles:

$$\vec{k}_1 = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0] \text{ et } \vec{k}_2 = [-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0].$$

Si S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub> sont les moments portés par les ions Fe<sup>3+</sup> en (000) et (½ ½ ½) respectivement au sein de la maille nucléaire, on peut définir deux combinaisons linéaires entre S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub>: F = S<sub>1</sub> + S<sub>2</sub> et A = S<sub>1</sub> - S<sub>2</sub> caractérisant les modes ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

La recherche des vecteurs de base selon les représentations irréductibles du groupe Immm fait apparaître les modes reportés au Tableau III.

Chacun des deux vecteurs de propagation k<sub>1</sub> et k<sub>2</sub> étant possible, il est nécessaire de considérer les combinaisons linéaires des vecteurs de base correspondants.

La comparaison entre les intensités calculées et les intensités observées indique que les seules solutions acceptables sont celles qui appartiennent aux représentations

SOUBEYROUX ET AL.

TABLEAU III  
VECTEURS DE BASE RELATIFS AUX VECTEURS  
DE PROPAGATION  $\vec{k}_1$  ET  $\vec{k}_2$

Représentations irréductibles symétriques de $Imm$	Vecteurs de base	
	$\vec{k}_1$	$\vec{k}_2$
$\Gamma_R^1$	—	—
$\Gamma_R^2$	$\alpha A_z$	$\beta F_z$
$\Gamma_R^3$	$\alpha(A_x + A_y)$	$\beta(F_x - F_y)$
$\Gamma_R^4$	$\alpha(A_x - A_y)$	$\beta(F_x + F_y)$

$\Gamma_g^3$  et  $\Gamma_g^4$ . Plusieurs structures sont donc possibles:

—un premier modèle non colinéaire associé aussi bien à la représentation  $\Gamma_g^3$  qu'à  $\Gamma_g^4$  met en évidence une structure magnétique où le moment porté par  $S_1$  fait un angle  $\phi = 17 \pm 1^\circ$  avec l'axe  $0x$  (Fig. 3). La variation du facteur de reliabilité  $R$  en fonction de l'angle  $\phi$  de  $S_1$  avec  $0x$ , alors que  $S_2$  tourne en sens contraire, laisse apparaître les orientations équivalentes (Fig. 4).

On notera que pour les modes colinéaires purs ( $\alpha = 0, \beta \neq 0$  ou  $\alpha \neq 0, \beta = 0$ ) les valeurs

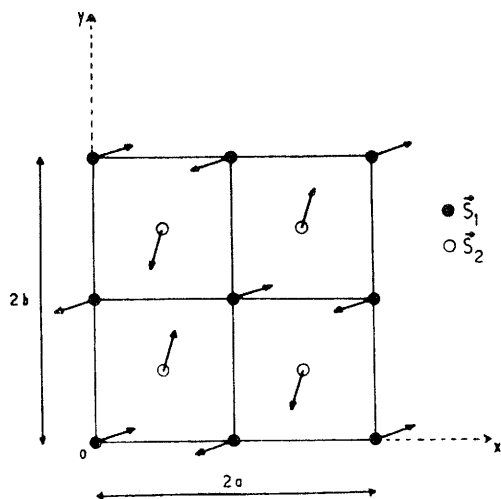


FIG. 3. Modèle pur non colinéaire:  $\alpha[(A_x - A_y) + 2(F_x + F_y)]$ .

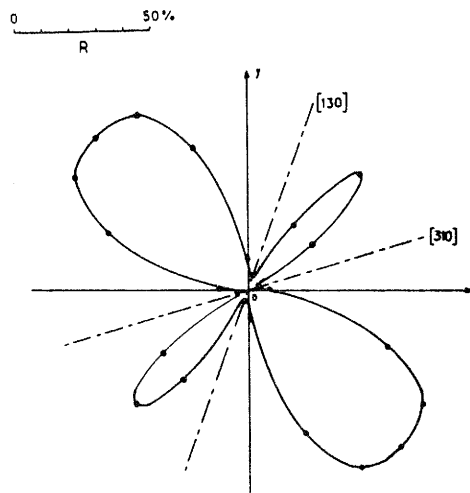


FIG. 4. Variation du facteur  $R$  en fonction de l'angle ( $S_1, 0x$ ).

du facteur de reliabilité sont plus élevées que celles correspondant à ce modèle.

—Un second modèle possible s'obtient en considérant un mélange des représentations irréductibles  $\Gamma_g^3$  et  $\Gamma_g^4$ , ce qui implique la présence dans l'hamiltonien décrivant l'énergie des interactions magnétiques de termes d'ordre supérieur au deuxième degré pour les spins ou de termes d'anisotropie (9). Ce modèle comporte deux solutions simples:

—une structure colinéaire où le moment porté par  $S_1$  forme un angle de  $28 \pm 1^\circ$  avec l'axe  $0x$  (soit  $-17 \pm 1^\circ$  par rapport à l'axe cristallographique  $[110]$ ),

—un modèle orthogonal, où  $S_1$  et  $0x$  font un angle de  $-17 \pm 1^\circ$ .

Dans ces deux cas la variation de  $R$  avec l'angle d'orientation de  $S_1$  montre, comme pour le premier modèle, l'existence de trois autres orientations équivalentes ( $(\pi/2) - \phi$ ,  $\pi + \phi$  et  $(3\pi/2) - \phi$ ). Les deux solutions sont représentées aux Figs. 5 et 6.

Ces modèles purement théoriques donnent un même ensemble d'intensités calculées, mais pour l'un et l'autre l'orientation des moments semble peu compatible avec la symétrie du site ponctuel de l'ion  $Fe^{3+}$  (Tableau IV).

PHASE SrLaFeO<sub>4</sub>

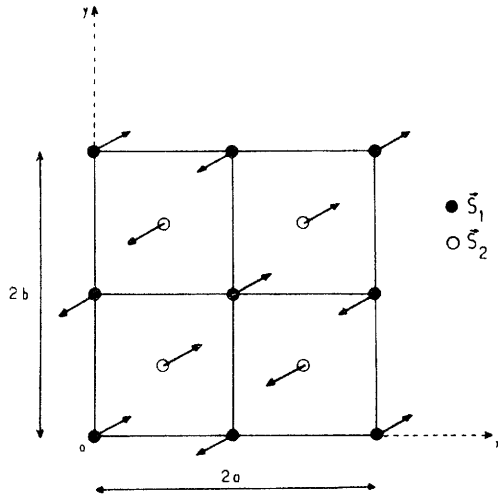


FIG. 5. Modèle colinéaire.

Un troisième modèle peut être proposé en considérant l'échantillon comme inhomogène, du fait qu'il comporterait des domaines de configurations magnétiques différentes (modèle inhomogène).

On envisage alors l'association de deux modèles colinéaires purs ( $A_x + A_y$ ) ou ( $F_x - F_y$ ) avec ( $A_x - A_y$ ) ou ( $F_x + F_y$ ) correspondant chacun à la structure magnétique de l'un des domaines possibles.

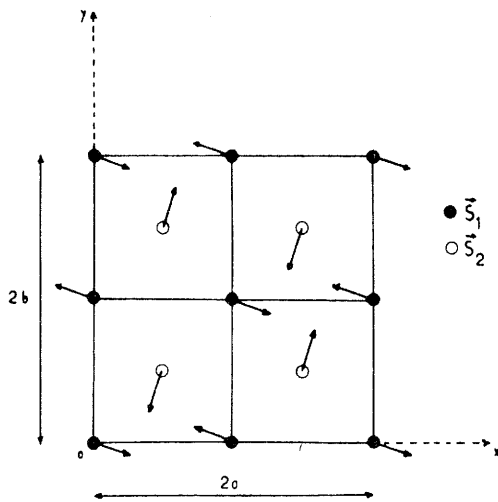


FIG. 6. Modèle orthogonal.

TABLEAU IV  
COMPARAISON DES INTENSITÉS MAGNÉTIQUES  
OBSERVÉES ET CALCULÉES POUR LES MODÈLES  
THÉORIQUES

<i>hkl</i>	<i>I</i> <sub>obs</sub>	<i>I</i> <sub>calc</sub>	
		Modèles théoriques	Modèle inhomogène
110	31,7	31,2	32,1
111	15,1	15,1	14,5
112	50,8	54,7	56,0
113	30,6	34,1	34,35
114 <sup>a</sup>	—	42,5	43,0
130	9,2	9,3	9,1
131	59,5	53,9	56,2
115	29,5	28,1	28,5
132	27,2	23,1	23,0
133 <sup>a</sup>	—	46,9	46,2
116	23,2	24,8	25,0

<sup>a</sup> Raies confondues avec des raies nucléaires.

Un bon accord entre intensités calculées et observées est obtenu en émettant l'hypothèse que l'échantillon étudié était constitué à 92% de domaines comportant le mode ( $A_x - A_y$ ) ou ( $F_x + F_y$ ) et à 8% de domaines de mode ( $A_x + A_y$ ) ou ( $F_x - F_y$ ) (Tableau IV).

Si l'on examine les Figs. 7 et 8 qui représentent la structure de chacun de ces

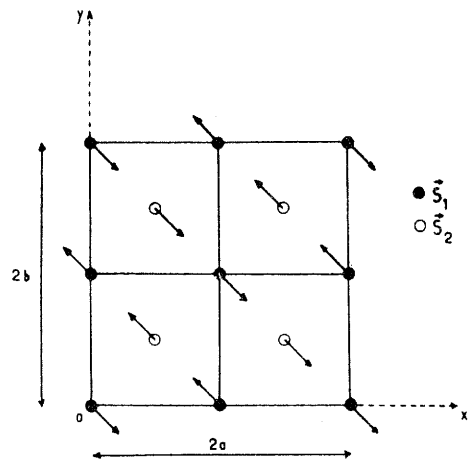


FIG. 7. Mode ( $A_x - A_y$ ).

SOUBEYROUX ET AL.

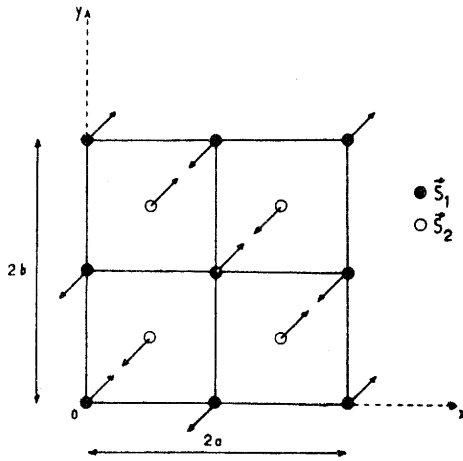


FIG. 8. Mode  $(Ax + Ay)$ .

domaines, nous constatons que les configurations des moments à l'intérieur des plans (001) sont identiques. En revanche les deux structures magnétiques diffèrent par les corrélations entre plans adjacents.

Dans une structure de type  $K_2NiF_4$ , lorsque les couplages entre premiers voisins sont antiferromagnétiques, le champ créé sur un ion en site octaédrique par les huit premiers voisins situés dans les plans adjacents est nul. Les interactions magnétiques entre plans sont donc toujours très faibles et le moindre défaut (un écart infime à la stoechiométrie par exemple) peut donner naissance à l'une ou l'autre des structures magnétiques de type colinéaire. Ce troisième modèle nous semble donc le plus probable.

L'indétermination quant aux structures magnétiques possibles de  $SrLaFeO_4$  trouve son origine dans le caractère très "bidimensionnel" des sites occupés par les ions  $Fe^{3+}$  au sein de la maille cristalline. Quel que soit le modèle proposé, les couplages dans les plans (001) entre deux ions  $Fe^{3+}$  proches voisins sont antiferromagnétiques, conformément aux règles du superéchange.

Toutes ces structures proposées conduisent à un moment de  $4,23 \pm 0,05 \mu_B$  à 4,2 K. La variation du moment avec la température portée à la Fig. 9 permet

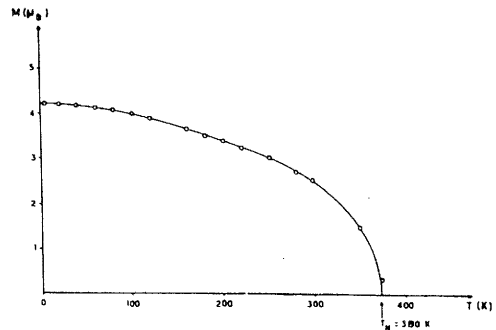


FIG. 9. Variation thermique du moment porté par l'ion  $Fe^{3+}$  dans la phase  $SrLaFeO_4$ .

d'estimer la température d'ordre magnétique à  $380 \pm 10$  K.

#### IV. Calcul de l'intégrale d'échange de $SrLaFeO_4$

##### a. Développement en série de hautes températures

La mesure de la variation thermique de la susceptibilité molaire de  $SrLaFeO_4$  a été effectuée à l'aide d'une balance de Faraday mise au point au laboratoire par Pouchard (10) entre 4,2 et 1000 K. Pour éviter toute dégradation de l'échantillon celui-ci est placé dans un tube de silice scellé sous vide de  $10^{-6}$  Torr.

La Fig. 10 représente la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire. Entre 500 et 700 K la susceptibilité varie peu,  $\chi_m^{-1}$  présente cependant un mini-

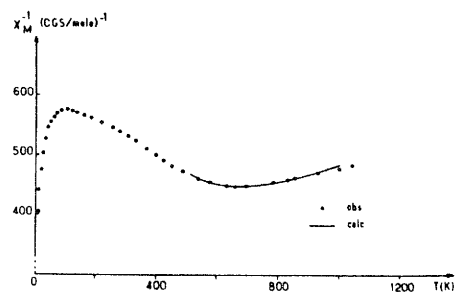


FIG. 10. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de la phase  $SrLaFeO_4$ .

PHASE SrLaFeO<sub>4</sub>

num aux environs de 600 K. La forme de la courbe obtenue est tout à fait caractéristique d'un magnétisme bidimensionnel.

Le calcul de l'intégrale d'échange intraplanaire a été effectué par la méthode des développements en série de hautes températures. Nous avons utilisé les équations de Rushbrooke et Wood relatives à des interactions de type Heisenberg pour un motif carré (11).

L'expression est alors:

$$\frac{Ng^2\mu_B^2}{\chi_m J} = 3 \left( x + 8 + \frac{5,792}{x} + \frac{1,824}{x^2} + \frac{4,192}{x^3} + \frac{3,808}{x^4} + \frac{1,088}{x^5} \right),$$

avec  $x = k_B T / JS(S+1)$ .

L'analyse de la Fig. 10 montre qu'à haute température les valeurs expérimentales de la susceptibilité correspondent à une valeur  $J/k_B = -37 \pm 1$  K.

b. Théorie des ondes de spin

Dans un système bidimensionnel, la déviation de spin au point zéro entraîne une réduction notable du moment porté par l'ion magnétique: dans l'approximation des ondes de spin la variation thermique de l'aimantation du sous-réseau d'un antiferromagnétique est donnée par la relation  $\bar{S} = S + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}x$  (12-14).

Pour le cas particulier d'un composé quadratique à couche:

$$x = \left\langle \frac{1+K}{[(1+K)^2 - \gamma_k^2]^{1/2}} \cdot \coth \left\{ \frac{4JS}{k_B T} [(1+K)^2 - \gamma_k^2]^{1/2} \right\} \right\rangle_k,$$

où  $\gamma_k = \frac{1}{2}(\cos k_x a + \cos k_y a)$ ,  $k_x$  et  $k_y$  sont les composantes d'un vecteur d'onde qui décrit les  $N/2$  valeurs permises de la première zone de Brillouin du sous-réseau réciproque,  $K$  est le rapport de l'énergie d'anisotropie sur l'énergie d'échange, les autres symboles conservent leur signification habituelle (14).

En utilisant les résultats de Lines (14) qui a proposé une relation entre  $K$  et  $T_N$ , pour  $S = 5/2$  et  $T_N = 380$  K,  $K \approx 8 \times 10^{-3}$ .

La variation thermique du moment porté de 0 K à  $TK$  s'exprime par l'équation:

$$g\mu_B[\bar{S}_0 - \bar{S}] = \frac{g\mu_B}{\pi} \left( \log \frac{1}{2K} \right) \frac{k_B T}{2zJS} \quad (z = 4). \quad (1)$$

La Fig. 11 représente en fonction de la température les différences observées expérimentalement par diffraction de neutron entre le moment porté à 4,2 K et le moment porté à la température  $T$  par l'ion  $Fe^{3+}$  dans SrLaFeO<sub>4</sub>. Selon la relation (1) la pente de la droite permet de calculer  $J/k_B$  qui égale  $-40 \pm 3$  K.

La concordance entre les valeurs obtenues par ces deux méthodes illustre le caractère bidimensionnel des interactions magnétiques dans SrLaFeO<sub>4</sub>.

Conclusions

Pour interpréter les propriétés magnétiques de SrLaFeO<sub>4</sub> il est nécessaire de rappeler celles de la perovskite LaFeO<sub>3</sub>.

La structure magnétique de LaFeO<sub>3</sub> est caractérisée par une configuration antiferromagnétique de type G. La température de Néel est de 750 K et le moment porté par chaque ion  $Fe^{3+}$  à 4,2 K est de  $4,60 \mu_B$  (15). Les valeurs de l'intégrale d'échange

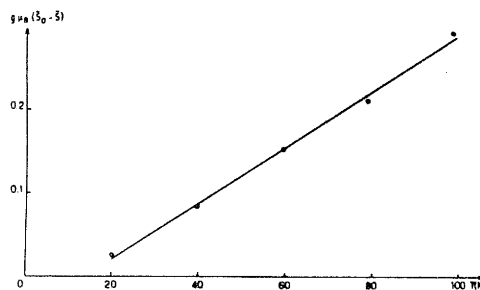


FIG. 11. Variation thermique de la différence entre le moment porté à 4,2 K et celui porté à différentes températures pour la phase SrLaFeO<sub>4</sub>.

SOUBEYROUX ET AL.

calculées par la méthode des développements en série de hautes températures et dans l'approximation des ondes de spin sont respectivement égales à  $-29,5$  et  $-29$  K (16).

Le passage de la phase perovskite à la phase  $K_2NiF_4$  se traduit donc par l'évolution suivante:

(a) Sur le plan structural la valeur moyenne des distances Fe-O est identique, mais dans  $SrLaFeO_4$  celles-ci sont nettement plus courtes pour les oxygènes en position équatoriale.

D'autre part les angles Fe-O-Fe, qui conditionnent la valeur des intégrales d'échange sont de  $180^\circ$  dans  $SrLaFeO_4$ , alors que leur valeur moyenne était de  $157^\circ$  pour  $LaFeO_3$ .

(b) Sur le plan magnétique:

—le caractère antiferromagnétique des couplages Fe-O-Fe subsiste en accord avec la théorie du superéchange,

—la température d'ordre diminue cependant de moitié,

—le moment porté par les ions  $Fe^{3+}$  décroît (de 10% environ), mais la valeur absolue de l'intégrale d'échange augmente de 25%.

La diminution de la température d'ordre résulte du plus petit nombre de premiers voisins qui passe de 6 à 4. Cette diminution est nettement plus importante toutefois que celle que prévoit la théorie du champ moléculaire.

La réduction du moment porté par les ions  $Fe^{3+}$  a deux causes: d'une part une contribution plus importante de la déviation de spin au point zéro, puisque le système est bidimensionnel (13), d'autre part le caractère fortement covalent des liaisons intraplanaires Fe-O.

Cette augmentation de la covalence se manifeste également par la valeur élevée de l'intégrale d'échange, puisqu'elle entraîne un accroissement des couplages  $t_{2g}-p\pi-t_{2g}$  et  $d_{x^2-y^2}-p\sigma-d_{x^2-y^2}$ ; celui-ci est d'autant plus sensible que ces couplages s'effectuent cette fois à  $180^\circ$ .

Dans la mesure où la structure  $K_2NiF_4$  donne naissance à des distances métal-oxygène intraplanaires particulièrement courtes, les propriétés magnétiques des matériaux obtenus ne font que traduire le renforcement du caractère covalent des liaisons correspondantes.

### Bibliographie

1. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2683 (1965).
2. A. COLLOMB, Thèse de 3ème cycle, Univ. scientifique et médicale de Grenoble (1970).
3. G. OLLIVIER, Thèse de doctorat-ès sciences, Univ. Scientifique et médicale de Grenoble (1973).
4. G. PAYOM, Thèse de doctorat-ès sciences, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg (1977).
5. M. SHIMADA ET M. KOIZUMI, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1237 (1976).
6. G. E. BACON, *Neutron Diffract. Newsl.* (1977).
7. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1960).
8. M. MAREZIO ET P. DERNIER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 22 (1971).
9. E. F. BERTAUT, in "Magnetism: A Treatise on Modern Theory and Materials" (G. T. Rado and H. Suhl, Eds.), Vol. 3, p. 149, Academic Press, New York (1963).
10. M. POUCHARD, Thèse de doctorat-ès-Sciences, Bordeaux (1966).
11. G. S. RUSHBROOKE ET P. J. WOOD, *Mol. Phys.* **1**, 257 (1958).
12. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **86**, n° 5, 694 (1952).
13. K. KUBO, *Phys. Rev.* **87**, n° 4, 568 (1952).
14. M. E. LINES, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 101 (1970).
15. W. C. KOEHLER ET E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1975).
16. M. EIBSCHUTZ, S. SHTRIKMAN, ET D. TREVES, *Phys. Rev.* **156**, 562 (1967).



# PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MAGNÉTIQUES DE SrLaCoO<sub>4</sub> : UNE DISCUSSION DE LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU COBALT TRIVALENT

G. Demazeau<sup>a</sup>, Ph. Courbin<sup>a</sup>, G. Le Flem<sup>a</sup>, M. Pouchard<sup>a</sup>,  
P. Hagenmuller<sup>a</sup>, J. L. Soubeyroux<sup>b</sup>, I. G. Main<sup>c</sup> et G. A. Robins<sup>c</sup>.

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex (France).

<sup>b</sup> I.L.L., 156 X, 38042 Grenoble Cedex (France).

<sup>c</sup> Oliver Lodge Laboratory, Université de Liverpool,  
Oxford Street, Liverpool L69. 3BX (Grande Bretagne). Reçu le 26 juillet, 1978.

**ABSTRACT.** — SrLaCoO<sub>4</sub> has a structure of K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> type. Expectedly the distortion of the cobalt site could correspond at first sight to an electronic configuration intermediate between low spin and high spin. However, the absence of magnetic ordering at 2 K and the temperature dependence of the magnetic susceptibility lead to the conclusion that between 20 and 400 K the cobalt atoms are present simultaneously in both low spin and high spin states ordered in a 1 : 1 ratio in the perovskite-type planes. A low spin → high spin transition is observed above 400 K. At 700 K all the cobalt atoms adopt a high spin configuration.

Le cobalt trivalent en site octaédrique comporte dans les fluorures une configuration électronique à spin fort ( $t_{2g}^6 e_g^2$ ) impliquant un terme fondamental  $^5T_{2g}$ . Dans les oxydes, du fait du plus fort champ de ligandes, il adopte généralement une structure à spin faible ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) de terme fondamental  $^1A_{1g}$ . La valeur du champ cristallin  $\Delta_{cr}$  en site oxygéné octaédrique étant proche de celle de l'énergie d'échange intraatomique  $\Delta_{ech}$  un changement de configuration électronique a cependant pu être observé à température croissante dans les perovskites TCoO<sub>3</sub> où T est une terre rare <sup>2, 3, 4</sup>.

Le type structural K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> peut être décrit comme résultant d'une alternance de réseaux de types perovskite et NaCl. Il est donc susceptible de permettre des couplages magnétiques à prédominance bidimensionnelle.

Dans le cadre d'une étude générale des composés oxygénés de structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>, nous avons ainsi été amenés à préparer des phases de composition SrTCoO<sub>4</sub> (T = La, Nd, Sm, Eu, Gd)<sup>5</sup>. Une première étude par diffraction X a montré que les ions cobalt occupaient les sites octaédriques du réseau tandis que la totalité des ions Sr<sup>2+</sup> et T<sup>3+</sup> se distribuait statistiquement dans les sites de coordinence 9 intermédiaires entre les couches de composition (CoO<sub>2</sub>).

Nous nous proposons ici de discuter les configurations électroniques du cobalt trivalent susceptibles d'exister à température croissante dans la phase SrLaCoO<sub>4</sub> en confrontant les résultats obtenus lors d'une étude par diffraction neutronique et ceux que donnent les mesures de susceptibilité magnétique.

## Étude par diffraction de neutrons

Cette étude était entreprise d'une part pour préciser la position des atomes d'oxygène dans la maille en fonction de la température, d'autre part pour déceler l'existence d'un ordre magnétique éventuel.

Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide du goniomètre D<sub>1A</sub> de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble, la longueur d'onde choisie était  $\lambda = 1,91 \text{ \AA}$ . Entre 2 et 300 K les mesures ont été effectuées dans un cryostat à

température variable, le porte-échantillon étant un tube de vanadium. Entre 300 et 700 K le produit, contenu dans un tube de quartz, a été maintenu sous une pression d'hélium U de 10 bar.

Quel que soit le domaine de température considéré entre 2 et 700 K, aucune contribution d'origine magnétique n'a été observée sur les raies de diffraction, aucune raie nouvelle n'est apparue. Nous en avons conclu à l'absence d'ordre magnétique au-dessus de 2 K.

La figure 1 représente le diffractogramme obtenu à 100 K. L'indexation des raies observées conduit à une seule règle d'existence :  $h + k + l = 2n$ . Les calculs ont été effectués sur la base des positions atomiques compatibles avec le groupe d'espace  $I_4/mmm$  à l'aide d'un programme d'affinement du profil des raies de type Rietveld, les coordonnées des atomes étant les suivantes :

	x	y	z
Sr, La (4 e)	0	0	z
Co (2 a)	0	0	0
O <sub>I</sub> (4 c)	0	1/2	0
O <sub>II</sub> (4 e)	0	0	z

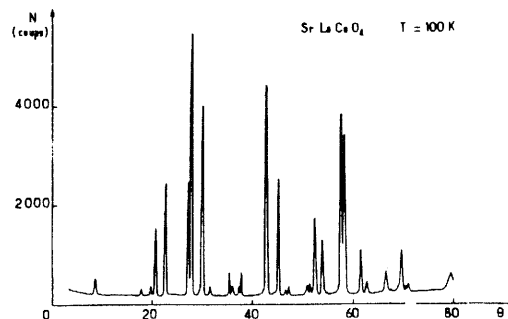


Figure 1. — Spectre de diffraction de neutrons à 100 K.

Tableau. — Résultats obtenus par diffraction neutronique.

T (K)	2	100	300	373	473	573	673
$a$ (Å) $\pm 0.003$	3.796	3.799	3.806	3.807	3.811	3.817	3.824
$c$ (Å) $\pm 0.005$	12.447	12.454	12.500	12.520	12.554	12.600	12.659
$c/a$	3.279	3.278	3.284	3.289	3.294	3.301	3.310
$V$ (Å <sup>3</sup> )	179.35	179.74	181.05	181.42	182.37	183.57	185.10
$z$ (Sr, La) $\pm 0.002$	0.361	0.360	0.359	0.359	0.359	0.359	0.359
$z$ (O <sub>II</sub> ) $\pm 0.002$	0.163	0.164	0.163	0.163	0.164	0.164	0.165
$\langle \text{Co-O} \rangle$ (Å)	1.942	1.947	1.948	1.949	1.956	1.961	1.971
$\frac{\text{Co-O}_{II}}{\text{Co-O}_I}$	1.069	1.074	1.070	1.072	1.081	1.082	1.092

Les résultats obtenus figurent au tableau I. Ils regroupent successivement en fonction de la température les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille, le rapport  $c/a$ , les cotes  $z$ , la distance moyenne  $\langle \text{Co-O} \rangle$ , le rapport des distances  $\text{Co-O}_{II}$ ,  $\text{Co-O}_I$  qui mesure la distorsion de l'octaèdre ( $\text{CoO}_6$ ). On constate que l'octaèdre ( $\text{CoO}_6$ ) est étiré selon Oz ( $\text{Co-O}_{II}/\text{Co-O}_I > 1$ ). La valeur du rapport  $c/a$ , qui est de l'ordre de 3,30 exclut toutefois toute distorsion de type Jahn-Teller comme il a été montré antérieurement<sup>6, 7, 8</sup>.

La figure 2 représente l'évolution thermique des paramètres  $a$  et  $c$ , du rapport  $c/a$  et du volume de la maille. Entre 400 et 500 K environ on observe un accroissement progressif du coefficient de dilatation volumique, suggérant un changement de configuration électronique du cobalt trivalent dans cet intervalle de température.

**Propriétés magnétiques**

**RÉSULTATS**

En raison de la présence d'une faible composante ferromagnétique qui disparaît vers 300 K, les valeurs des susceptibilités à basse température ont été déduites des isothermes décrivant la variation de l'aimantation en fonction du champ appliqué sur un échantillon placé dans un magnétomètre vibrant de type Foner.

A haute température les mesures de susceptibilité ont été effectuées à l'aide d'une balance de Faraday. La courbe de variation thermique de la susceptibilité réciproque  $\chi_M^{-1}$  est donnée à la figure 3.

Entre 4,2 et 20 K la susceptibilité varie très peu avec la température. Nous avons vu précédemment que dans ce domaine n'existait aucun ordre magnétique. De 20 à 400 K environ  $\text{SrLaCoO}_4$  a un comportement typiquement paramagnétique. La constante de Curie molaire est sensiblement égale à 1,63 et la température de Curie paramagnétique est très faible ( $\theta_p \approx 30$  K).

Au-delà de 400 K la courbe obtenue traduit un accroissement progressif de la constante de Curie.

**DISCUSSION**

*Structures électroniques du cobalt trivalent.* — En fonction de la valeur du champ cristallin et dans un site octaédrique parfait ou peu déformé le cobalt + III est susceptible de comporter traditionnellement deux structures électroniques : l'une à spin faible ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) l'autre à spin fort ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ).

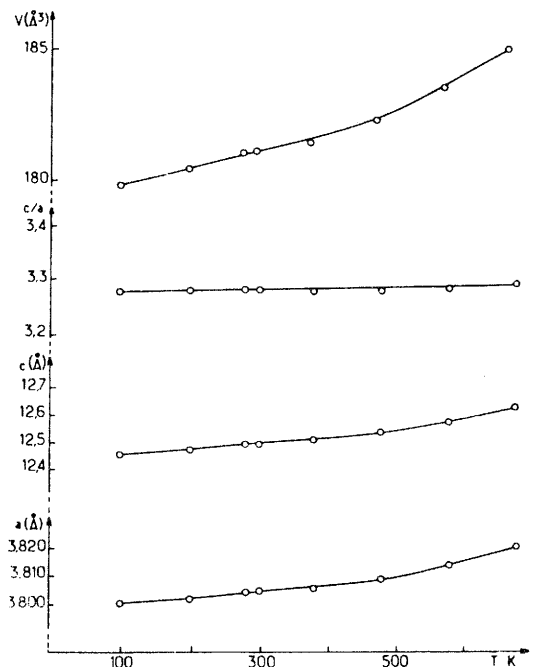


Figure 2. — Évolution thermique des paramètres  $a$  et  $c$ , du rapport  $c/a$  et du volume de la maille de  $\text{SrLaCoO}_4$ .

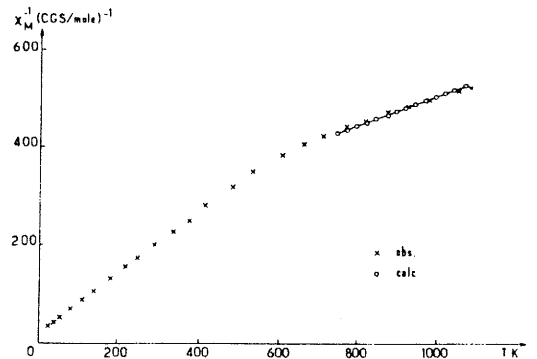


Figure 3. — Évolution thermique de la susceptibilité molaire réciproque de  $\text{SrLaCoO}_4$ .

PROPRIÉTÉS STRUCTURALES ET MAGNÉTIQUES DE SrLaCoO<sub>4</sub>

Dans un réseau de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> la cote de l'oxygène O<sub>11</sub> selon O<sub>z</sub> est variable, ce qui entraîne aisément une distorsion du site octaédrique d'une symétrie cubique O<sub>k</sub> à une symétrie quadratique D<sub>4h</sub> (tableau). Cette distorsion entraîne une levée de dégénérescence des orbitales t<sub>2g</sub> et e<sub>g</sub>. Elle conduit donc théoriquement à la possibilité d'une configuration électronique supplémentaire, intermédiaire entre les deux précédentes, nous la nommerons « medium spin » (2S + 1 = 3). Dans cette hypothèse deux répartitions électroniques peuvent être envisagées selon que l'octaèdre (CoO<sub>6</sub>) est allongé ou aplati selon O<sub>z</sub> (fig. 4 a et b).

Une telle structure électronique « médium spin », a en fait déjà été mise en évidence dans des phthalocyanines du fer + II qui est isoélectronique du cobalt + III<sup>9, 10</sup>.

*Interprétation de l'évolution de la susceptibilité magnétique à basse température.* — Nous avons vu qu'entre 20 et 400 K environ la variation thermique de χ<sub>M</sub><sup>-1</sup> était linéaire. Ce comportement de type Curie-Weiss dénote d'une part une quantité constante d'ions magnétiques dans le réseau, d'autre part l'absence d'interactions fortes entre ces ions. Un tel comportement peut être envisagé dans deux hypothèses :

— lorsque les orbitales d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub> dans le plan xOy sont vides — cas de la structure « medium spin » avec allongement de l'octaèdre selon O<sub>z</sub>, en admettant que les couplages π (d<sub>xy</sub>) soient faibles (fig. 4 a) :

— lorsqu'il existe un pourcentage constant et voisin de 50 % de cobalt à spin faible et à spin fort correspondant à un ordre 1-1 dans le plan xOy.

La première hypothèse conduirait à un rapport c/a important, peu compatible avec celui observé (c/a ≈ 3.30) et à deux liaisons σ (Co - O) très covalentes à 180° dans le plan xOy. Selon J. B. Goodenough et J. A. Kafalas<sup>11</sup> une telle éventualité est peu probable, la même orbitale p de l'oxygène ne pouvant engager deux liaisons fortes à 180°.

L'arrangement des orbitales représenté à la figure 4 c entraînerait un rapport c/a voisin de celui observé, mais ne peut davantage être retenu, car il impliquerait un ordre ferromagnétique dans les feuilletts.

Dans la deuxième hypothèse l'ion Co<sup>+III</sup>, à spin faible, est diamagnétique — tout au moins à basse température. En revanche pour l'ion Co<sup>3+</sup>, à spin fort, de terme fondamental <sup>4</sup>T<sub>2g</sub>, le moment effectif varierait avec la température en raison de l'influence du couplage spin-orbite et de l'effet Zeeman du deuxième ordre. Les corrections sont fonction du champ cristallin Δ<sub>cr</sub>. En l'absence de données spectroscopiques pour l'ion Co<sup>3+</sup>, les valeurs du moment effectif calculées par E. Konig et S. Kremer pour les

complexes octaédriques du fer + II isoélectronique constituent une bonne approximation<sup>12</sup>. Le moment effectif pour l'ion Co<sup>3+</sup> peut être évalué à 5,5 ± 0,1 μ<sub>B</sub>, compte tenu de la valeur du couplage spin-orbite (≈ 145 cm<sup>-1</sup>) et du domaine de température considéré (20 < T < 400 K). Dans ces conditions la valeur de la constante de Curie relative à un ion Co<sup>3+</sup> serait voisine de 3,8. Un tel résultat implique un taux d'ions Co<sup>3+</sup> de l'ordre de 50 % dans SrLaCoO<sub>4</sub>. Les deux ions seraient naturellement ordonnés dans chaque plan (CoO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> selon les axes O<sub>x</sub> et O<sub>y</sub>, de manière analogue à celle prévue par J. B. Goodenough pour LaCoO<sub>3</sub><sup>3, 13</sup>.

L'étendue du domaine de coexistence thermique des ions Co<sup>+III</sup> et Co<sup>3+</sup> serait ainsi plus importante dans SrLaCoO<sub>4</sub> (20 < T < 400 K) que dans LaCoO<sub>3</sub> (350 < T < 400 K)<sup>3, 14</sup>. Cette différence de comportement s'explique fort bien lorsqu'on compare les coefficients de dilatation volumique α des deux phases : pour LaCoO<sub>3</sub> α ≈ 5,4.10<sup>-4</sup>; en revanche pour SrLaCoO<sub>4</sub> α ≈ 8.10<sup>-5</sup>. La dilatation plus importante du réseau de LaCoO<sub>3</sub> facilite la transition Co<sup>+III</sup> → Co<sup>3+</sup>, réduisant ainsi le domaine de température où

$$\frac{|\text{Co}^{3+}|}{|\text{Co} + \text{III}|} \approx 1.$$

*Remarque :* Nous avons signalé que pour T < 280 K environ, SrLaCoO<sub>4</sub> comportait une faible composante ferromagnétique (de l'ordre de 0.09 μ<sub>B</sub> à 10 K). Cette composante peut résulter d'un léger écart à la stœchiométrie. Un faible excès de strontium par rapport au lanthane pourrait introduire dans le matériau une petite quantité de feuilletts Sr<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>CoO<sub>3</sub> de type perovskite dont les propriétés ferromagnétiques ont été décrites par ailleurs<sup>15</sup>.

*Interprétation de la courbe de susceptibilité magnétique au-delà de 400 K.* — Au-delà de 400 K environ on observe un accroissement de la constante de Curie ainsi qu'une augmentation sensible du volume de la maille élémentaire (fig. 2). Ce phénomène s'explique par l'évolution progressive avec la température des ions Co<sup>+III</sup> (r ≈ 0.50 Å)<sup>2</sup> en ions Co<sup>3+</sup> (r ≈ 0.61 Å)<sup>16</sup>.

L'intégrale d'échange intraplanaire a été déterminée à l'aide des équations de Rushbrooke et Wood sur la base d'un motif élémentaire bidimensionnel plan carré en admettant que tous les ions cobalt étaient à spin fort<sup>17</sup>. Elle est sensiblement constante dans le domaine de température compris entre 700 et 900 K et égale à - 28 K. La figure 3 permet de comparer les susceptibilités expérimentales et calculées. Le bon accord observé confirme l'hypothèse faite pour cette gamme de température sur la configuration électronique du cobalt (Co<sup>3+</sup>).

Conclusions

La phase SrLaCoO<sub>4</sub> comporte la structure K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>. Une étude par diffraction de neutrons a montré d'une part qu'aucun ordre magnétique n'existait du moins à 2 K, elle a permis de préciser d'autre part la distorsion de l'octaèdre (CoO<sub>6</sub>). Cette distorsion relativement importante si on la compare à celle observée dans les perovskites<sup>18</sup> laissait présager pour le cobalt l'existence d'une configuration électronique intermédiaire entre spin faible et spin fort. L'absence d'ordre magnétique à 2 K et le comportement magnétique de type Curie-Weiss observé entre 20 et 400 K conduisent à admettre l'existence de quantités équivalentes

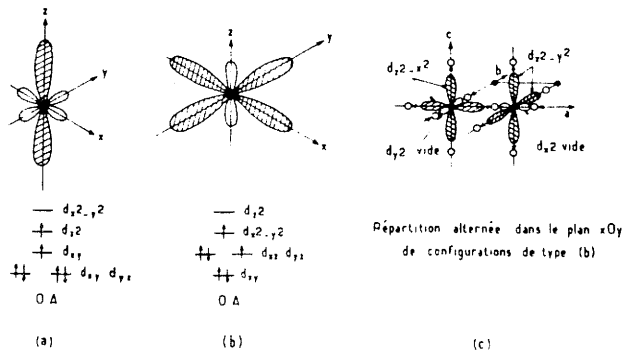


Figure 4. — Structure électronique « medium spin ».

de cobalt à spin faible et à spin fort correspondant à un ordre 1-1 dans les plans  $(\text{CoO}_4)_n$  du réseau. Une étude Mössbauer actuellement en cours devrait permettre de confirmer cette interprétation.

La transition spin faible  $\rightarrow$  spin fort devient sensible au-delà de 400 K. Le calcul de l'intégrale d'échange intraplanaire  $J/k$  semble montrer qu'à partir de 700 K la totalité du cobalt est à spin fort. Ce changement de configuration électronique se traduit par le passage d'un comportement paramagnétique à basse température à un magnétisme essentiellement bidimensionnel à haute température.

#### Remerciements

Les auteurs remercient J. B. Goodenough pour les fructueuses discussions qu'ils ont eues à Bordeaux sur la structure électronique du cobalt + III.

#### RÉFÉRENCES

- <sup>1</sup> J. Grannec, J. Portier, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Inorg. Nucl. Chem. Suppl.*, **119**, 1976.
- <sup>2</sup> G. Demazeau, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **9**, 202 (1974).

- <sup>3</sup> P. M. Raccach et J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **155**, 932 (1967).
- <sup>4</sup> V. G. Jadhao, R. M. Singru, G. Rama-Rao, D. Bahadur et C.N.R. Rao, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, II, **71**, 1885, 1975.
- <sup>5</sup> G. Demazeau, Ph. Courbin, I. G. Main et G. Le Flem, *C. R. Acad. Sc.*, **283**, 61 (1976).
- <sup>6</sup> G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2683 (1965).
- <sup>7</sup> G. Demazeau, M. Pouchard et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.*, **18**, 159 (1976).
- <sup>8</sup> A. Benabad, A. Daoudi, R. Salmon et G. Le Flem, *J. Solid State Chem.*, **22**, 121 (1977).
- <sup>9</sup> B. W. Dale, R. J. P. Williams, C. E. Johnson et T. L. Thorp, *J. Chem. Phys.*, **49** (8), 3441 (1968).
- <sup>10</sup> B. W. Dale, R. J. P. Williams, R. W. Edwards et C. E. Johnson, *J. Chem. Phys.*, **49** (8), 3445 (1968).
- <sup>11</sup> J. B. Goodenough et J. A. Kafalas, *J. Solid State Chem.*, **6**, 493 (1973).
- <sup>12</sup> E. König et S. Kremer, *Theoret. Chim. Acta*, **22**, 45 (1971).
- <sup>13</sup> J. B. Goodenough, *J. Phys. Chem. Solids*, **6**, 287 (1958).
- <sup>14</sup> J. B. Goodenough, *Les oxydes des métaux de transition*, Monographies de Chimie Minérale, Gauthier-Villars, Paris (1973).
- <sup>15</sup> C. N. R. Rao, O. M. Parkash, D. Bahadur, P. Ganguly et S. Nagabhushana, *J. Solid State Chem.*, **22**, 353 (1977).
- <sup>16</sup> R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, **B 25**, 925 (1969).
- <sup>17</sup> G. S. Rushbrooke et P. J. Wood, *Mol. Phys.*, **1**, 257 (1958).
- <sup>18</sup> M. Marezio, P. Dernier, *Mat. Res. Bull.*, **6**, 23 (1971).

PROPRIETES MAGNETIQUES DE LA PHASE  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$   
Jean-Claude Bouloux, Jean-Louis Soubeyroux, Abdelhamid Daoudi\*  
et Gilles Le Flem  
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.  
Université de Bordeaux I  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.

ABSTRACT :

The crystallographic, electrical and magnetic properties of  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  which has a  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure show the existence of ferromagnetic clusters due to  $\text{Mn}^{3+}$ - $\text{Mn}^{4+}$  short range ordering antiferromagnetically coupled.

Dans une publication antérieure nous avons décrit les propriétés magnétiques de  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4\beta$  de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  qui pouvait être considéré comme un matériau antiferromagnétique bidimensionnel (1).

Grâce à la substitution couplée  $\text{La}^{3+} + \text{Mn}^{3+} = \text{Sr}^{2+} + \text{Mn}^{4+}$  il est possible de préparer une phase  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  appartenant au même type structural, mais dans laquelle le manganèse est en quantités égales aux degrés d'oxydation +III et +IV. Cette phase avait déjà été signalée par divers auteurs, mais ses propriétés physiques n'avaient été étudiées que de manière fragmentaire (2, 3, 4, 5).

Nous nous proposons ici de discuter les divers types de couplages mis en jeu dans les interactions magnétiques grâce à une étude détaillée des propriétés structurales, électriques et magnétiques.

\* Adresse permanente : Laboratoire de Chimie Minérale, Université Mohamed V, avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc.

TABLEAU I

Paramètres cristallins de  $Sr_{1,50}La_{0,50}MnO_4$   
à diverses températures

T(K)	2	160	300
$a \pm 0,001$ (Å)	3,852	3,853	3,868
$c \pm 0,01$ (Å)	12,39	12,39	12,45
$Z_A$	0,160	0,160	0,159
$Z_B$	0,358	0,358	0,357
Mn-O <sub>I</sub> (Å)	1,983	1,985	1,980
Mn-O <sub>II</sub> (Å)	1,926	1,926	1,934

Etude structurale

La phase  $Sr_{1,50}La_{0,50}MnO_4$  a été préparée suivant une méthode décrite précédemment (5).

Elle cristallise dans le système quadratique. Ses paramètres à 300 K sont :  $a = 3,868 \pm 0,001$  Å et  $c = 12,45 \pm 0,01$  Å. Ces valeurs sont très proches de celles proposées par J.B. Mc Chesney et coll. (3,864 Å et 12,45 Å) (4).

Afin de préciser la position des oxygènes et de mettre en évidence un éventuel ordre magnétique, une étude par diffraction neutronique a été effectuée entre 2 et 300 K.

Les diagrammes ont été enregistrés avec un très fort taux de comptage en utilisant le multidétecteur D<sub>1B</sub> de l'Institut Laue-Langevin. Les données cristallographiques, obtenues après affinement, sont reportées au tableau I pour plusieurs températures d'investigation.

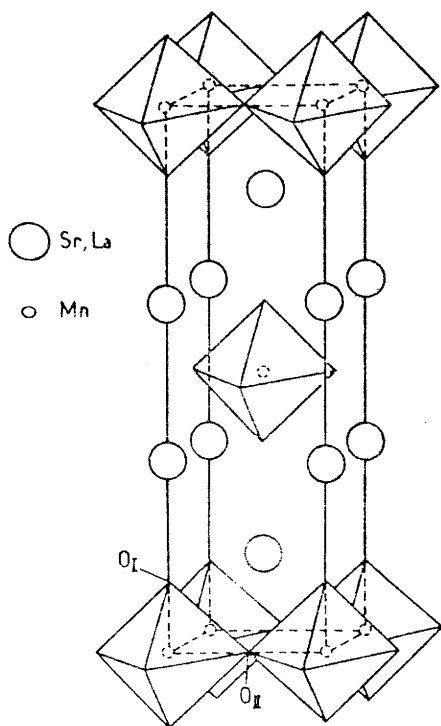


FIG. 1

Structure de  $Sr_{1,50}La_{0,50}MnO_4$

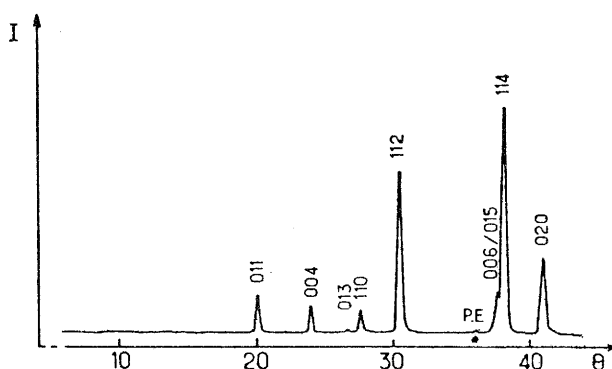


FIG. 2

Diagramme neutronique de  $Sr_{1,50}La_{0,50}MnO_4$  à  $T = 2$  K

Les paramètres ne varient que très faiblement avec la température. Quelle que soit celle-ci, toutes les raies observées ne laissent apparaître qu'une seule règle d'existence :  $h+k+l = 2n$ . L'ensemble des résultats caractérise l'isotypie avec  $K_2NiF_4$ .

Les ions manganèse se placent dans des sites octaédriques

oxygénés très légèrement étirés parallèlement à l'axe  $\vec{c}$ , les distances axiales Mn-O<sub>I</sub> dépassant très légèrement les distances équatoriales Mn-O<sub>II</sub> (Fig. 1).

Les ions strontium et lanthane sont distribués statistiquement dans les sites de coordination 9.

Même à très basse température (T = 2 K) aucune raie supplémentaire et aucune contribution d'origine magnétique n'ont été mises en évidence (Fig. 2).

### Etude magnétique

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sous hélium :

- entre 2 et 300 K dans un magnétomètre de type Foner pour des champs variant entre 0 et 20 kOe et dans un magnétomètre à extraction du S.N.C.I. pour des champs de 0 à 150 kOe,
- entre 300 et 1100 K en utilisant une balance de type Faraday.

Les valeurs expérimentales ont été corrigées des contributions diamagnétiques.

Les courbes d'aimantation en fonction du champ mettent en évidence une faible composante ferromagnétique qui disparaît à 90 K : à 5 K elle est égale à 0,13  $\mu_B$ .

La variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique est donnée à la figure 3.  $\chi_M^{-1}$  est pratiquement constant entre 4,5 et 220 K. Au-delà de cette température on observe progressivement l'établissement d'un comportement de type Curie-Weiss : la température de Curie paramagnétique est égale à 320 K et le moment effectif expérimental a une valeur de 4,18  $\mu_B$  inférieure à la valeur théorique calculée dans l'hypothèse de la seule contribution de spin (4,41  $\mu_B$ ).

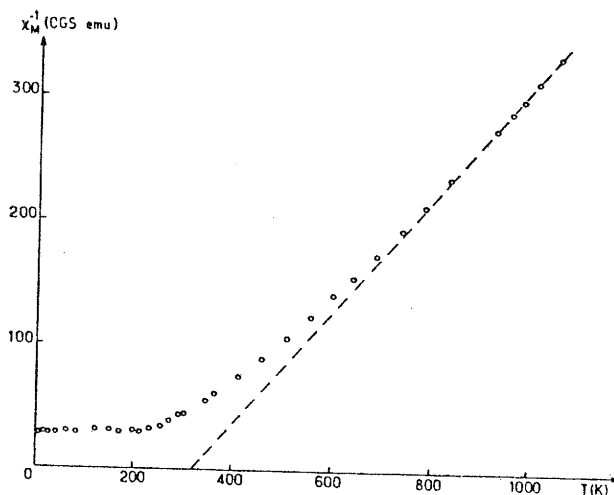


Fig. 3

Ces données sont proches de celles obtenues antérieurement par E. Görter :

$\theta_p = 295$  K et  $\mu_{\text{eff.}} = 3,93 \mu_B$  (2).

Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique de  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$

### Propriétés électriques

La conductivité  $\sigma$  de  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  a été mesurée entre 200 et 500 K (Fig. 4). Dans cet intervalle de température l'évolution de  $\log \sigma = f(1000/T)$  est linéaire : la conductivité varie de  $10^{-5}$  à  $10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  et l'énergie d'activation correspondante est égale à 0,19 eV. Sur la même figure ont été reportées les courbes relatives aux phases isotypes  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4\beta$  et  $\text{SrLaMnO}_4$ , dans laquelle tout le manganèse est au degré d'oxydation +III.

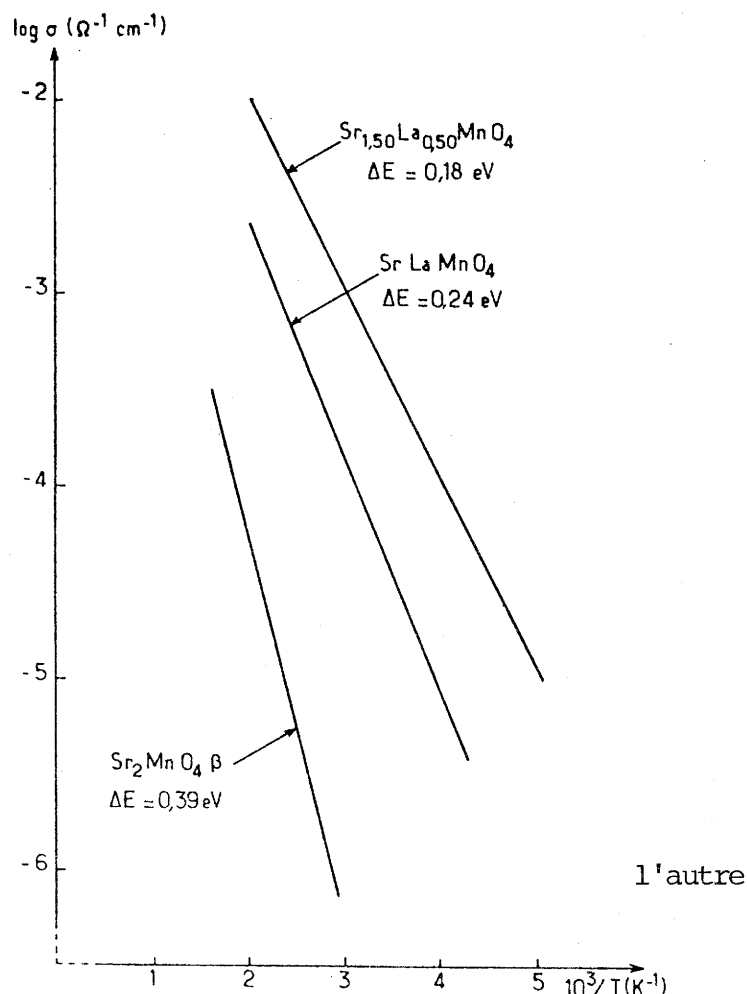


Fig. 4

Variation thermique de la conductivité de  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4\beta$ ,  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  et  $\text{SrLaMnO}_4$

Le fait que pour  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  le rapport  $\frac{\text{Mn}-\text{O}_I}{\text{Mn}-\text{O}_{II}}$  est supérieur à 1 exclut une configuration  $t_{2g}^3 d_{xy}^1$ , mais il suggère que les ions  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{4+}$  soient au moins partiellement couplés par quatre en donnant naissance dans les plans équatoriaux à un ordre antiferrodistorsif dérivé de celui décrit par Reinen pour les phases  $\text{AMnF}_4$  (7) dans lesquelles l'ion  $\text{A}^+$  est un alcalin. Celles-ci comportent une distribution ordonnée des orbitales  $e_g$  stabilisées par l'effet Jahn-Teller. Il en résulterait deux types de configurations équivalentes (Fig. 5).

Cette hypothèse est confirmée par l'analyse des propriétés électriques et magnétiques :

La phase  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  possède une conductivité plus élevée à même température et une énergie d'activation plus faible que les phases adjacentes  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4\beta$  et  $\text{SrLaMnO}_4$ . Dans celle-ci la conductivité s'effectue dans les plans magnétiques grâce à un mécanisme de hopping entre les ions manganèse de structure semblable

### Discussion des résultats obtenus

Au tableau II sont rappelées les propriétés structurales des phases  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4\beta$  et  $\text{SrLaMnO}_4$  dans lesquelles la totalité des ions manganèse est respectivement aux degrés d'oxydation +IV et +III.

La phase  $\text{SrLaMnO}_4$  est caractérisée par des distances axiales  $\text{Mn}-\text{O}_I$  nettement supérieures aux distances équatoriales  $\text{Mn}-\text{O}_{II}$  ( $c/a = 1,18$ ) : il en résulte pour l'ion  $\text{Mn}^{3+}$  une configuration électronique liée à l'effet Jahn-Teller  $t_{2g}^3 d_{z^2}^1$  ( $\emptyset$ ).

En revanche les sites octaédriques oxygénés environnant les ions manganèse dans  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4\beta$  et  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  sont très peu déformés ( $c/a \approx 1,03$ ). Le passage de l'une à l'autre phase se traduit par une augmentation du paramètre  $a$  et une diminution de  $c$  : dans la mesure où  $\text{La}^{3+}$  peut être considéré comme plus petit que  $\text{Sr}^{2+}$  l'évolution de  $a$  est liée à la présence d'ions  $\text{Mn}^{3+}$  dans les plans magnétique et à leur configuration électronique.



TABLEAU II  
Données cristallographiques comparées des phases  
 $\text{Sr}_2\text{MnO}_4\beta$ ,  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  et  $\text{SrLaMnO}_4(\delta)$

T(K)	$\text{Sr}_2\text{MnO}_4\beta(1)$		$\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$		$\text{SrLaMnO}_4(\delta)$	
	2	300	2	300	5	160
$a \pm 0,001 \text{ \AA}$	3,791	3,798	3,852	3,868	3,794	3,805
$c \pm 0,01 \text{ \AA}$	12,55	12,56	12,39	12,45	13,09	13,09
c/a	3,31	3,31	3,22	3,22	3,45	3,44
Mn-O <sub>I</sub> axial (Å)	1,975	1,975	1,983	1,980	2,239	2,238
Mn-O <sub>II</sub> équat. (Å)	1,895	1,894	1,926	1,934	1,897	1,902
$\frac{\text{Mn-O}_I}{\text{Mn-O}_{II}}$	1,04	1,04	1,03	1,02	1,18	1,18

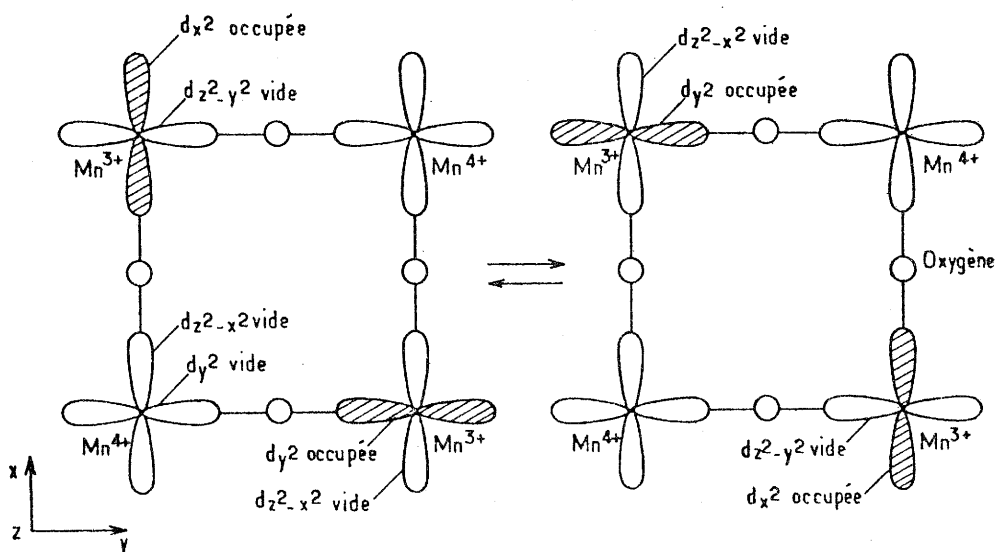


FIG. 5

Configurations électroniques de  $\text{Mn}^{3+}$  dans  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$

puisque les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  sont toutes vides et qu'interviennent essentiellement les orbitales  $t_{2g}$ . Dans la phase  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{MnO}_4$  elle est facilitée au sein de ces plans équatoriaux par la présence d'un quatrième électron qui est tantôt en  $d_{x^2}$ , tantôt en  $d_{y^2}$  au sein des entités antiferrodistortives.

Au sein des plans magnétiques les couplages s'effectuent par superéchange à  $180^\circ$  par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène soit entre ions  $\text{Mn}^{4+}$  voisins, soit entre ions  $\text{Mn}^{3+}$  voisins, soit encore entre un ion  $\text{Mn}^{4+}$  et un ion  $\text{Mn}^{3+}$ . Les deux premiers types d'interactions sont antiferromagnétiques alors que les couplages  $\text{Mn}^{4+}-\text{Mn}^{3+}$  sont ferromagnétiques, selon les règles de Goodenough.

Le fait que la température de Curie paramagnétique soit nettement positive est liée à la prédominance de ce dernier type de

couplages. On peut en déduire que dans les plans équatoriaux se constituent des entités dans lesquelles alternent les ions  $Mn^{3+}$  et  $Mn^{4+}$ , mais qui en l'absence de toute contribution magnétique au spectre neutronique ne conduisent qu'à un ordre à courte distance.

La phase  $Sr_{1,50}La_{0,50}MnO_4$  peut alors être décrite comme formée de clusters  $(Mn^{3+}-O-Mn^{4+})_n$  ferromagnétiques entre lesquels existent des interactions antiferromagnétiques dues à des successions d'ions semblables qui peuvent être soit  $Mn^{3+}$ , soit  $Mn^{4+}$ .

#### Bibliographie

- 1 - J.C. Bouloux, J.L. Soubeyroux, G. Le Flem et P. Hagenmuller, J. Sol. State Chem., en cours de parution.
- 2 - E.W. Gorter et K.G. Srivatsava, J. Appl. Phys., 34, 1253 (1964).
- 3 - E. Legrand et M. Verschueren, J. Phys. (Paris), 25, 578 (1964).
- 4 - J.B. Mc Chesnay, J.F. Potter et R.C. Sherwood, J. Appl. Phys., 40, n°3, 1243 (1969).
- 5 - A. Daoudi, A. Benabab, R. Salmon et G. Le Flem, J. Sol. State Chem., 22, 121 (1977).
- 6 - J.L. Soubeyroux, communication privée.
- 7 - D. Reinen, J. Sol. State Chem., 27, 71-85 (1979).

## 2.2 - Type structural $\text{NaFeO}_2\alpha$

En raison de leur grande anisotropie structurale les composés lamellaires  $\text{AMO}_2$  (A : élément alcalin, M : élément 3d) paraissaient particulièrement appropriés à une étude de la dimensionalité des interactions magnétiques.

Ainsi  $\text{NaNiO}_2\alpha$  et  $\text{NaMnO}_2\alpha$  sont ils métamagnétiques : les interactions sont fortes à l'intérieur des feuillets  $(\text{MO}_2)_n$ , leur résultante est ferromagnétique. Le métamagnétisme observé en présence d'un champ suffisamment intense est dû à de faibles interactions anti-ferromagnétiques entre feuillets (1,2).

Les oxydes  $\text{ACrO}_2$  (A = Li, Na, K) comportent la structure  $\text{NaFeO}_2\alpha$  à laquelle est apparentée celle des deux phases précédentes (fig. 4) (3-5). Le chrome est d'ailleurs le seul élément 3d pour lequel ce type structural s'étend du lithium au potassium. Les atomes d'oxygène forment un empilement ABC ABC entre les couches duquel les ions  $\text{A}^+$  et  $\text{Cr}^{3+}$  s'insèrent alternativement au sein des sites octaédriques. La structure est donc constituée de feuillets  $(\text{CrO}_2)_n$  constitués d'octaèdres à arêtes communes séparés par des couches d'ions alcalins.

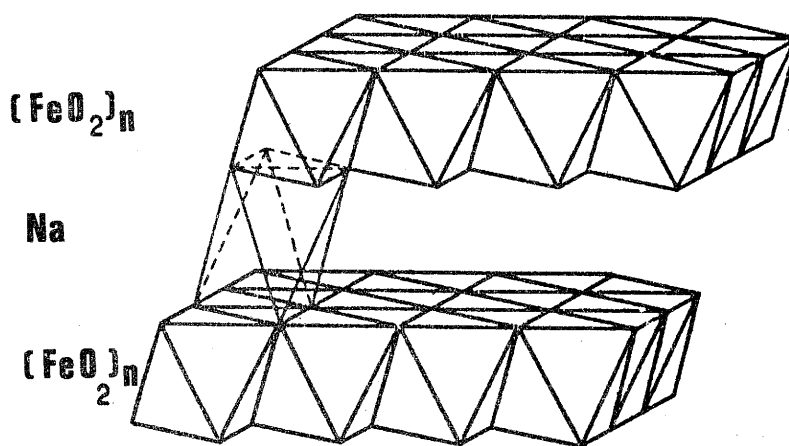


Figure 4 : Type structural  $\text{NaFeO}_2\alpha$

- (1) BONGERS P.B., et ENZ U., Solid State Comm., 4, 153 (1966).
- (2) PARANT J.P., OLAZCUAGA R., DEVALETTE M., FOUASSIER C., et HAGENMULLER P., J. Solid State Chem., 3, 1 (1971).
- (3) TAUBER A., MOLLER W.M. et BANKS E., J. Solid State Chem., 4, 138 (1972).
- (4) YANNOPOULOS L.N., J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 214 (1974).
- (5) DELMAS C., DEVALETTE M., FOUASSIER C. et HAGENMULLER P., Mat. Res. Bull., 10, 393 (1975).

## NEUTRON POWDER DIFFRACTION STUDIES OF TWO-DIMENSIONAL MAGNETIC OXIDES

J.L. SOUBEYROUX

*Institut Laue-Langevin, 156X, F-38042 Grenoble Cédex, France*

D. FRUCHART

*Laboratoire des Rayons-X, 166X, F-38042 Grenoble Cédex, France*

and

C. DELMAS and G. Le FLEM

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351 Cours de la Libération, F-33405 Talence, France*

ACrO<sub>2</sub> compounds have been shown to exhibit a 2D character. LiCrO<sub>2</sub> orders 3D at  $T_N = 62$  K; possible magnetic structures consistent with neutron powder diffraction measurements are discussed. The 2D ordering in this compound is shown by the diffraction patterns to persist up to 100 K. The temperature dependence of the diffuse intensity of NaCrO<sub>2</sub> and KCrO<sub>2</sub> indicates a Néel temperature for 3D ordering of 45 and 26 K, respectively; but no sharp peaks consequent upon this ordering are visible in diffraction patterns taken at temperatures down to 2 K.

### 1. Introduction

The series of compounds ACrO<sub>2</sub> (A = Li, Na, K) crystallize in the  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> layer structure (space group  $R\bar{3}m$ ). This structure is well adapted to the study of the dimensionality of magnetic interactions. Previous susceptibility measurements on LiCrO<sub>2</sub> [1-2] and NaCrO<sub>2</sub> [3] indicated the antiferromagnetic character of the interactions. We have investigated this system by means of the Mössbauer effect [4] and susceptibility measurements [5]. We have also made neutron powder diffraction diagrams as a function of temperature.

### 2. Experimental

Our neutron measurements were carried out at the ILL on the diffractometer D1B which is equipped with a multidetector. This enabled us to obtain high statistics which facilitated differences to be made between diagrams. Measurements were made at two wavelengths: 2.52 Å with a high flux and 1.28 Å to provide good resolution.

### 3. Experimental results and discussion

High resolution diagrams of ACrO<sub>2</sub> were obtained at room temperature in order to refine the crystallographic structures. Calculations were made using the

Table 1  
 Crystallographic parameters of ACrO<sub>2</sub> compounds ( $x = y = 0.0$ )

$R\bar{3}m$	LiCrO <sub>2</sub>	NaCrO <sub>2</sub>	KCrO <sub>2</sub>
$a$	2.898(1)	2.975(1)	3.042(1)
$c^*$	14.423(5)	15.968(5)	17.888(5)
Cr	$z = 0.0$ $B = 0.10$	$z = 0.0$ $B = 0.10$	$z = 0.0$ $B = 0.10$
A	$z = 0.5$ $B = 1.00$	$z = 0.5$ $B = 0.62$	$z = 0.5$ $B = 0.30$
Ox	$z = 0.261(1)$ $B = 0.27$	$z = 0.270(1)$ $B = 0.24$	$z = 0.279(1)$ $B = 0.25$
R	2.6%	5.1%	6.0%

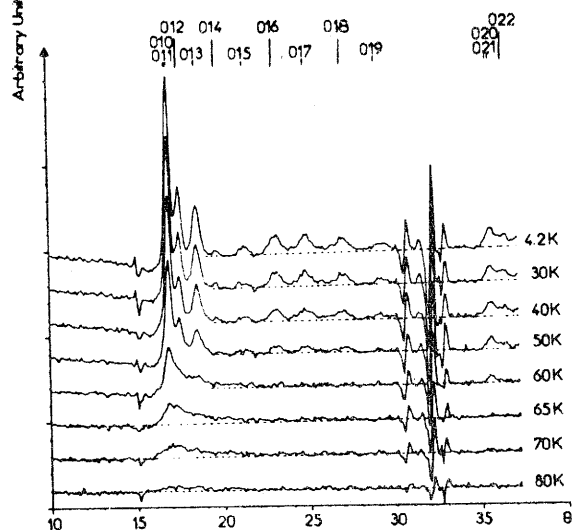


Fig. 1. Neutron diffraction difference diagrams of LiCrO<sub>2</sub>.

profile refinement technique [6]. The results are summarized in table 1.

Diagrams with good statistics were obtained at various temperatures in the range 2–100 K. At 4.2 K, LiCrO<sub>2</sub> is ordered three-dimensionally (fig. 1). The diagram appears as a series of diffraction peaks. As the temperature is increased the intensity of peaks decreases until at 65 K, only a broad diffuse bump can be observed.

**2D behaviour:** in the range 65–100 K, the 2D contribution can be observed from our measurements. It can be explained by the diffraction of magnetically ordered planes. 3D ordering in real space gives a point in reciprocal space and a peak in the powder diagram. 2D ordering in real space gives a line in reciprocal space perpendicular to the plane of ordering and hence broad bumps in the powder pattern. In our case, magnetic intensity appears at all scattering angles above a lower angle corresponding to the 010-ridge. We can deduce that the 00*l* planes are ordered.

**3D structure:** in the range 2–65 K, the 3D antiferromagnetic ordering sets in. In our measurements it results in a series of peaks which can be indexed as 01*l* and 02*l* reflections using two magnetic cells:  $a\sqrt{3}$ ,  $a\sqrt{3}$ ,  $c$  and  $a\sqrt{3}$ ,  $a\sqrt{3}$ ,  $2c$ . In this case two propagation

Table 2  
Magnetic intensities observed and calculated with the three models

<i>hkl</i>	<i>I</i> <sub>0</sub>	<i>I</i> <sub>c</sub> model 1		<i>I</i> <sub>c</sub> model 2		<i>I</i> <sub>c</sub> model 3
		$\vec{k}_1$	$\vec{k}_2$	$\vec{k}_1$	$\vec{k}_2$	
010	103.0	26.5		14.5		94.3
011			57.6		30.2	57.3
012	56.4	47.6		30.7		45.3
013	54.5		46.5		32.8	35.0
014	9.4	35.1		33.0		34.7
015	10.5		32.2		34.4	41.4
016	32.8	23.3		33.5		44.4
017	34.6		20.8		33.6	37.4
018	26.2	14.7		31.3		
		$\mu = 1.77 \mu_B$		$\mu = 1.28 \mu_B$		$\mu = 2.05 \mu_B$
		$\phi = 0.0$		$\phi = 90^\circ$ a)		$\phi = 53^\circ$

a)  $\phi$ : Angle between  $m_k$  and  $c$ -axis.

vectors are needed,  $\vec{k}_1 = [-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0]$  and  $\vec{k}_2 = [-\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}]$ .

The theoretical calculation of the magnetic moment leads to several models:

**model 1:**  $m_k$  is parallel to the  $c$ -axis; this involves for the moments to be in a plane with a modulated intensity.

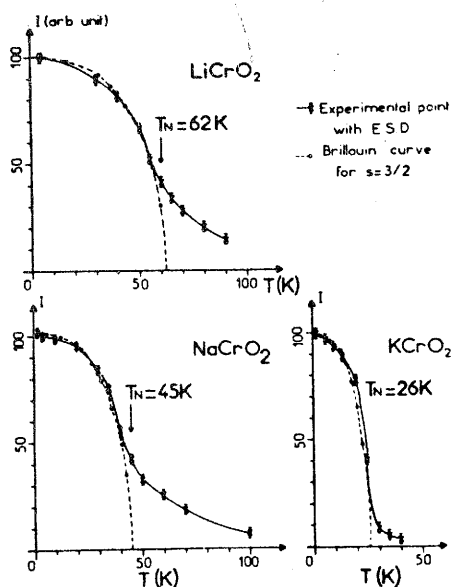


Fig. 2. Integrated intensity versus temperature of ACrO<sub>2</sub> compounds.

model 2:  $\mathbf{m}_k$  is perpendicular to the  $c$ -axis; the moments in the plane are in a triangular arrangement with an angle of  $\frac{2}{3}\pi$ .

model 3: a third type of structure which is in agreement with the rules of extinction of the experimental peaks and requires only a single propagation vector consists of a triangular arrangement of the moments in a  $zOx$  or  $zOy$  plane. In this case all the magnetic reflections can be calculated using the magnetic cell:  $a\sqrt{3}, a\sqrt{3}, 2c$ .

The magnetic Bragg intensities using these three models have been calculated and the results are given in table 2.

The directions of the propagation vectors  $\vec{k}_1$  and  $\vec{k}_2$  fix the phase angles for the ferromagnetic and anti-ferromagnetic order respectively.

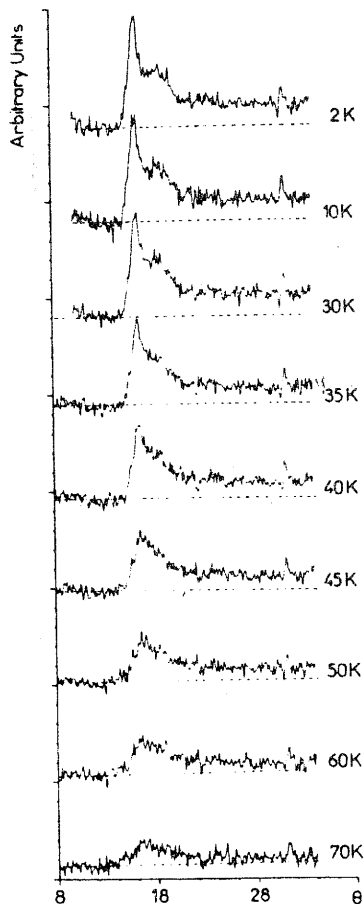


Fig. 3. Neutron diffraction difference diagrams of NaCrO<sub>2</sub>.

In all cases, phase angles and reflection intensities have been calculated using the AMS program of the ILL [7]. None of these models gives reasonable values for the observed intensities of 014 and 015 reflections.

A more complex arrangement may be envisaged by taking account of short range defects. A single crystal investigation is under way. In fig. 2 the total integrated intensity above the background, in the range  $\theta = 16-28^\circ$ , has been plotted versus temperature. A good fit with the Brillouin-function for  $s = \frac{3}{2}$  and the Néel temperature ( $T_N = 62$  K) as determined by the Mössbauer effect is in agreement with 3D ordering.

For NaCrO<sub>2</sub> the minimum of the reciprocal susceptibility occurs at 46 K [3] but the 3D peaks remain very weak down to 2 K (fig. 3). As for LiCrO<sub>2</sub>, a plot of the integrated intensity of the diffuse peak versus temperature is in excellent agreement with the Brillouin-function giving  $T_N = (45 \pm 2)$  K (fig. 2).

For KCrO<sub>2</sub> the reciprocal susceptibility does not exhibit any minimum. As for NaCrO<sub>2</sub>, there is no evidence of 3D order (fig. 4). However, the integrated intensity of the diffuse peak versus temperature is in good agreement with the Brillouin-function giving  $T_N = (26 \pm 2)$  K (fig. 2).

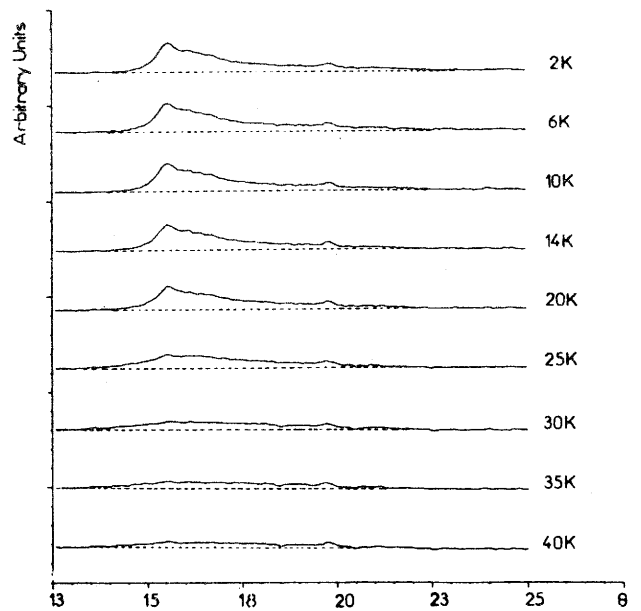


Fig. 4. Neutron diffraction difference diagrams of KCrO<sub>2</sub>.

#### 4. Conclusion

$\text{LiCrO}_2$  is ordered 2D over a wide range of temperature but the 3D order is not perfect and cannot be described by a simple model. Even in the absence of Bragg peaks associated with 3D order for  $\text{NaCrO}_2$  and  $\text{KCrO}_2$  we can deduce that these compounds are ordered but the number of short range defects is so high that no definite magnetic periodicity is established along the  $c$ -axis. This fact together with the ridge-like character of the diffuse magnetic scattering around  $T_N$  gives support for the two-dimensional nature of magnetism in  $\text{ACrO}_2$  compounds.

#### References

- [1] P.F. Bongers, Dissertation, University of Leiden, Leiden (1957) p.44.
- [2] A. Tauber, W.M. Moller and E. Banks, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 138.
- [3] P.R. Elliston, F. Habbal, N. Saleh, G.E. Watson, K.W. Blazey and H. Rohrer, *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975) 877.
- [4] C. Delmas, F. Menil, G. Le Flem, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 51.
- [5] C. Delmas, G. Le Flem, C. Fouassier and P. Hagenmuller, *J. Phys. Chem. Solids* 39 (1978) 55.
- [6] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65.
- [7] P. Wolfers, Thesis, Grenoble (1970).



STRUCTURE MAGNETIQUE DE LiCrO<sub>2</sub>

J. L. SOUBEYROUX<sup>1,2</sup>, D. FRUCHART<sup>3</sup>, J. C. MARMEGGI<sup>3</sup>, W. J. FITZGERALD<sup>2,4</sup>  
C. DELMAS<sup>1</sup> et G. LE FLEM<sup>1</sup>

RESUME

L'ordre magnétique dans LiCrO<sub>2</sub> a été étudié sur monocristal par diverses techniques de diffraction neutronique. Grâce à la méthode de Laue un vecteur de propagation unique  $\vec{k} = [1/3, \bar{2}/3, 3/2]$  a été déterminé dans la maille multiple hexagonale (R $\bar{3}$ m). A l'aide d'un diffractomètre à quatre cercles, la mesure des intensités des réflexions magnétiques a permis de proposer un modèle structural.

Le caractère fortement bidimensionnel des interactions magnétiques a été mis en évidence. Au sein des plans magnétiques l'orientation relative des spins entre deux ions Cr<sup>3+</sup> proches voisins peut s'expliquer par la compétition entre les interactions directes antiferromagnétiques et les interactions de double échange ferromagnétiques. Les résultats sont comparés à ceux précédemment obtenus pour NaCrO<sub>2</sub> et KCrO<sub>2</sub>.

1. Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., 351 Cours de la Libération, 33405 TALENCE, France
2. Institut Laue-Langevin, B.P. 156 X, 38042 GRENOBLE Cédex, France
3. Laboratoire des Rayons X du C.N.R.S., BP 166 X, 38042, GRENOBLE Cédex, France
4. Institut für angewandte Physik, 8093 ZÜRICH, Suisse

## I. INTRODUCTION

Les composés  $ACrO_2$  ( $A = Li, Na, K$ ) comportent la structure  $NaFeO_2$   $\alpha$  (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ) qui dérive du type NaCl. Les ions  $Cr^{3+}$  sont placés au centre d'octaèdres oxygénés liés entre eux dans deux directions de l'espace par l'intermédiaire d'arêtes communes et donnent ainsi naissance à des feuillets magnétiques  $(CrO_2)_n$  séparés les uns des autres par les cations alcalins (fig. 1). Une telle structure est favorable à l'établissement d'interactions magnétiques bidimensionnelles. Dans deux publications antérieures (1-2) nous avons montré que l'ordre magnétique tridimensionnel s'établissait à des températures d'autant plus élevées que les distances entre couches magnétiques étaient plus faibles (tableau I). Les intégrales d'échange avaient pu être déduites des courbes de susceptibilité magnétique sur la base d'un modèle bidimensionnel, leurs valeurs négatives caractérisant la prédominance des couplages AF entre ions  $Cr^{3+}$  proches voisins.

Une étude préliminaire par diffraction de neutrons (3) avait également été effectuée sur des échantillons polycristallins. Les diffractogrammes révélèrent au-dessus de la température d'ordre la présence de larges bosses caractéristiques d'un ordre bidimensionnel. Mais le manque de résolution angulaire dans le domaine tridimensionnel, lié aux dimensions de la maille magnétique, ne permettait pas de déterminer sans ambiguïté la structure magnétique de ces phases. Nous avons donc entrepris une étude magnétique sur un monocristal de  $LiCrO_2$  obtenu dans un flux de  $LiBO_2$  à  $1100^\circ C$  pendant 24 heures.

Deux techniques complémentaires ont été utilisées :

1. La méthode de Laue (rayonnement polychromatique) nécessaire à la détermination du vecteur de propagation.

Tableau I

Paramètres cristallographiques et magnétiques des phases  
 $ACrO_2$  (A = Li, Na, K).

	a(Å)	c(Å)	d.Cr-Cr (Å) intracouche	d.Cr-Cr (Å) intercouche	T <sub>N</sub> (K)	$\frac{J}{k}$ (K)	$\theta_p$ (K)
LiCrO <sub>2</sub>	2,90	14,43	2,90	5,02	62	-39	-680
NaCrO <sub>2</sub>	2,97	15,94	2,97	5,58	45	-20	-280
KCrO <sub>2</sub>	3,02	17,76	3,02	6,17	26	-12	-155

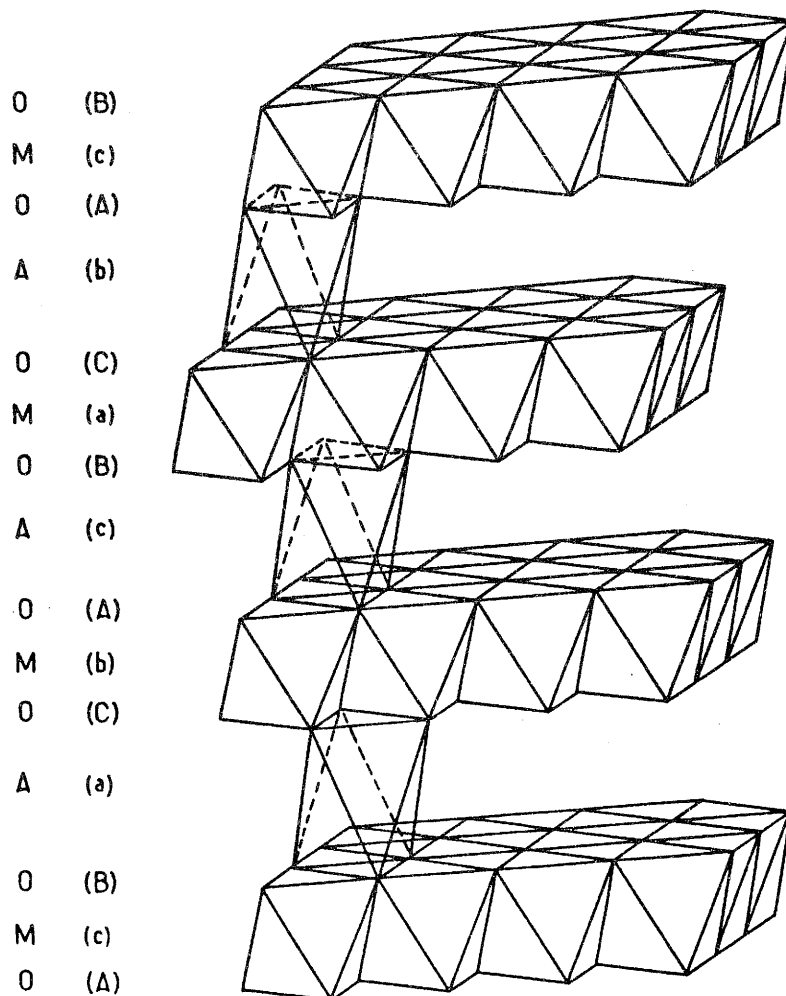


Fig. 1 : Empilement des couches de la structure  $AMO_2$  (A = Li, Na, K).

2. Un diffractomètre 4 cercles (rayonnement monochromatique) pour l'obtention des intensités des taches d'origine nucléaire ou magnétique.

## II. MESURE PAR LA METHODE DE LAUE

### II.1. Procédure expérimentale

Le travail a été effectué sur le diffractomètre S42 installé sur le guide de neutrons H24 de l'ILL. Cet appareil est constitué d'un banc optique supportant le collimateur qui définit le faisceau incident et d'une tête goniométrique supportant l'échantillon.

Une plaque photographique munie d'un convertisseur  $n^{\circ} \rightarrow$  photon ou un compteur permet d'enregistrer les taches de diffraction. L'appareil peut être muni d'un cryostat à température variable (2-300K) et être équipé d'un électroaimant (0-1,1 T).

Le faisceau de neutrons incidents est polychromatique, la répartition en intensités du spectre est connue par divers étalonnages. La loi de Bragg est vérifiée pour les triplets  $(nh, nk, nl)$  pourvu que la longueur d'onde correspondante existe dans le spectre incident (4).

L'analyse par projection sur un film photographique de l'espace réciproque résultant de la diffraction est rapide, car elle élimine les contraintes strictes des diffractomètres à 4 cercles pour le positionnement du compteur et du cristal, réflexion après réflexion. Cette méthode est très riche enfin en informations géométriques, car elle permet la projection d'un large domaine du réseau.

L'indexation consiste à calculer les coordonnées sur le film photographique des différentes réflexions avec leurs longueurs d'ondes associées, de façon à réaliser la coïncidence entre les réflexions de ce diagramme

théorique et du diagramme expérimental. L'indexation est suivie de la recherche de l'étoile du vecteur de propagation  $\vec{k}$  compatible avec ces réflexions. L'étoile retenue ne doit négliger aucune des données expérimentales et détermine le vecteur de propagation magnétique.

Celui-ci est obtenu en utilisant dans le réseau réciproque la relation :

$$\vec{h}_M = \vec{h}_N + \vec{k}$$

Autrement dit chaque tache magnétique ( $\vec{h}_M$ ) est trouvée en ajoutant le vecteur  $\vec{k}$  aux taches nucléaires ( $\vec{h}_N$ ).

Le cristal analysé au diffractomètre D15 a été monté et étudié suivant deux orientations différentes sur le diffractomètre S42.

## II.2. Résultats obtenus

Sur la figure 2 sont représentées les photographies de diagrammes de Laue en transmission enregistrées à 70 et 5K, l'axe  $\vec{c}$  du cristal étant orienté selon le faisceau incident. Toutes les taches qui apparaissent à 70K respectent la symétrie rhomboédrique avec la condition d'existence :  $-h + k + l = 3n$ . Sur la photographie obtenue à  $T = 5K$  on peut noter la présence de nouvelles taches d'origine magnétique en symétrie sénaire par rapport à l'axe  $\vec{c}$ . Nous avons noté, sur une seule des six zones du diagramme ponctualisé, les numéros correspondant aux indexations du tableau II. Les autres indices sont obtenus par permutation.

Nous avons représenté à la figure 3 les photographies des diagrammes de Laue en transmission enregistrées à 70 et 5K pour un cristal dont l'axe  $\vec{a}$  était orienté selon le faisceau incident.

Les taches magnétiques qui apparaissent à basse température correspondent toutes à des zones de type  $\langle 110 \rangle$ , leur indexation est obtenue avec

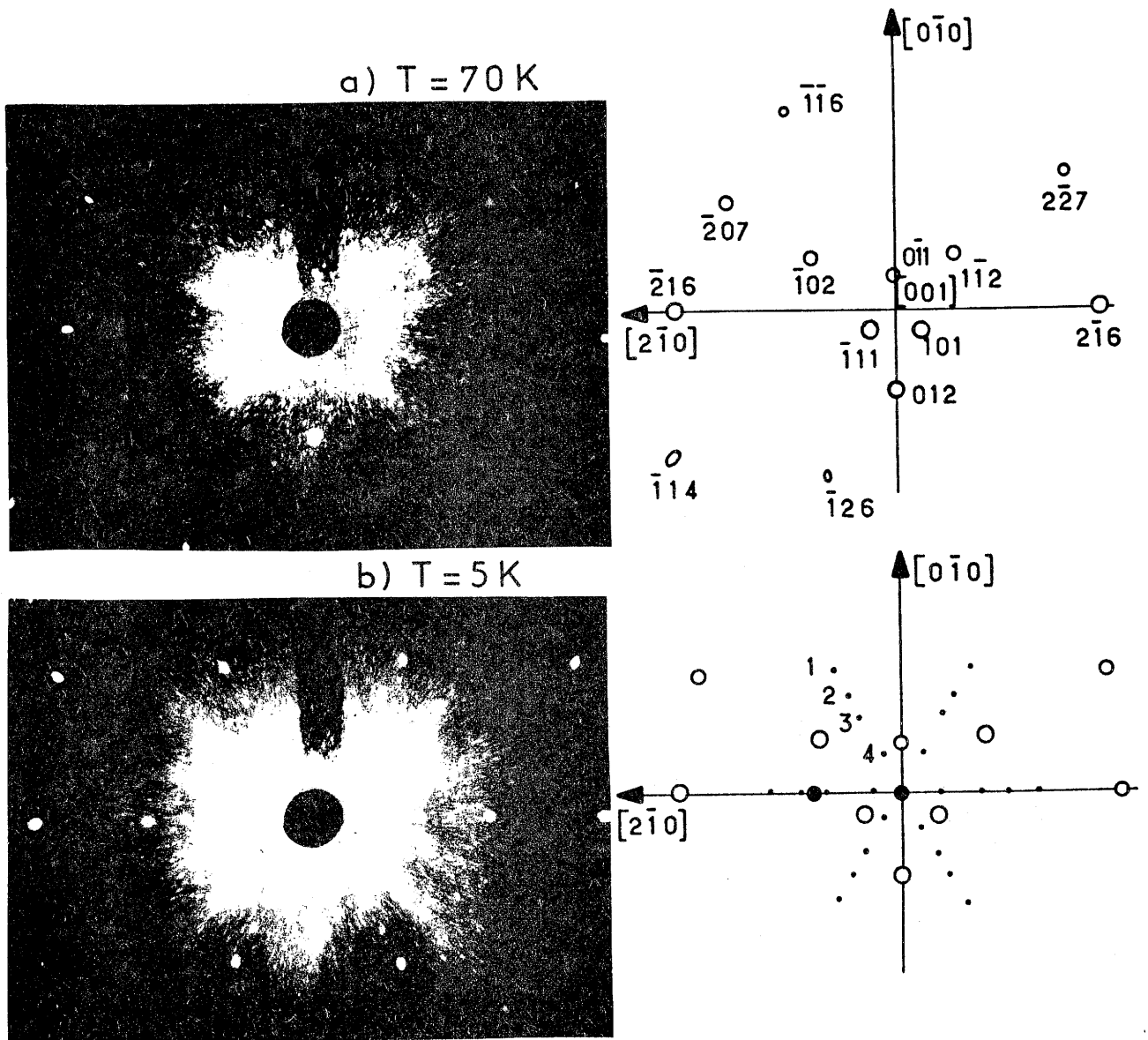


Fig. 2 : Photographies des diagrammes de Laue en transmission (faisceau parallèle à l'axe  $\vec{c}$ ) et dessins schématiques donnant l'indexation et les numéros des taches de Laue selon le tableau II. Les réflexions nucléaires sont notées  $\circ$ , les réflexions magnétiques  $\bullet$ .

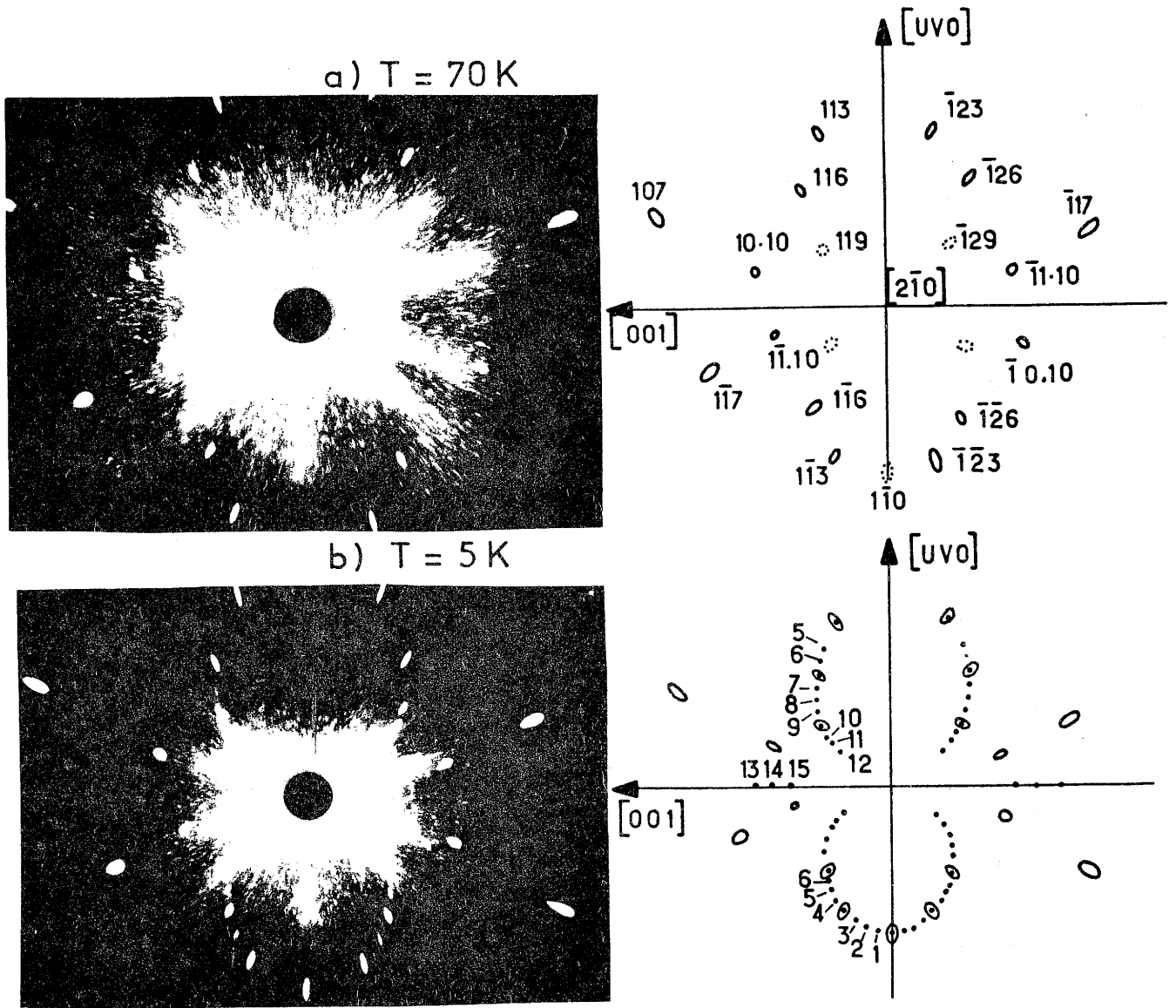


Fig. 3 : Photographies des diagrammes de Laue en transmission (faisceau parallèle à l'axe  $\vec{a}$ ) et dessins schématiques donnant l'indexation et les numéros des taches de Laue selon le tableau II. (L'angle  $[UVO]$ ,  $[010]$  égale  $2^\circ$ ).

TABLEAU II

Indices et longueurs d'onde des taches magnétiques observées sur les diagrammes de Laue ( $0.7 < \lambda < 3.0$ ).

(Fig. 2b)

N° tache	Indices d'ordre 1	$\lambda(\text{Å})$	Indices d'ordre 2	$\lambda(\text{Å})$
1			2/3 2/3 7/2	1.79
2			2/3 2/3 5/2	1.43
3	1/3 1/3 1	2.40	2/3 2/3 2	1.20
4	1/3 1/3 1/2	1.28		

(Fig. 3b)

N° tache	Indices d'ordre 1	$\lambda(\text{Å})$	Indices d'ordre 2	$\lambda(\text{Å})$	Indices d'ordre 3
1			2/3 2/3 1/2	2.16	
2			2/3 2/3 1	2.12	
3			2/3 2/3 3/2	2.07	
nucléaire + magnétique			2/3 2/3 2	1.99	1 1 3
4			2/3 2/3 5/2	1.90	
5			2/3 2/3 3	1.80	
6			2/3 2/3 7/2	1.70	
nucléaire + magnétique			2/3 2/3 4	1.59	1 1 6
7			2/3 2/3 9/2	1.49	
8	1/3 1/3 5/2	2.77	2/3 2/3 5	1.38	
9			2/3 2/3 11/2	1.29	
nucléaire + magnétique	1/3 1/3 3	2.39	2/3 2/3 6	1.19	1 1 9
10			2/3 2/3 13/2	1.11	
11	1/3 1/3 7/2	2.05	2/3 2/3 7	1.03	
12			2/3 2/3 15/2	0.95	
13	2/3 -1/3 6	2.03	4/3 -2/3 12	1.02	2 -1 18
nucléaire + magnétique					
14	2/3 -1/3 13/2	1.79	4/3 -2/3 13	0.90	
15	2/3 -1/3 7	1.59	4/3 -2/3 14	0.80	



l'indice  $\ell$  entier et demi-entier. Sur la zone elliptique représentée, nous n'avons indexé que les taches dont le positionnement est suffisamment sûr, c'est-à-dire avec un angle de Bragg qui ne soit pas trop faible. Le seul type de vecteur  $\vec{k}$  justifiant les taches magnétiques de la forme  $(\pm 1/3 \pm 1/3, \pm \ell/2)$  avec  $\ell$  pair ou impair est le vecteur  $\vec{k} = \pm [1/3, \bar{2}/3, 3/2]$ .

### III. MESURES SUR DIFFRACTOMETRE A QUATRE CERCLES

#### III.1. Procédure expérimentale

L'appareil utilisé était le diffractomètre D15 travaillant à la longueur d'onde  $\lambda = 1.17 \text{ \AA}$  (la contamination en harmonique  $\lambda/2$  est alors inférieure à 0.1%).

Le cristal étudié de couleur vert foncé avait la forme d'un hexagone de 1mm de côté et de 0.25 mm d'épaisseur. Son coefficient d'absorption linéaire calculé était :  $\mu = 0.382 \text{ cm}^{-1}$ .

Nous l'avons fixé sur le diffractomètre de manière à ce que l'axe  $\vec{a}$  soit vertical et l'axe  $\vec{c}$  orienté selon le faisceau incident. Nous avons préféré utiliser la maille multiple  $3a, 3a, 2c$  plutôt que la maille  $a\sqrt{3}, a\sqrt{3}, 2c$  précédemment déterminée, la première présentant l'avantage de respecter le référentiel de la maille cristallographique hexagonale ( $R\bar{3}m$ ). Le réseau réciproque correspondant est représenté à la figure 4. Nous y avons indiqué les divers balayages ("scans") effectués dans ce réseau.

#### III.2. Résultats obtenus

Afin de préciser la structure nucléaire, 24 réflexions indépendantes ont été mesurées à 300K.

Après correction d'absorption, l'affinement structural a conduit aux paramètres reportés au tableau III et à un facteur de reliabilité  $R = 0.036$ .

TABLEAU III

Paramètres cristallographiques de  $\text{LiCrO}_2$

$a = 2.892 \text{ \AA}$

$c = 14.409 \text{ \AA}$

Groupe d'espace =  $R \bar{3} m$

Atomes	x	y	z	$B(\text{\AA}^2)$
Cr	0.0	0.0	0.0	0.21 (9)
Li	0.0	0.0	0.5	0.75 (8)
O	0.0	0.0	0.2578 (1)	0.30 (5)

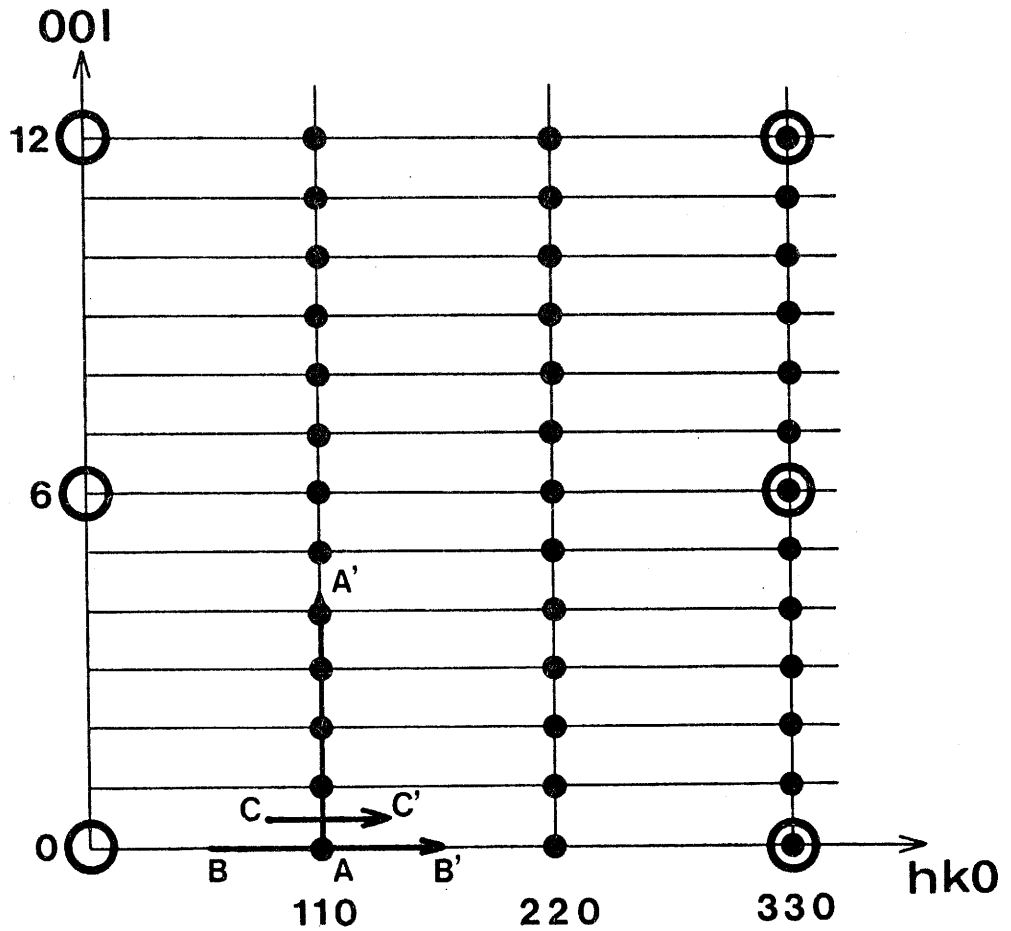


Fig. 4 : Balayages effectués dans le réseau réciproque de  $\text{LiCrO}_2$ .

Ces résultats sont très voisins de ceux déjà trouvés lors de l'étude sur poudre (3).

Nous avons ensuite porté l'échantillon à 4.2K et mesuré les réflexions du type  $hhl$  avec  $0 < h < 3$  et  $0 < l < 21$ . Nous avons ainsi vérifié que toutes les raies  $00l$  étaient systématiquement nulles et que les raies  $11l$  et  $22l$  apparaissaient, quel que soit  $l$ . Les intensités de 22 réflexions de ce type ont été utilisées pour la détermination de la structure magnétique, qui est discutée dans la troisième partie de cet article.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, l'étude sur poudre avait mis en évidence quelques bosses de diffusion asymétriques (3), caractéristiques d'un magnétisme bidimensionnel au sein des rangées  $[hhl]$ , lorsque la température était proche de  $T_N$ .

Nous avons donc mesuré l'intensité diffuse suivant certaines directions particulières de l'espace réciproque (fig. 4) à diverses températures. Nous avons représenté à la figure 5 l'intensité enregistrée lors d'un balayage selon la rangée réciproque  $[11l]$ . A 5K on met en évidence l'intensité magnétique correspondant aux divers pics de Bragg (tridimensionnels). A 60K, c'est-à-dire pour  $T/T_N = 0.95$ , le même balayage au sein du réseau réciproque ne laisse apparaître qu'une intensité constante, mais largement supérieure à la valeur du bruit de fond de basse température.

Nous avons effectué les mesures suivantes selon deux directions perpendiculaires et aux mêmes températures. La figure 6 représente les résultats obtenus selon la rangée  $[hh0]$ . A 5K apparaît le pic de Bragg (110), alors qu'à 60K on distingue, au-dessus du bruit de fond resté au même niveau, un faible signal. Celui-ci persiste lors d'un balayage parallèle selon

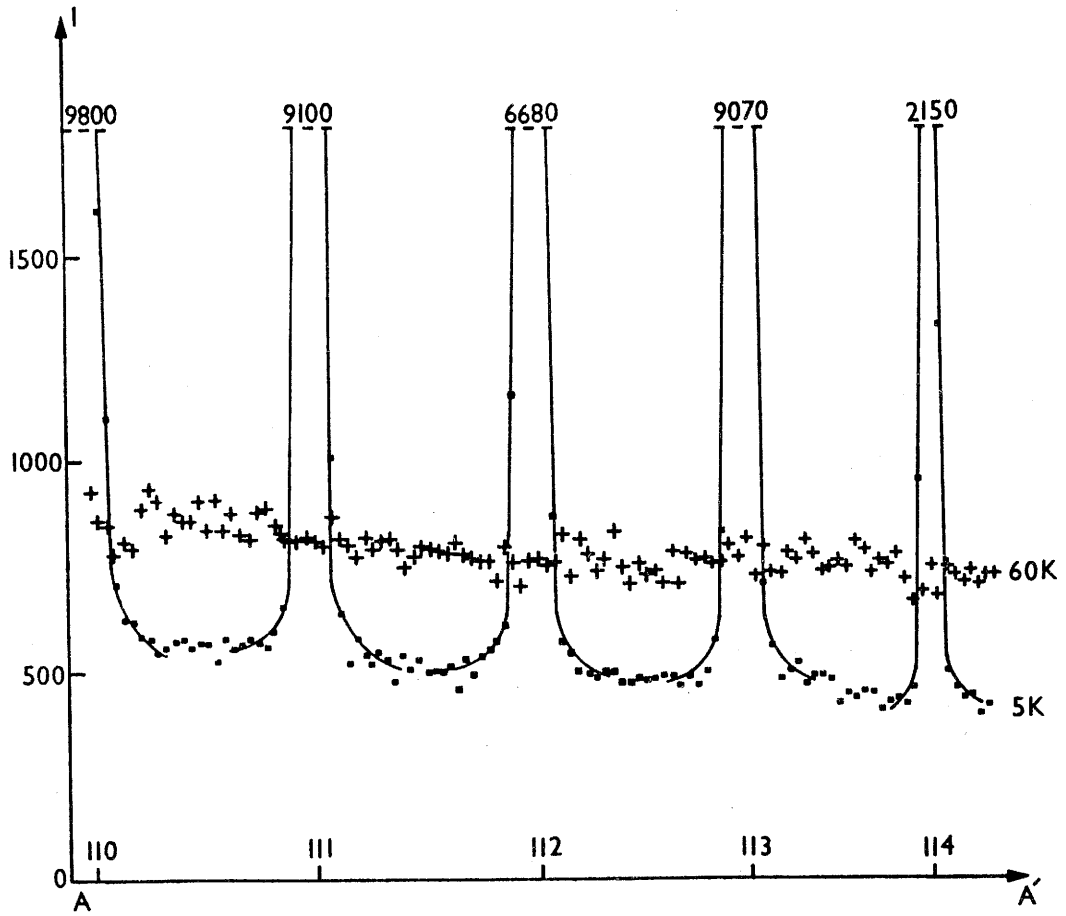


Fig. 5 : Intensités mesurées au cours d'un balayage selon  $AA'$   $[110]$ .

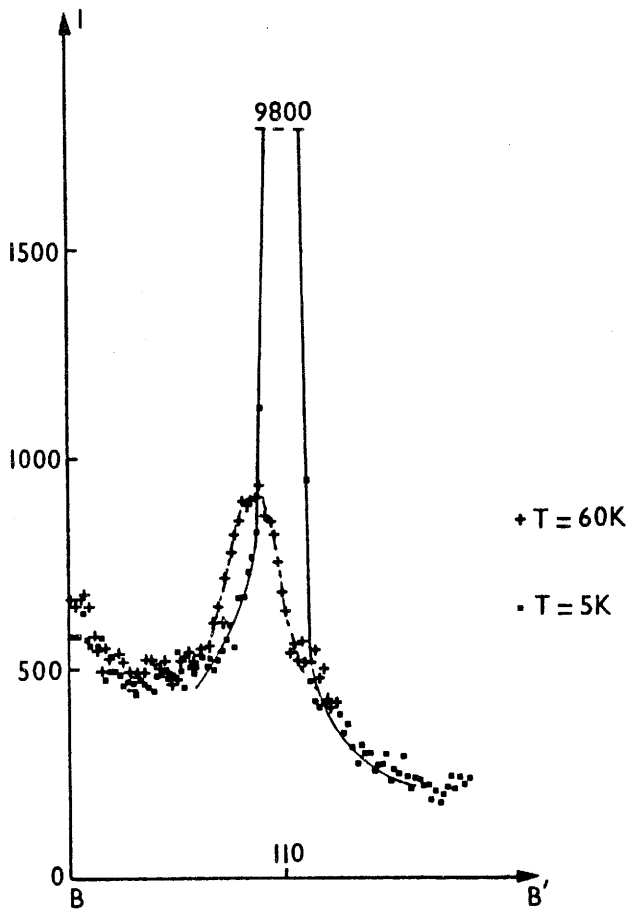


Fig. 6 : Intensités mesurées au cours d'un balayage selon  $BB'$   $[hh0]$ .

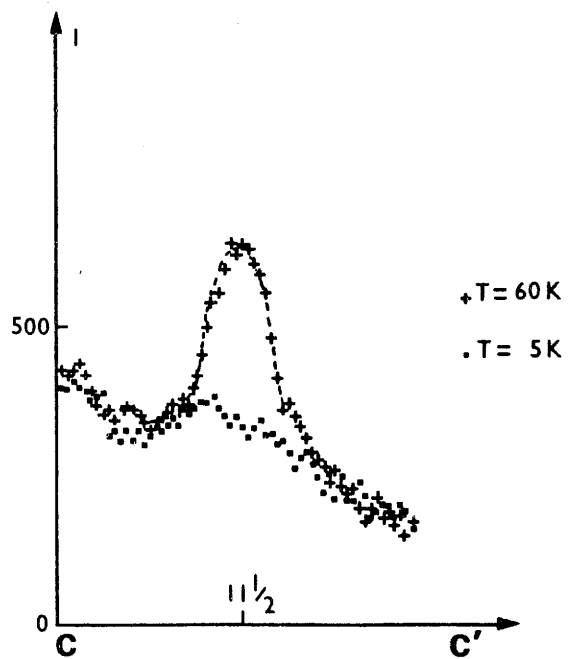


Fig. 7 : Intensités mesurées au cours d'un balayage selon  $CC'$   $[hh1/2]$ .

$[h h 1/2]$  (fig. 7), c'est-à-dire sans passer par un noeud du réseau réciproque. Cette seconde opération démontre donc sans ambiguïté que le signal précédent correspondait à une diffusion d'origine magnétique le long de  $[11\ell]$  et que l'on retrouve ce type de diffusion plus généralement selon les lignes  $[h h \ell]$  ( $h \neq 0$ ). Il est lié à des plans du réseau direct comportant les ions  $\text{Cr}^{3+}$  et montre clairement que ceux-ci sont magnétiquement ordonnés, mais qu'ils sont peu ou pas corrélés entre eux. Le phénomène est mesurable jusqu'à plus de 100K.

#### IV. DETERMINATION DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DE $\text{LiCrO}_2$

Les intensités mesurées sur le diffractomètre D15 corrigées de l'absorption sont reportées au tableau IV. L'extinction systématique des réflexions de type  $(00\ell)$  limite le motif du plan de base à deux formes d'arrangement des spins : i) Le facteur géométrique intervenant dans le calcul du facteur de structure magnétique implique que la condition d'extinction soit satisfaite pour tout arrangement colinéaire selon  $\vec{Oz}$  (modèle I, fig. 8a). ii) Dans la maille multiple hexagonale (3a, 3a, 2c) trois atomes successifs, rencontrés dans la direction  $[1 1 0]$  par exemple, décrivent le motif de base magnétique (fig. 8b). Le facteur de structure magnétique  $F_{00\ell}$  sera nul si les spins correspondants (égaux par principe) sont tels que :  $\vec{S}_1 + \vec{S}_2 + \vec{S}_3 = 0$ , donc pour un motif triangulaire (modèle II). Le plan de ce triangle est soit horizontal (modèle IIa), soit vertical (modèle IIb, fig. 8c).

Un modèle général peut être constitué à partir d'une combinaison linéaire de ces modèles de base, il peut être non-colinéaire ou à spins variables, cette dernière hypothèse n'étant pas retenue dans nos calculs. Le premier modèle testé à l'aide du programme AMS (5) est le type I qui respecte la symétrie axiale et peut-être décrit

TABLEAU IV

Intensités magnétiques observées et calculées de  $\text{LiCrO}_2$

h k l	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
1/3 1/3 0	6.52	6.64
1/3 1/3 1/2	5.43	5.11
1/3 1/3 1	4.79	4.79
1/3 1/3 3/2	5.54	5.40
1/3 1/3 2	1.11	1.33
1/3 1/3 5/2	1.11	1.18
1/3 1/3 3	4.37	4.35
1/3 1/3 7/2	4.36	5.56
1/3 1/3 4	4.22	4.20
1/3 1/3 9/2	2.27	2.59
1/3 1/3 5	0.61	0.65
2/3 2/3 0	2.97	3.00
2/3 2/3 1/2	1.90	0.70
2/3 2/3 1	1.14	0.76
2/3 2/3 3/2	2.69	2.84
2/3 2/3 2	2.00	2.02
2/3 2/3 5/2	2.43	2.37
2/3 2/3 3	2.26	2.26
2/3 2/3 7/2	0.68	0.55
2/3 2/3 4	0.31	0.44
2/3 2/3 9/2	1.37	1.34
2/3 2/3 5	1.39	1.49

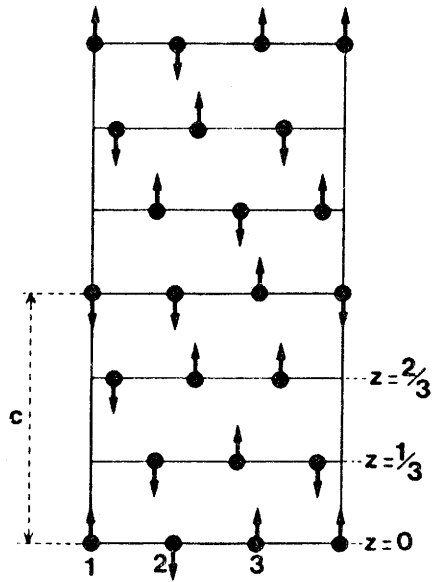


Fig. 8a : Modèle I,  
moments selon l'axe Oz.

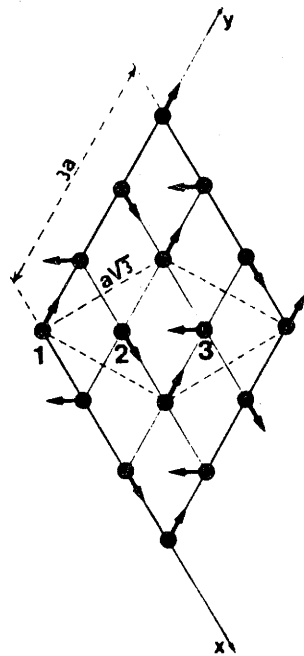


Fig. 8b : Modèle IIa,  
moments dans le plan xOy.

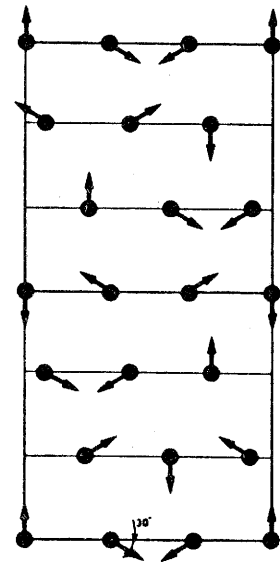


Fig. 8c : Modèle IIb,  
moments dans le plan xOz.

par une succession selon  $\vec{c}$  de plans dans lesquels les ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont couplés à leurs plus proches voisins ferro-ou antiferromagnétiquement. Il n'y avait pas d'accord avec les intensités observées.

Le second modèle testé est le type II qui respecte une symétrie locale ternaire et reflète une compétition entre intégrales d'échange positives et négatives dans les plans de base. Quelle que soit la direction de facile aimantation locale choisie sur un site, le calcul des réflexions  $(1/3 \ 1/3 \ 4/2)$  et  $(1/3 \ 1/3 \ 5/2)$  donne des valeurs trop faibles, largement en dehors des écarts standards.

Le seul accord acceptable avec des combinaisons non-colinéaires (mais à spins constants) s'obtient par la superposition des modèles I et IIa. Dans la maille hexagonale  $(a, a, c)$  le déphasage entre les composantes  $\mu_{II}$  des spins de deux atomes liés par les translations élémentaires du motif rhomboédrique et appartenant à deux plans successifs est

$\phi = (2n + 1) \pi/6$  (par exemple entre 1 et 4). Le facteur de reliabilité  $R = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o}$  est alors égal à 0.05. Le moment calculé par ion  $\text{Cr}^{3+}$  est :

$$\mu (\text{Cr}^{3+}) = 2, 12 \pm 0,05 \mu_B.$$

Ce moment se décompose en deux composantes  $\mu_I$  (selon  $\vec{Oz}$ ) =  $1.37 \mu_B$  et  $\mu_{II}$  dans le plan  $xOy$  =  $1.59 \mu_B$ . Nous avons reporté à la figure 9 une section (110) de cette structure magnétique.

## V. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

L'application des règles de couplage magnétique de GOODENOUGH-KANAMORI dans les plans  $xOy$  conduit à considérer :

- d'une part des interactions directes  $J_1(\text{Cr}^{3+} - \text{Cr}^{3+})$  qui sont naturellement antiferromagnétiques puisque les orbitales  $t_{2g}$  sont à demi-remplies,



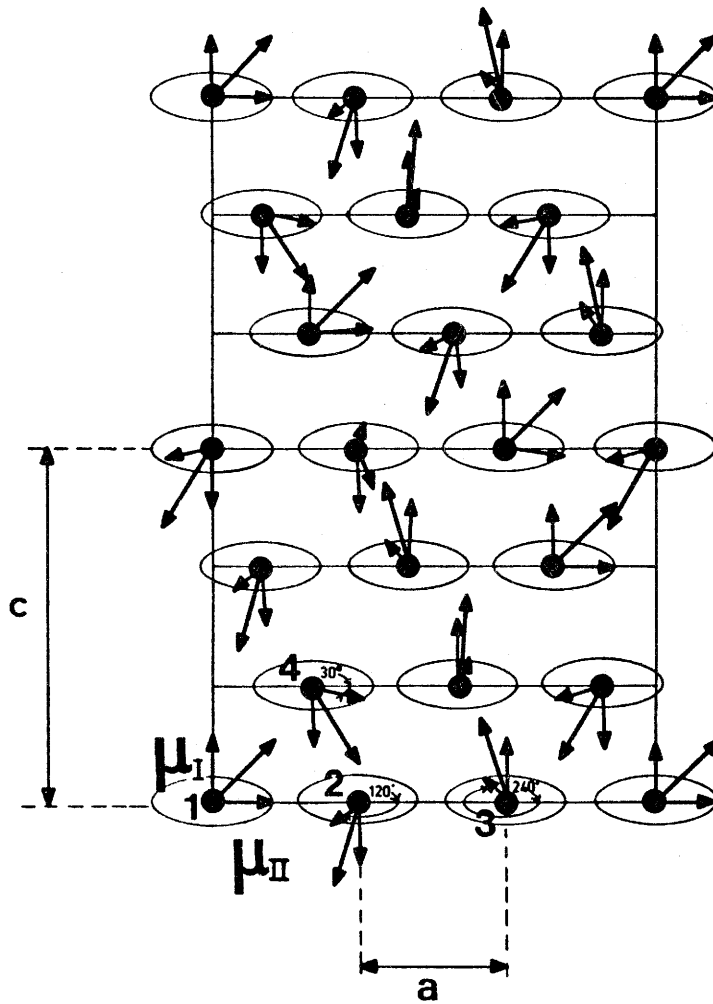


Fig. 9 : Structure magnétique de  $\text{LiCrO}_2$  : section selon un plan pseudo-hexagonal (110).

- d'autre part des interactions indirectes par double échange  $J_2$  ( $\text{Cr}^{3+}$ -O- $\text{Cr}^{3+}$ ) à  $90^\circ$  qui sont ferromagnétiques (1).

L'interaction  $J'$  entre les plans successifs est sans doute d'un ordre de grandeur très inférieur aux précédentes. Elle est de type super-superéchange et la détermination de sa valeur n'est pas simple. Divers cheminements ( $\text{Cr}^{3+}$ -O-Li-O- $\text{Cr}^{3+}$ ) peuvent relier entre plans magnétiques successifs les atomes de chrome.

A ce stade un parallèle peut être établi avec la structure magnétique de  $\text{LiCrS}_2$ , antiferromagnétique également avec  $T_N = 55\text{K}$  (6). L'arrangement dans le plan  $xOy$  est de type triangulaire (donc comparable à notre modèle IIa), mais comme le type d'empilements cristallographique est assez différent de celui de  $\text{LiCrO}_2$ , les couplages entre plans conduisent à une autre périodicité magnétique. Le moment calculé pour  $\text{LiCrS}_2$   $\mu(\text{Cr}^{3+}) = 2.26 \pm 0.06 \mu_B$  peut-être considéré comme réduit par un effet de covalence.

Dans la famille des composés alcalins  $\text{ACrO}_2$  ( $A = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) la faiblesse du couplage  $J'$  entre plans de chrome peut également se manifester par des défauts d'empilements. Lorsque  $A = \text{Na}, \text{K}$ , la diffraction neutronique n'avait pas permis de mettre en évidence l'ordre magnétique tridimensionnel bien que la susceptibilité magnétique inverse présentât un minimum à 46 et 26K respectivement et qu'un spectre hyperfin à six raies ait été mis en évidence par résonance Mössbauer après dopage par  $^{57}\text{Fe}$ .

Cet affaiblissement des couplages interplanaires, de plus en plus prononcé quand on passe du lithium au potassium, est dû pour une part au moins à l'accroissement de taille de l'alcalin, qui écarte de plus en plus les feuillets magnétiques et affaiblit ainsi le couplage  $J'$ .

Quant à la réduction importante du moment porté par l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  dans  $\text{LiCrO}_2$ , ( $\mu = 2.12 \mu_B$ ) on peut ajouter dans notre cas aux effets de covalence, plus faibles que pour les sulfures, d'éventuelles fautes d'empilement des plans magnétiques et un phénomène d'origine quantique lié à la basse dimensionalité importante du système (7-9) (+).

+ Nous tenons à remercier K. ZIEBECK pour sa participation à l'étude sur le diffractomètre D15 réalisée à l'ILL.

#### REFERENCES

- 1 DELMAS C., MENIL F., LE FLEM G., FOUASSIER C. et HAGENMULLER P.  
J. Phys. Chem. Solids, 39, 51 (1978)
- 2 DELMAS C., LE FLEM G., FOUASSIER C. et HAGENMULLER P.  
J. Phys. Chem. Solids, 39, 55 (1978)
- 3 SOUBEYROUX JL., FRUCHART D., DELMAS C. et LE FLEM G.  
J. of Mag. and Mag. Mat., 14, 159 (1979)
- 4 MARMEGGI JC., HOLHWEIN D. et BERTAUT E.F.  
Phys. Stat. Sol., A39, 57 (1977)
- 5 WOLFERS P., Thèse de 3ème Cycle, Grenoble (1975)
- 6 VAN LAAR B. et IJDO D.J.W.  
J. Solid State Chem., 3, 590 (1971)
- 7 ANDERSON P.W., Phys. Rev., 86, 694 (1952)
- 8 KEFFER F., Handbuch der Physik, 18, 1 (1966)
- 9 GUPTA G.P., DICKSON D.P.E. et JOHNSON C.E.  
J. of Phys. C<sub>11</sub>, 215 (1978)

## **TROISIEME PARTIE**

### **COMPOSES TRIDIMENSIONNELS**

TROISIEME PARTIE

=====

COMPOSES TRIDIMENSIONNELS ETUDIES

Notre expérience des structures magnétiques des composés de type 1D ou 2D nous a amenés à nous intéresser à certains composés tridimensionnels. Parmi les différents systèmes étudiés nous en décrirons deux qui montrent l'intérêt de la diffraction neutronique.

Les mesures de susceptibilité, d'aimantation et de résonance Mössbauer ont révélé que les borocarbures d'euporium  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  avaient un comportement magnétique complexe. Rappelons que l'hexaborure d'euporium  $\text{EuB}_6$  est un semiconducteur ferromagnétique ( $T_c \approx 12.5$  K). La substitution croissante du bore par le carbone dans  $\text{EuB}_6$  était un moyen d'introduire progressivement des électrons dans la bande de conduction 5d et de modifier les interactions d'échange via un mécanisme de type Rudderman-Kittel-Kassuya-Yosida. L'apport de la diffraction neutronique résidait essentiellement dans la détermination des structures magnétiques, en vue d'étudier leur corrélation avec le dopage en carbone.

Le deuxième système fait partie du très grand nombre des composés de formule  $\text{MX}_2$  qui dérivent en général de deux types structuraux : rutile et fluorine. Une variété de  $\text{PdF}_2$  obtenue sous haute pression présentait aux rayons-X des raies de surstructure par rapport aux raies de la fluorine. Compte tenu du facteur de diffusion beaucoup plus élevé pour le palladium que pour le fluor, il était difficile de déterminer cette structure aux rayons-X. En revanche, pour les neutrons, le rapport entre les longueurs de diffusion est voisin de 1. Nous avons donc étudié ce composé par diffraction neutronique afin de déterminer sa structure nucléaire ainsi que sa structure magnétique.

MAGNETIC STRUCTURES DETERMINED BY NEUTRON DIFFRACTION IN THE  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  SYSTEM

J.M. Tarascon, J.L. Soubeyrou<sup>+</sup>, J. Etourneau and R. Georges

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I,  
351 Cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.

<sup>+</sup> Institut Max Von Laue - Paul Langevin 156X - 38042 Grenoble Cedex, France.

J.M.D. Coey

Department of Pure and Applied Physics, University of Dublin,  
Trinity College, Dublin 2, Ireland.

O. Massenet

Groupe des Transitions de Phases du CNRS, 166X, 38042 Grenoble Cedex, France

(Received 8 October 1980 by E. F. Bertaut)

Magnetic structures of pure and carbon-doped europium hexaboride  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$ , were determined by neutron diffraction on powders prepared from  $^{115}\text{B}$  and  $^{153}\text{Eu}$ .  $\text{EuB}_6$  is a simple ferromagnet, whereas the  $x = 0.20$  compound has an incommensurate spiral structure with propagation vector  $\tau = (0.28, 0, 0)$ . Data for a magnetically inhomogeneous intermediate composition,  $x = 0.05$ , indicate a mixture of ferromagnetic and helimagnetic domains with  $\tau = (0, 0, 0.104)$ . Helimagnetism in  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  arises from a competition between ferromagnetic near-neighbour exchange and antiferromagnetic interactions due to conduction electrons.

The relation between the magnetic properties and the electronic structure of europium hexaboride  $\text{EuB}_6$  has been the subject of many experimental and theoretical studies<sup>1-10</sup>. It was difficult to decide whether the compound is intrinsically a semiconductor or a semimetal, because of the small gap ( $\approx 0.1$  eV). Furthermore the role of the impurities and possible cation vacancies could not be neglected<sup>1</sup>. Nevertheless a recent work suggests that  $\text{EuB}_6$  is a narrow-gap intrinsic semiconductor in the paramagnetic state, and becomes a semimetal or a metal when it orders magnetically<sup>7, 9</sup>.

Semiconducting behaviour arises for  $\text{M}^{2+}\text{B}_6$  hexaborides because the bonding bands of the boron network are filled up by transfer of two electrons from the cation<sup>11, 12</sup>.

$\text{EuB}_6$  can be doped either by substitution of a tri- or tetravalent cation or by replacing some boron atoms by carbon<sup>2, 4, 6, 13, 14</sup>. In both cases, substitution yields n-type metallic conductors<sup>6</sup>. The conduction electrons modify the magnetic interactions and induce a sign change of the paramagnetic Curie temperature  $\theta_p$ .

Data shown in Fig. 1 concern the ternary compound  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$ . The lattice parameter decreases from 4.1855 Å for  $x = 0$  to 4.1685 Å for  $x = 0.21$ , the limit of the single phase range.  $\theta_p$  changes sign at  $x \approx 0.13$ , but the magnetic ordering temperature passes through a mini-

mum around  $x = 0.06$ . The ordering temperature was defined by appearance either of magnetic hyperfine splitting in the  $^{151}\text{Eu}$  Mössbauer spectrum<sup>4</sup> or of a peak in the magnetization measured in a constant small field<sup>3</sup>. This cusp disappears in fields of 1.2 - 3 kOe when  $x \approx 0.10$ , but persists in fields greater than 10 kOe for  $x = 0.21$ .

Our Mössbauer study revealed a temperature-dependent broadening of magnetic hyperfine lines for  $x = 0.05$  (absent for  $x = 0$  and  $x = 0.21$ ), which implies that the exchange interactions are inhomogeneous on a microscopic scale<sup>4</sup>. This result together with magnetization curves at 4.2 K, which show that 90 % of the saturation is achieved in fields of less than 5 kOe for  $\text{EuB}_6$ , but that 100 kOe is required to produce the same degree of saturation in the  $x = 0.21$  sample<sup>3</sup>, suggest strongly that the magnetic order evolved from ferromagnetism ( $x = 0$ ) to antiferromagnetism ( $x = 0.21$ ), via an intermediate mictomagnetic phase.

To test these hypotheses, a series of neutron diffraction measurements has been undertaken on samples with  $x = 0, 0.05$  and  $0.20$ . Powder samples of  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  were prepared by reduction of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.999 %) with boron or boron-carbon mixtures<sup>2</sup>. Since natural boron and europium are both intense absorbers of thermal neutrons, all three samples were made from boron enriched to 99.3 % in  $^{11}\text{B}$ . Furthermore we also used a single euro-

MAGNETIC STRUCTURES IN THE  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  SYSTEM

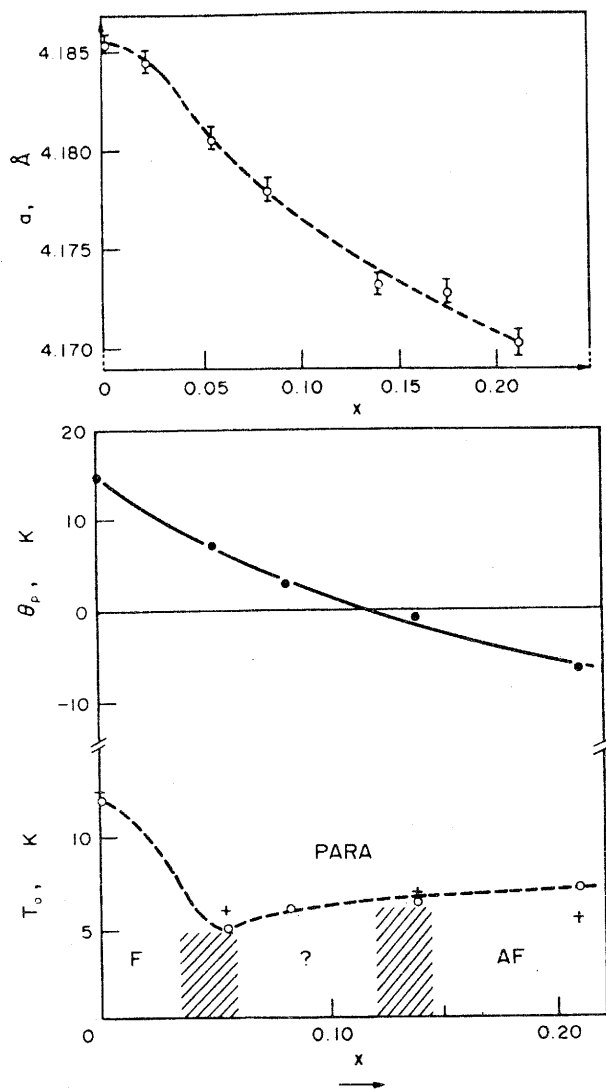


Fig. 1 Data for carbon substituted europium hexaboride  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  (a) lattice parameter at 300 K. (b) Paramagnetic Curie temperature obtained by extrapolation. (c) magnetic ordering temperature derived from Mössbauer (black circles) and susceptibility measurements (crosses).

mium isotope,  $^{153}\text{Eu}$ , for the  $x = 0.05$  sample.

Neutron measurements have been performed on the powder goniometer DIB at the ILL, GRENoble, which is equipped with a linear multidetector allowing simultaneous recording of 400 points in the range  $2^\circ < \theta < 42^\circ$ .

The neutron wave-length was 2.52 Å. 300-500 mg powder samples were placed in the 1 mm gap between the cylindrical double wall of a vanadium sample holder tube. Transmission was 5 % for  $\text{Eu}^{11}\text{B}_6$  and  $\text{Eu}^{11}\text{B}_{5.8}\text{C}_{0.2}$  and 92 % for  $^{153}\text{Eu}^{11}\text{B}_{5.95}\text{C}_{0.05}$ . The intensities of the nuclear and magnetic reflections have all been corrected for sample absorption<sup>15</sup>.

$\text{EuB}_6$

Neutron diffraction diagrams have been recorded above and below the magnetic ordering transition ( $T_C \approx 12.5$  K). At 17 K, only nuclear reflections are observed. Refinement of the crystal structure was made on the four reflections (001), (011), (111) and (200) in the space group,  $\text{Pm}3\text{m}$  with europium in (1a) position 0, 0, 0 and boron in (6f) position  $u, 1/2, 1/2$ . The scattering lengths used were  $0.68 \times 10^{-12}$  cm for natural europium and  $0.67 \times 10^{-12}$  cm for  $^{11}\text{B}$ .

Results of the refinement given in Table I are in good agreement with values determined by X-ray diffraction.

Below  $T_C$ , at 3 K, no supplementary lines appear, but the intensities of the four nuclear reflections considered above increase considerably. The difference between the scattering at 3 K and 17 K, shown in Fig. 2, characterizes a ferromagnetic structure having the same periodicity as the nuclear cell. The data lead to a magnetic moment on europium of  $7.3 \pm 0.5 \mu_B$  (the error comes mainly from uncertainty in the absorption). The orientation of the magnetic moment is undetermined.

TABLE I

Crystallographic data for  $\text{EuB}_6$  and  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$

Compounds	Parameter a (Å)	T(K)	u boron position	Thermal parameter B	Residual R %
$\text{EuB}_6$	4.19 (1)	17	0.2043(5)	0.65(5)	3.8
$^{153}\text{Eu}^{11}\text{B}_{5.95}\text{C}_{0.05}$	4.17 (1)	10	0.2043(9)	0.50(5)	3.8
$\text{Eu}^{11}\text{B}_{5.8}\text{C}_{0.2}$	4.16 (1)	7	0.2043(5)	0.50(5)	3.2

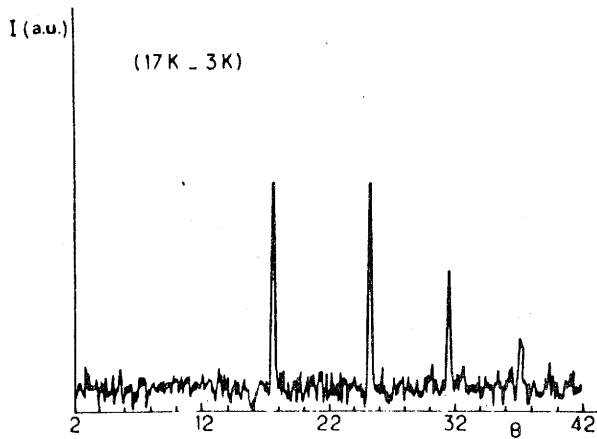
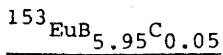


Fig. 2 Difference between neutron scattering intensities from a  $\text{Eu}^{113}\text{B}_{5.95}\text{C}_{0.05}$  sample powder at 3 and 17 K ( $T_c = 12.5$  K).



This borocarbide has its magnetic transition at 5.2 K, so neutron diffraction diagrams have been recorded at 10 K and 1.7 K. They are shown in Fig. 3 together with their intensity difference. The

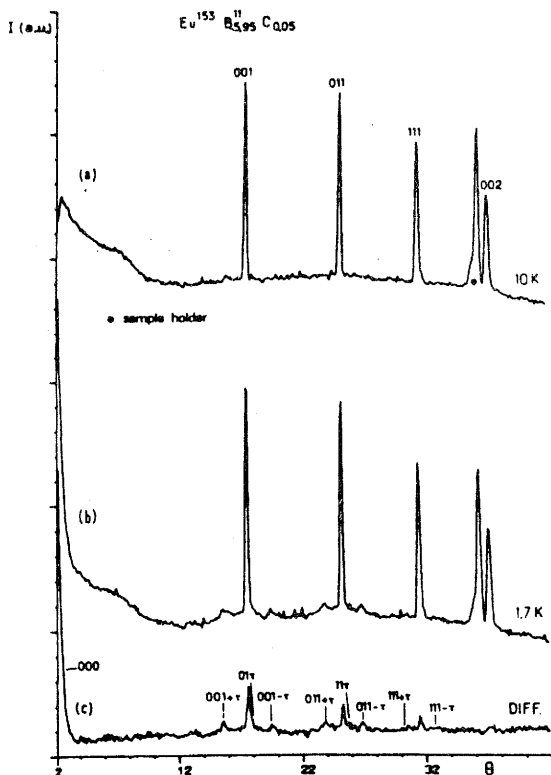
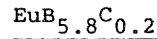


Fig. 3 Neutron scattering from  $^{153}\text{Eu}^{113}\text{B}_{5.95}\text{C}_{0.05}$  sample powder (a) at 10 K (b) at 1.7 K and (c) the difference diagram. The magnetic ordering temperature is 5.2 K.

refinement of the crystal structure was carried out from the 10 K spectrum supposing boron and carbon atoms to be randomly distributed (Table I). This refinement also gave the  $^{153}\text{Eu}$  nuclear scattering-length,  $0.845 \pm 0.008 \cdot 10^{-12}$  cm.

The diagram recorded at 1.7 K shows that the nuclear reflections are accompanied by magnetic satellite lines and that there is broad additional scattering under each nuclear peak. Furthermore, the difference diagram reveals the presence of magnetic lines in the same positions as the nuclear peaks. The magnetic satellites have been indexed using a propagation vector  $\tau = [0, 0, 0.104]$ , incommensurate with the crystal lattice. As for  $\text{EuB}_6$ , the direction of  $\tau$  is undetermined.

The refinement of the magnetic structure has been made separately on two types of reflections, magnetic satellite peaks and magnetic peaks coinciding with nuclear reflections. The magnetic moments are respectively  $\mu_1 = 5 \pm 0.5 \mu_B$  and  $\mu_2 = 3.6 \pm 0.2 \mu_B$ . The magnetic structure can therefore be described either as a ferromagnetic (conical) spiral with a magnetic moment of  $6.2 \pm 0.6 \mu_B$  making an angle of  $54^\circ$  with the direction of the propagation vector or as a mixture of two magnetic domains, respectively ferromagnetic and helimagnetic.



Neutron diffraction diagrams have been determined at 22 K and 1.7 K above and below the magnetic ordering temperature (5.6 K). The refinement carried out from the nuclear reflections in the paramagnetic temperature range again

confirms the cubic crystal structure (Table I). In contrast to previous  $^{153}\text{Eu}^{113}\text{B}_{5.95}\text{C}_{0.05}$ , no magnetic contribution to the nuclear reflections was found at 1.7 K. The magnetic peaks can be indexed with a propagation vector  $\tau = [0, 0, 0.28]$ , the magnetic structure can be described as a simple helimagnetic spiral incommensurate with the lattice. Supposing  $\tau$  to be in the  $\bar{c}$  direction, the magnetic moment in the  $\bar{a}\bar{b}$  plane is of magnitude  $6 \pm 0.5 \mu_B$ . The value of the magnetic moment is less than expected. Due to high absorption it was not possible to detect any broad peak in the diffuse background. In three diagrams recorded at different temperatures below 5.6 K there was no indication that the propagation vector depends on temperature.

The magnetic structures of  $\text{EuB}_6$ , and  $\text{Eu}^{113}\text{B}_{5.8}\text{C}_{0.2}$  are represented in Fig. 4. Our measurements show at 3 K no sign of anything but ferromagnetism in pure  $\text{EuB}_6$  well below the Curie point, but in view of unusual magnetic specific heat (5) it is worth stating what deviations from simple ferromagnet ordering



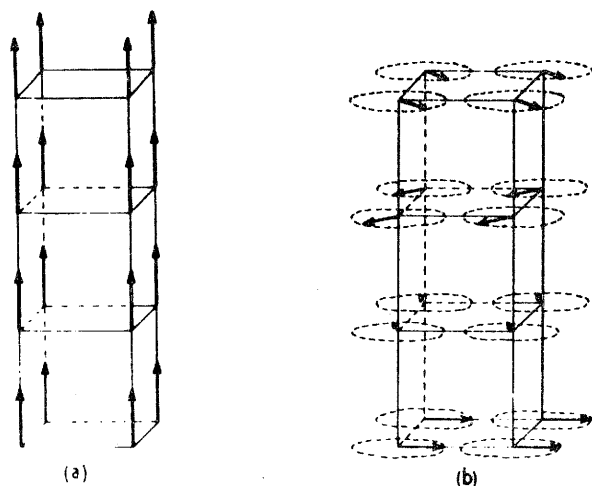


Fig. 4 Schematic representation of magnetic structures of (a) ferromagnetic  $\text{EuB}_6$  (b) helimagnetic  $\text{EuB}_{5.8}\text{C}_{0.2}$ . The direction of the propagation vectors are arbitrary chosen to be along [001] direction.

could be consistent with this result. A helix with a period greater than about 100 Å would be effectively indistinguishable from a ferromagnet. Furthermore a mixed structure like that of  $\text{EuB}_{5.95}\text{C}_{0.05}$  with a helimagnetic component of magnitude  $1 \mu_B$  or less gives rise to satellites which would be completely lost in the background noise.

An increase of ferromagnetic exchange interactions with rising temperature could account for the exceptionally flattened temperature dependence of the magnetization and hyperfine field, and the broad specific heat anomaly. This may be due to the fall in conduction electron concentration in ferromagnetic  $\text{EuB}_6$  as the temperature approaches  $T_C$ <sup>7, 10</sup>. From the behaviour of  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  we see that conduction electrons produce antiferromagnetic interactions, so that the net ferromagnetic interaction in  $\text{EuB}_6$  will increase as  $T \rightarrow T_C$ .

At the other extreme, the magnetic structure of  $\text{EuB}_{5.8}\text{C}_{0.2}$  has been found within experimental accuracy to be a simple spiral. Helimagnetic structures will then arise from competing exchange

interactions with different shells of neighbours. In particular, the interactions, with neighbours at 2a must be antiferromagnetic for a spiral ground state.

The sample with an intermediate carbon content ( $x = 0.05$ ) shows a magnetic structure itself intermediate between the two extremes of ferromagnetism at  $x = 0$  and helimagnetism at  $x = 0.20$ . The neutron data could be interpreted either in terms of a mixture of ferromagnetic and helimagnetic domains or in terms of a single phase with a conical spiral structure.

Although there is no sign of any two phase-mixture in the X-ray diffraction patterns, nevertheless we favour the former interpretation, as the available anisotropy is not strong enough for  $\text{Eu}^{2+}$  ( $^8S_{7/2}$ ) in a simple cubic lattice to stabilize a conical spiral structure. There is also a substantial amount of scattering in the broad region at the base of the peaks which could be associated with small incoherent regions, magnetically ordered, whose size would be about 50 Å. These regions could be associated with local fluctuations in the carbon concentration, producing carbon-richer helimagnetic domains and carbon-poorer ones where the balance of exchange interactions with neighbouring Eu atoms is below the threshold required by appearance of helimagnetism. The ferromagnetic domains are not coherent in the  $x = 0.05$  sample, but their moments are distributed at random in directions determined by the exchange with their surroundings. This picture is consistent with the neutron data and the observed behaviour of susceptibility and magnetization<sup>3</sup>, as well as with the Mössbauer data<sup>4</sup> which led originally to the suggestion of micromagnetism in this concentration range.

We may notice that the magnetic satellite lines are well separated from the central line for the  $x = 0.05$  sample. This can result from a weak anisotropy which rules out any helimagnetic structural with a very long period.

In summary, as the conduction electron concentration is raised, magnetic ordering in  $\text{EuB}_6$  goes from ferromagnetic through a series of incommensurate helimagnetic structures of decreasing period.

#### REFERENCES

1. Y. ISIKAWA, M.M. BAJAJ, M. KASAYA, T. TANAKA and E. BANNAI, *Solid State Comm.* **22**, 573 (1977).
2. M. KASAYA, J.M. TARASCON, J. ETOURNEAU and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **13**, 751, (1978).
3. M. KASAYA, J.M. TARASCON, J. ETOURNEAU, P. HAGENMULLER and J.M.D. COEY, *J. Physique* **40**, C5, 393 (1979).
4. J.M.D. COEY, O. MASSENET, M. KASAYA and J. ETOURNEAU, *J. Physique* **40**, C2-333(1979).
5. Z. FISK, D.C. JOHNSTON, B. CORNUT, S. Von MULNAR, S. OSEROFF and R. CALVO, *J. Appl. Phys.* **50**, 1911 (1979).

6. J.M. TARASCON, J. ETOURNEAU, P. DORDOR, P. HAGENMULLER, M. KASAYA and J.M.D. COEY, *J. Appl. Phys.*, 51, 574 (1980)
7. C.N. GUY, S. Von MOLNAR, J. ETOURNEAU and Z. FISK, *Sol. State Comm.*, 33, 1055 (1980).
8. G. WEILL, I.A. SMIRNOV and V.N. GURIN, *Phys. State Sol.(a)* 53, K119 (1979).
9. A. HASEGAWA and A. YANASE, *J. Physique* (to be published).
10. T. KASUYA, K. TAKEGAHARA, M. KASAYA, Y. IISIKAWA and T. FUJITA, *J. Physique* (to be published).
11. H.C. LONGUET-HIGGINS and M. de V. ROBERTS, *Proc. Roy. Soc. London*, A224, 336, 1954.
12. M. YAMASAKI, *J. Phys. Soc. Japan* 12, 1, 1957.
13. J.P. MERCURIO, J. ETOURNEAU, R. NASLAIN, P. HAGENMULLER and J.B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.* 9, 37 (1974).
14. M. LALANNE, R. GEORGES, J.P. MERCURIO, B. CHEVALIER and J. ETOURNEAU, *J. Less Common Metals*, 47, 181 (1976).
15. K.D. ROUSE and M.J. COOPER, *Acta Cryst.* A26, 682, 1970

Mat. Res. Bull., Vol. 16, pp. 207-214, 1981. Printed in the USA.  
0025-5408/81/020207-08\$02.00/0 Copyright (c) 1981 Pergamon Press Ltd.

ON A NEW STRUCTURAL TYPE OF FLUORINE COMPOUNDS :  
CRYSTAL AND MAGNETIC STRUCTURES OF A HIGH PRESSURE FORM OF PdF<sub>2</sub>

A. Tressaud, J.L. Soubeyrou\*, H. Touhara\*\*, Gérard Demazeau  
and F. Langlais

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.  
Université de Bordeaux I

351 cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France.

(Received December 5, 1980; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT :

A new structural type of MF<sub>2</sub> fluorine compounds has been studied using neutron diffraction. The structure of the high pressure form of Pd difluoride has been shown to derive from the fluorite type by a rhombohedral distortion of the cubic environment of the cations. The coordination number of the cations is VI + II : the six nearest neighbor fluorine atoms form a distorted octahedron with M-F<sub>1</sub> ≈ 2.18 Å, while two further anions correspond to M-F<sub>2</sub> ≈ 3.17 Å. Distances and angles have been compared with those of other Pd compounds. The structure of the high pressure form of PdF<sub>2</sub> has been refined via neutron diffraction (a = 5.329 Å, space group Pa3 or P2<sub>1</sub>3). This phase orders antiferromagnetically below 190 ± 5 K and the magnetic structure has been determined on the basis of both collinear and noncollinear models. The magnetic data have been compared with results obtained for other d<sup>8</sup> or d<sup>9</sup> difluorides.

Introduction

A large number of compounds with MX<sub>2</sub> general formula derive from two main structures : the rutile and the fluorite types, which are respectively characterized by coordination sets VI-III and VIII-IV (1).

All d element difluorides and dioxifluorides have under normal pressure and temperature conditions a rutile or derived structural type. Many attempts have been made to get at room conditions fluorite-type phases, expected under high pressure thanks to a density increase associated with a rutile → fluorite trans-

Permanent addresses :

\* : Institut Laue-Langevin, B.P. 156 X, 38042 Grenoble Cedex, France.

\*\* : Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University, Japan.

formation (2). Results obtained in that field on  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Mg, Mn, Fe, Co, Zn}$ ) fluorides, mainly in three laboratories (3 - 8), showed that these compounds undergo several phase transitions before they transform into a fluorite-type material, and even in an  $\alpha \text{PbCl}_2$ -type phase (9). Nevertheless it had never been possible to quench the high pressure varieties, and only rutile, distorted rutile or  $\alpha \text{PbO}_2$  forms had been obtained under ambient pressure and temperature conditions. These phases are characterized by coordination number VI for the cation.

Preliminary results had been obtained on a cubic high pressure form of  $\text{PdF}_2$  and  $\text{AgF}_2$  quencheable to room pressure (10, 11). This study is devoted to the crystal and magnetic structures of the H P form of  $\text{PdF}_2$ .

#### Experimental

The rutile form of  $\text{PdF}_2$ , which is the stable variety at room conditions was synthesized by solid state reaction at  $600^\circ\text{C}$  between stoichiometric mixtures of  $\text{Pd}_2\text{F}_6$  and finely divided metallic palladium in a Pd sealed tube (12).

The HP form of  $\text{PdF}_2$  was obtained using a "belt"-type device allowing solid state pressures up to 90 kb. The sample was inserted in a sealed platinum tube ; temperature and pressure were controlled.

The structural transition was followed independently by measuring the variation of the electronic resistivity  $\rho$  with the applied pressure. In this case, the sample was set in a cell previously designed in Bordeaux (13).

$\rho = f(P)$  measurements, followed by X-ray checkings, show that the transformation starts at about 15 kb, even at room temperature. Nevertheless, the experiments have been carried out at  $400^\circ\text{C}$  with 50 kb pressure in order to get a well crystallized material. The HP form of  $\text{PdF}_2$  can be quenched back to ambient conditions ; it is a dark material.

This phase has been characterized by chemical analysis, magnetic, ESR, X-ray and neutron diffraction experiments. The neutron diffraction measurements were carried out on powdered samples in Grenoble at the Institute Laue-Langevin using the DIB goniometer. At room temperature the wavelength was  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$  and at low temperature  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ .

#### Crystal structure of the HP form of $\text{PdF}_2$

X-ray studies of the high pressure form of  $\text{PdF}_2$  have shown that this phase crystallizes in the cubic system (10, 11) with the refined cell parameter  $a = 5.322 \pm 0.002 \text{ \AA}$  ( $20^\circ\text{C}$ ). The strongest lines of this pattern are analogous to those of fluorite-type compound, but the presence of weak diffraction lines with indices (210), (211) and (321) is inconsistent with the  $\text{Fm}3\text{m}$  space group. X-ray diffraction is mostly sensitive to Pd atoms contribution, as F atoms have a weaker form factor. However, these results show clearly that the cations are located in a face-centered cubic lattice. The F atom contribution to the structure could be precisely appreciated using neutron diffraction, because of the closer F and Pd scattering lengths ( $0.56$  and  $0.60 \times 10^{-12} \text{ cm}$  respectively).

The neutron diffraction spectrum measured under ambient conditions with  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$  is represented in Fig. 1. The modulated background is due to the quartz sample holder. It should be noticed that some weak extra lines of metallic Pd are observed. Systematic extinctions can be deduced from the spectrum:  $0kl : k = 2n+1$ ;  $h0l : l = 2n+1$ ;  $hk0 : h = 2n+1$  corresponding to the Pa3 space group (No 205). Nevertheless, two very weak lines with 110 and 310 indices might exist (Fig. 1)

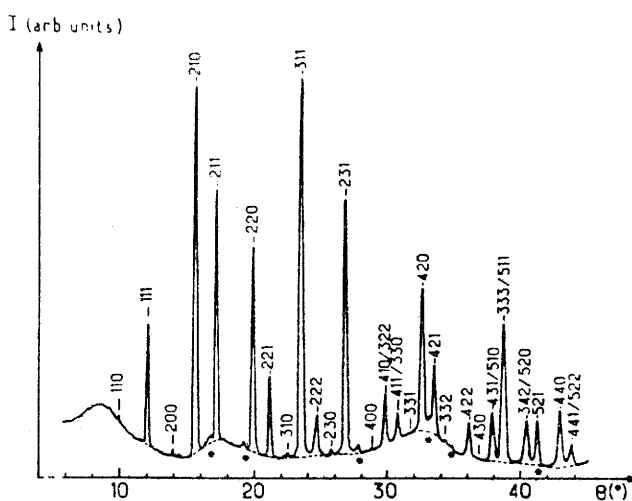


FIG. 1  
Neutron diffraction pattern of the HP form of PdF<sub>2</sub> at 300 K ( $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$ ) (\* Pd metal lines)

which would lower the symmetry to the P2<sub>1</sub>3 space group (No 198), with the extinction  $h00 : h = 2n+1$ . Therefore, the intensities of the diffraction lines have been calculated for both space groups, assuming in the first case 4(a) sites for Pd and 8(c) sites for F atoms, in the second one 4(a) sites with different positions for Pd and F atoms.

Final results are given in Table I, main interatomic distances and angles in Table II, observed and calculated intensities in Table III. Although the R factors are identical for both space groups, P2<sub>1</sub>3 group can be preferred, as it assigns weak calculated intensities for the 110 and 310 lines.

TABLE I

Atomic positions, B temperature factor and R factor for the HP form of PdF<sub>2</sub> after least square refinements ( $a = 5.329 (1) \text{ \AA}$ )

	Pa3 space group		P2 <sub>1</sub> 3 space group		
Atoms	Pd 4(a)	F 8(c)	Pd 4(a)	F 4(a)	F 4(a)
x	0.0	0.3431(4)	0.0	0.344(3)	0.658(3)
y	0.0	0.3431(4)	0.0	0.344(3)	0.658(3)
z	0.0	0.3431(4)	0.0	0.344(3)	0.658(3)
B(Å <sup>2</sup> )	0.66(8)	0.82(7)	0.66(8)	0.82(7)	0.82(7)
R		0.054		0.055	

The structure of the high pressure form of PdF<sub>2</sub> is shown in Fig. 2. Pd atoms form a face-centered cubic lattice. The anionic environment of the metallic atoms derives from that of the fluorite type by a rhombohedral distortion of the fluorine cubes. Six F<sub>1</sub> nearest neighbors are located at Pd-F<sub>1</sub> distances of 2.178 Å, while two further ones are at Pd-F<sub>2</sub> = 3.167 Å, leading to a regular rhombohedron. The octahedron formed by the six F<sub>1</sub> atoms is distorted, the two F-Pd-F angles in the plane being

TABLE II  
Distances and angles for the HP form of PdF<sub>2</sub>

within a rhombohedron :			Pd - F - Pd	{ 119.83° 87.62°
(6)	Pd - F <sub>1</sub>	2.178 Å		
(2)	Pd - F <sub>2</sub>	3.167 Å		
(6)	F <sub>1</sub> - F <sub>2</sub>	2.844 Å	F <sub>2</sub> - Pd - F <sub>2</sub>	180.00°
(6)	F <sub>1</sub> - F <sub>1</sub>	2.844 Å	F <sub>1</sub> - Pd - F <sub>1</sub>	{ 81.53° 98.47° 180.00°
(6)	F <sub>1</sub> - F <sub>1</sub>	3.299 Å		
between two rhombohedra :			F <sub>1</sub> - Pd - F <sub>2</sub>	{ 119.00° 61.00°
(1)	F - F	2.896 Å		

TABLE III  
Observed and calculated neutron diffraction intensities for the HP form of PdF<sub>2</sub> (300 K)

h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub> (Pa3)	I <sub>calc.</sub> (P2 <sub>1</sub> 3)
1 1 0	321	-	23
1 1 1	17072	18261	18480
2 0 0	1530	1682	1684
2 1 0	71590	70910	70780
2 1 1	37075	35622	35760
2 2 0	36250	36456	35465
1 2 2	12380	11517	11632
3 1 0	1966	-	104
3 1 1	77595	75072	74973
2 2 2	8993	7235	7548
2 3 0	1671	1382	1263
3 1 2	49717	46960	46918
4 0 0	811	378	382
3 2 2	11673	12045	11777
4 1 0			
4 1 1	5995	6672	6672
3 3 0			
1 3 3	43	22	21
4 2 0	38124	36076	37350
4 2 1	19960	18098	17806
2 3 3	350	1437	1380
4 2 2	7977	9308	9152
4 3 0	< 20	238	386
1 5 0	14877	14807	14602
4 3 1			
3 3 3	41626	40234	39846
5 1 1			
4 2 3	14373	15551	15596
5 2 0			
5 2 1	10454	9989	9761
4 4 0	19176	18865	18253
1 4 4	8254	9014	9550
5 2 2			

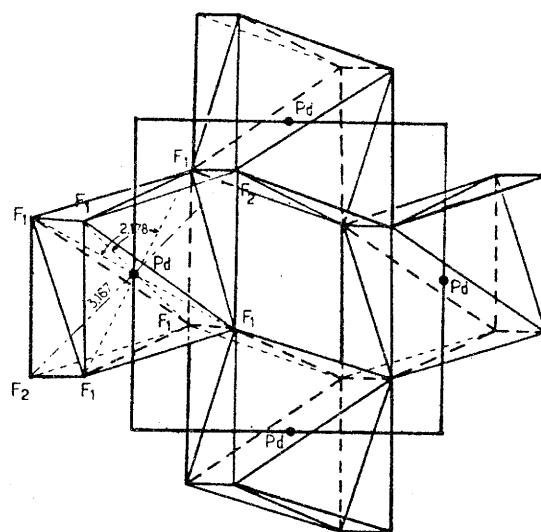


FIG. 2  
Structure of the HP form of PdF<sub>2</sub> : projection on (001) plane of the anionic environments of Pd atoms at z = 0.5

81.5° and 98.5° instead of 90°. The Pd-F<sub>1</sub> distances are slightly longer than those observed in the rutile form of PdF<sub>2</sub> and in PdIIIMIVF<sub>6</sub> (M = Pd, Pt, Sn, Ge) compounds (Pd-F ≈ 2.16 ± 0.02 Å) (12, 14-16).

It can be pointed out that the atomic positions of the fluorine atoms (x ≈ 0.344) are intermediate between those of the fluorite-type compounds (x=0.25) and those of the FeS<sub>2</sub> pyrite-type series (x = 0.386) (1).

Magnetic structure of the HP form of PdF<sub>2</sub>

Previous magnetic measurements indicated an antiferromagnetic behavior for the high pressure form of PdF<sub>2</sub> (10, 11). A flat minimum in the  $\chi^{-1} = f(T)$  curve occurred around 200 K, the paramagnetic Curie temperature was  $\theta_p \approx -230$  K.

Neutron diffraction experiments have been made in the temperature range 20-300 K ( $\lambda = 2.52$  Å) spectra at 20 and 160 K have been selected in Fig. 3. At both temperatures new lines appear, which can be indexed in the crystallographic cell with 100 and 110 indices (propagation vector:  $k = [0, 0, 0]$ ). The difference-spectrum (Fig. 3) shows clearly a magnetic contribution to (210) and (211) diffraction planes, whereas (111) and (220) remain non-magnetic.

These results are consistent with an antiferromagnetic ordering as found for instance in MnTe<sub>2</sub> (17, 18) or in  $\beta$  MnS (19). For a cubic compound it is not possible to distinguish on hand of neutron diffraction powder data between a collinear magnetic structure with the moments directed along a fourfold axis and a noncollinear one with the moments pointing along a threefold axis (20, 21).

The collinear model shown in Fig. 4(a) can be described as formed of ferromagnetic layers, antiferromagnetically coupled

along an [001] direction (C mode). The noncollinear model is shown in Fig. 4(b) with the spins directed along the threefold axis. The value of the moment per Pd<sup>2+</sup> ion is the same as in the collinear model. In Table IV are given two possible configurations

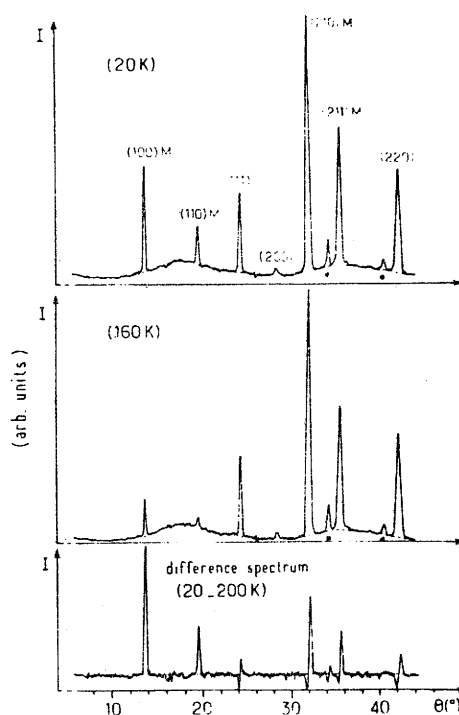


FIG. 3  
Neutron diffraction patterns of the HP form of PdF<sub>2</sub> at 20 K, 160 K and difference-spectrum ( $\lambda = 2.52$  Å) (M is the magnetic contribution)

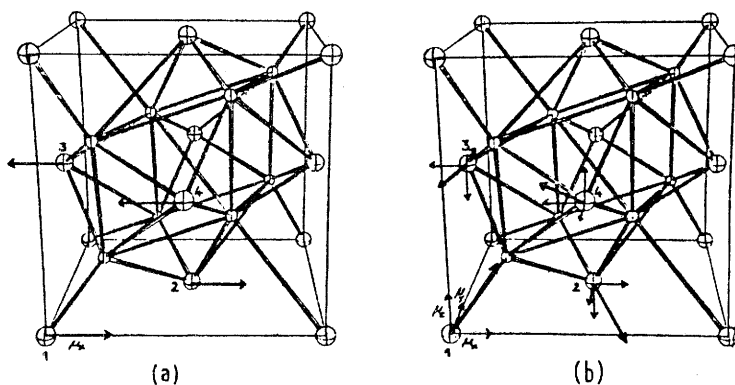


FIG. 4  
Magnetic structure of the HP form of PdF<sub>2</sub>:  
a) collinear model, b) noncollinear model

TABLE IV  
Orientations of the magnetic moments, observed and calculated intensities in two possible magnetic structures of HP PdF<sub>2</sub> (20K)

	Atomic positions			Collinear model	Noncollinear model		
	(x, y, z)				$\mu_x$	$\mu_y$	$\mu_z$
Pd <sub>1</sub>	0	0	0	+	+	+	+
Pd <sub>2</sub>	1/2	1/2	0	+	+(-)	-(+)	-
Pd <sub>3</sub>	0	1/2	1/2	-	-	+(-)	-(+)
Pd <sub>4</sub>	1/2	0	1/2	-	-(+)	-	+(-)
					1.27(3) $\mu_B$	1.20(3) $\mu_B$	1.05(3) $\mu_B$
Pd <sup>II</sup> moment				2.0(1) $\mu_B$		2.0(1) $\mu_B$	

h k l	I <sub>obs.</sub>	I <sub>calc.</sub> (collinear)	I <sub>calc.</sub> (noncollinear)
1 0 0	7.34	7.34	7.34
1 1 0	5.66	5.65	5.65
1 1 1	-	0.0	0.0
2 1 0	6.50	6.27	6.27
2 1 1	6.96	6.80	6.80
2 2 0	-	0.0	0.0

(C<sub>x</sub>G<sub>y</sub>A<sub>z</sub> and A<sub>x</sub>C<sub>y</sub>G<sub>z</sub>) leading to the same intensities.

However, the noncollinear model seems to be more likely, due to the local anisotropy of the anionic surrounding of the Pd<sup>2+</sup> ions along the threefold axis. Assuming the P2<sub>1</sub>3 or Pa3 crystallographic space group, the magnetic group is P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>.

In order to get the ordering temperature, the intensities of the (100) and (110) diffraction lines have been plotted as a function of T (Fig. 5). The results are in good agreement with a Brillouin curve for S = 1 (two unpaired electrons) and T<sub>N</sub> = 190 ± 5 K.

The moment calculated using the form factor of Pd<sup>2+</sup> free ion (22) is 2.0 ± 0.1  $\mu_B$  at 20 K. This result can be compared with the Pd<sup>II</sup> saturation moment found for Pd<sup>II</sup>Pd<sup>IV</sup>F<sub>6</sub> (M = 1.75  $\mu_B$  at 4.2 K) (16).

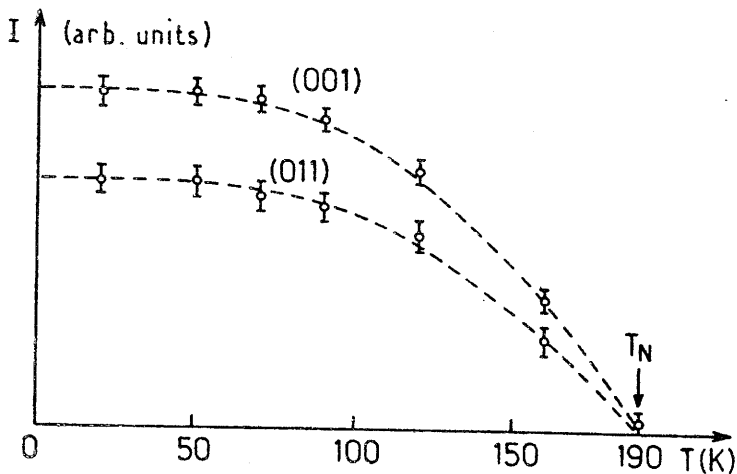


FIG. 5  
Variation of (100) and (110) magnetic lines with temperature



Table V collects magnetic results for  $d^8$  and  $d^9$  difluorides. It can be noticed that in both varieties  $Pd^{II}$  has a  $t_{2g}^6 e_g^2$  high spin state, a result which differs from previous statements (23). The weak difference in ordering temperatures between the two forms of  $PdF_2$  can be attributed to different Pd-F-Pd angles : 90 and  $135^\circ$  in the rutile structure,  $87.6$  and  $119.8^\circ$  in the high pressure form.

TABLE V  
Magnetic data for  $d^8$  and  $d^9$  difluorides

High spin $d^8$	High spin $d^9$
$NiF_2$ rutile type	$CuF_2$ distorted rutile type (square planar)
AF + weak F	AF + weak F
$T_N = 78.5$ K	$T_N = 69$ K
$\sigma_s = 2.0 \mu_B$ (24)	$\sigma_s = 0.73 \pm 0.02 \mu_B$ (27)
$PdF_2$ rutile type	$AgF_2$ square planar
AF + weak F	AF first type + weak F
$T_N = 217$ K	$T_N = 163$ K
$\sigma_s = 1.84 \mu_B$ (25, 26)	$\sigma_s = 0.66 \pm 0.06 \mu_B$ (28,29)
$PdF_2$ cubic H P form	$AgF_2$ cubic HP form
AF first type	AF + weak F
$T_N = 190 \pm 5$ K (*)	$T_N = 160$ K (10)
$\sigma_s = 2.0 \pm 0.1 \mu_B$ (*)	

AF : Antiferromagnetic, F = Ferromagnetic  
(\*): this study

Acknowledgements : The authors are indebted to Prof. P. Hagenmuller for helpful suggestions and Mrs. M. Wintenberger for fruitful discussions concerning the magnetic structure.

REFERENCES

1. R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures, Vol. 1, Interscience Publ. 1963.
2. E. Lombardi and L. Jansen, Phys. Rev., 151, 694, 1966.
3. S.S. Kabalkina, L.F. Vereshchagin and L.M. Lityagina, Soviet Phys. Dokl., 12, 946, 1968 ; Soviet Phys. Solid State, 11, 847, 1969.
4. L.F. Vereshchagin and S.S. Kabalkina, High Temp. High Press., 7, 637, 1975.
5. J.C. Jamieson, in "High Pressure Research : Applications to Geophysics", p. 209, Academic Press, 1977.
6. J.C. Jamieson and A.Y. Wu, J. Appl. Phys., 48, 4573, 1977.
7. D.S. Rimal, J. Ito and J.C. Jamieson, Mat. Res. Bull., 15, 489, 1980.
8. Li-chung Ming and M.H. Manghnani, Geophys. Res. Letters, 5, 491,

- 1978 ; ibid., 6, 13, 1979.
9. D.P. Dandekar and J.C. Jamieson, *Trans. Amer. Crystallogr. Assoc.*, 5, 19, 1969.
  10. B.G. Müller, *Naturwiss.*, 66, 519, 1979.
  11. A. Tressaud, F. Langlais, G. Demazeau and P. Hagenmuller, *Mat. Res. Bull.*, 14, 1147, 1979.
  12. B.G. Müller and R. Hoppe, *ibid.*, 7, 1297, 1972.
  13. F. Langlais, G. Demazeau, J. Portier, A. Tressaud and P. Hagenmuller, *Solid State Commun.*, 29, 473, 1979.
  14. N. Bartlett and R. Maitland, *Acta Cryst.*, 11, 747, 1958.
  15. N. Bartlett and P.R. Rao, *Proc. Chem. Soc.*, London, p. 393, 1964.
  16. A. Tressaud, M. Wintenberger, N. Bartlett and P. Hagenmuller, *C.R. Acad. Sc.*, Paris, C282, 1069, 1976.
  17. J.M. Hastings, N. Elliott and L.M. Corliss, *Phys. Rev.*, 115, 13, 1959.
  18. J.M. Hastings, L.M. Corliss, M. Blume and M. Pasternak, *Phys. Rev.*, B1, 3209, 1970.
  19. F. Keffer, *Phys. Rev.*, 126, 896, 1962.
  20. G. Shirane, *Acta Cryst.*, 12, 282, 1959.
  21. M. Wintenberger and R. Chamard-Bois, *Acta Cryst.*, A28, 341, 1972.
  22. A.J. Freeman, *Proc. Conf. on Neutron Scatt. Gatlinburg*, V2, 592, 1976.
  23. M.K. Wilkinson, E.O. Wollan, H.R. Child and J.W. Cable, *Phys. Rev.*, 121, 74, 1961.
  24. R.A. Alikhanov, *Soviet Phys., J.E.T.P.*, 10, 814, 1960.
  25. R.P. Rao, R.C. Sherwood and N. Bartlett, *J. Chem. Phys.*, 49, 3728, 1968.
  26. D. Paus and R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.*, 431, 207, 1977.
  27. P. Fischer, W. Hälg, D. Schwarzenbach and H. Gamsjäger, *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1683, 1974.
  28. P. Charpin, P. Plurien and P. Mériel, *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 93, 7, 1970.
  29. P. Fischer, D. Schwarzenbach and H.M. Rietveld, *J. Phys. Chem. Solids*, 32, 543, 1971.

## **RESUME ET CONCLUSION**

RESUME ET CONCLUSION

=====

L'objectif de ce travail était l'application de la diffraction neutronique à divers problèmes de Chimie du Solide, l'accent étant mis d'une part sur la compréhension des mécanismes de conduction dans des fluorures non-stoechiométriques, d'autre part sur la dimensionalité des interactions magnétiques dans des matériaux à forte anisotropie structurale .

Préalablement nous avons dû nous familiariser avec un grand nombre de gros appareils présentant chacun une géométrie et un système informatique spécifiques. Il s'agissait des diffractomètres à poudre D1A, D1B et D2, des diffractomètres à cristaux D12, D15 et S42 de l'Institut Laue-Langevin, du diffractomètre DN5 et du multidétecteur du réacteur SILOE du CEN-Grenoble. Nous avons également utilisé le spectromètre à temps de vol IN5 pour les mesures de diffusion inélastique.

Dans la première partie de ce travail ont été étudiés les mécanismes de conduction de fluorures de structure fluorine ou dérivée. Nous avons pu déterminer au sein de larges domaines de solutions solides la répartition des atomes de fluor entre sites normaux et interstitiels en fonction de la composition. Le chemin élémentaire des ions mobiles a été visualisé et deux processus de diffusion distincts ont été proposés.

Ces résultats ont pu être corrélés à ceux obtenus par conductivité ionique et par résonance magnétique nucléaire. Il est possible ainsi de mieux comprendre les phénomènes de piégeage des fluors interstitiels. Ainsi pourront être définies de nouvelles orientations de recherches pour des matériaux plus performants encore.

La seconde partie de cette thèse est relative à l'étude des propriétés magnétiques de matériaux isolants à dimensionalité restreinte.

Les structures magnétiques des fluorures  $A_2FeF_5$  ( $A = K, Rb, Cs$ ) mettent en évidence au sein des chaînes  $(FeF_6)_n$  des interactions entre premiers voisins de type antiferromagnétique. Dans ces chaînes l'ordre magnétique persiste bien au-delà de la température d'ordre tridimensionnel.

Les oxydes de structure  $K_2NiF_4$ ,  $Sr_2MnO_4$   $\beta$  et  $SrLaFeO_4$ , sont caractérisés par l'existence de plans magnétiques au sein desquels les interactions entre proches voisins sont antiferromagnétiques. Les liaisons métal-oxygène y sont particulièrement covalentes.

En revanche  $SrLaCoO_4$  et  $Sr_{1.50}La_{0.50}MnO_4$  ne comportent pas d'ordre magnétique à grande distance, même à basse température. La phase du cobalt se caractérise par l'apparition d'une transition spin faible - spin fort. Le changement de configuration électronique se traduit par le passage d'un comportement paramagnétique à basse température à un magnétisme essentiellement bidimensionnel à plus haute température. L'ensemble des propriétés de la phase du manganèse témoigne de l'existence d'entités ferromagnétiques dues aux interactions  $Mn^{3+} - Mn^{4+}$ .

Dans les composés  $ACrO_2$  ( $A = Li, Na, K$ ) nous avons pu mettre en évidence par différentes techniques la diffraction des plans magnétiques dans lesquels sont situés les ions  $Cr^{3+}$ . La structure magnétique tridimensionnelle de  $LiCrO_2$ , bien que complexe, a pu être complètement déterminée.

La dernière partie de ce mémoire est relative à  $EuB_{6-x}C_x$  et à la variété haute-pression de  $PdF_2$ .

L'étude de la solution solide  $\text{EuB}_{6-x}\text{C}_x$  démontre que pour des taux en carbone relativement faibles ( $x \approx 0.05$ ), on observait la coexistence de domaines ferromagnétiques et hélimagnétiques. Pour les composés plus riches en carbone, la structure hélimagnétique est incommensurable. L'hélimagnétisme semblerait résulter d'une compétition entre interactions ferromagnétiques relatives à des cations  $\text{Eu}^{2+}$  proches voisins et des interactions antiferromagnétiques via les électrons de conduction.

L'étude de la variété haute pression de  $\text{PdF}_2$  a permis de mettre en évidence une nouvelle entité structurale de type  $\text{AX}_2$  dans laquelle l'ion A a une coordinence VI + II. D'autre part la structure magnétique a été déterminée: les couplages entre ions  $\text{Pd}^{2+}$  proches voisins sont antiferromagnétiques, mais avec un arrangement non colinéaire. Une corrélation avec les autres ions  $d^8$  et  $d^9$  a pu être établie, elle confirme l'état électronique à spin fort de l'ion  $\text{Pd}^{2+}$  dans  $\text{PdF}_2$  haute pression.



# **ANNEXES**



ANNEXE I

TABLEAUX DES PARAMETRES UTILISES EN DIFFRACTION NEUTRONIQUE

I. - Amplitudes de diffusion neutronique cohérentes pour les éléments  
et leurs isotopes :

$$(\bar{b} \text{ } 10^{-12} \text{ cm}) \quad \text{à} \quad \lambda = 1 \text{ \AA} \quad (1, 2).$$

- Section efficace totale de diffusion

$$(\sigma \text{ } 10^{-24} \text{ cm}^2) \quad \text{à} \quad \lambda = 1.08 \text{ \AA} \quad (2).$$

- Coefficients d'absorption linéaire

$$(\mu \text{ cm}^{-1}) \quad (2).$$

II. Facteurs de forme des différents ions étudiés

$$(f_m \text{ en fonction de } Q = \frac{\sin \theta}{\lambda}).$$

(fig. 1).

Tableau I

ELEMENT	SYMBOLE	B	$\sigma$ (SIGMA)	$\mu$ (MU)
HYDROGENE	1H	-0.374	0.19	
DEUTERIUM	2H	0.667	0.0005	
TRITIUM	3H	0.50		
HELIUM	HE	0.57		
	4HE	0.31		
LITHIUM	LI	-0.214	40.	1.87
	6LI	0.18+0.025i	570.	26.
	7LI	-0.233		
BERYLLIUM	BE	0.779	0.005	0.0005
BORE	B	0.54+0.021i	430.	56.
	10B	0.14+0.11i	2300.	300.
	11B	0.67		
CARBONE	C	0.665	0.003	0.0005
	13C	0.60		
AZOTE	N	0.94	1.1	
	15N	0.65		
OXYGENE	O	0.58	0.0001	
	17O	0.578		
	18O	0.60		
FLUOR	F	0.56	0.006	
NEON	NE	0.46	0.2	
SODIUM	NA	0.36	0.28	0.007
MAGNESIUM	MG	0.52	0.04	0.0017
	24MG	0.55		
	25MG	0.36		
	26MG	0.49		
ALUMINIUM	AL	0.35	0.13	0.008
SILICIUM	SI	0.411	0.06	0.004
	29SI	0.47		
	30SI	0.46		
PHOSPHORE	P	0.51	0.09	0.004
SOUFRE	S	0.28	0.28	0.011
	33S	0.47		
	34S	0.348		
CHLORE	CL	0.96	19.5	
	35CL	1.18		
	37CL	0.31		
ARGON	A	0.20	0.4	
	36A	2.43		
POTASSIUM	K	0.37	1.2	0.016
	39K	0.37		
CALCIUM	CA	0.47	0.25	0.0057
	40CA	0.49		
	44CA	0.18		
SCANDIUM	SC	1.18	19.	0.75
TITANE	TI	-0.34	3.5	0.20
	46TI	0.48		
	47TI	0.33		
	48TI	-0.58		
	49TI	0.08		

VANADIUM	50TI	0.55			
	V	-0.038	2.8	0.20	
	CHROME	CR	0.363	1.8	0.15
		50CR	-0.45		
		52CR	0.491		
	53CR	-0.42			
	54CR	0.45			
MANGANESE	MN	-0.37	7.6	0.60	
	FER	FE	0.95	1.4	0.12
		54FE	0.42		
		56FE	1.01		
		57FE	0.23		
COBALT	CO	0.28	21.	1.87	
	NICKEL	NI	1.03	2.7	0.25
		58NI	1.44		
	60NI	0.28			
	61NI	0.76			
	62NI	-0.87			
	64NI	-0.04			
CUIVRE	CU	0.76	2.2	0.19	
	63CU	0.67			
ZINC	65CU	1.11			
	ZN	0.57	0.6	0.039	
	64ZN	0.55			
	66ZN	0.63			
	68ZN	0.67			
GALLIUM	GA	0.72	1.8	0.089	
GERMANIUM	GE	0.82	1.3	0.058	
ARSENIC	AS	0.64	2.5	0.12	
SELENIUM	SE	0.80	7.4	0.27	
BROME	BR	0.68	3.8		
KRYPTON	KR	0.77	18.		
RUBIDIUM	RB	0.712	0.42	0.0044	
	85RB	0.723			
	87RB	0.698			
STRONTIUM	SR	0.69	0.7	0.012	
YTTRIUM	Y	0.765	0.83	0.031	
ZIRCONIUM	ZR	0.71	0.10	0.0041	
NIOBIUM	NB	0.71	0.63	0.034	
MOLYBDENE	MO	0.69	1.4	0.08	
TECHNETIUM	TC	0.68			
RUTHENIUM	RU	0.73	1.5	0.10	
RHODIUM	RH	0.58	90.	6.6	
PALLADIUM	PD	0.60	4.0	0.28	
ARGENT	AG	0.60	36.	2.0	
	107AG	0.83			
	109AG	0.43			
CADMIUM	CD	0.37+0.16i	2650.	121.	
	113CD	-1.50+1.20i	23000.	1050.	
INDIUM	IN	0.39	115.	4.4	
ETAİN	SN	0.62	0.35	0.011	
	116SN	0.58			
	117SN	0.64			
	118SN	0.58			
	119SN	0.60			
	120SN	0.64			
	122SN	0.55			
	124SN	0.59			
ANTIMOINE	SB	0.56	3.2	0.10	
TELLURIUM	TE	0.54	2.7	0.081	
	120TE	0.52			
	123TE	0.57			
	124TE	0.55			
	125TE	0.56			
IODE	I	0.53	3.7	0.09	
	XFNON	YF	18.		

CESIUM	CS	0.55	17.	0.14
BARIUM	BA	0.52	0.6	0.01
LANTHANE	LA	0.83	5.3	0.14
CERIUM	CE	0.48	0.48	0.016
	140CE	0.47		
	142CE	0.44		
PRASEODYME	PR	0.44	6.7	0.19
NEODYME	ND	0.77	26.	0.76
	142ND	0.77		
	144ND	0.28		
	146ND	0.87		
PROMETHIUM	PM			
SAMARIUM	SM		3500.	104.
	149SM	-1.90+4.50i	114000.	3420.
	152SM	-0.5		
	154SM	0.96	3.0	0.09
EUROPIUM	EU	0.68	1600.	31.
	153EU	0.845		
GADOLINIUM	GD	1.5	20000.	600.
	157GD	4.30+4.0i		
	160GD	0.91	1.0	0.03
TERBIUM	TB	0.76	26.	0.8
DYSPROSIUM	DY	1.69	580.	18.
	160DY	0.67		
	161DY	1.03		
	162DY	-0.14		
	163DY	0.50		
	164DY	4.94		
HOLMIUM	HO	0.85	50.	1.6
ERBIUM	ER	0.79	120.	3.9
THULIUM	TM	0.72	71.0	2.3
YTTERBIUM	YB	1.26	30.0	0.7
LUTECIUM	LU	0.73	85.	2.9
HAFNIUM	HF	0.78	61.	2.6
TANTALE	TA	0.70	13.	0.7
TUNGSTENE	W	0.48	11.	0.7
	182W	0.83		
	183W	0.43		
	184W	0.76		
	186W	-0.12		
RHENIUM	RE	0.92	50.	3.4
OSMIUM	OS	1.07	9.	0.6
	188OS	0.78		
	189OS	1.10		
	190OS	1.14		
	192OS	1.19		
IRIDIUM	IR	1.06	260.	18.
PLATINE	PT	0.95	5.	0.3
OR	AU	0.76	57.	3.3
MERCURE	HG	1.27	210.	8.5
THALLIUM	TL	0.89	2.	0.07
PLOMB	PB	0.94	0.1	0.003
BISMUTH	BI	0.86	0.02	0.0006
ACTINIUM	AC		300.	
THORIUM	TH	1.03	4.1	0.1
PROTACTINIUM	PA	1.30		
URANIUM	U	0.85	2.1	0.1
	235U	0.98		
	238U	0.85		
NEPTUNIUM	NP	1.05	102.	4.9
PLUTONIUM	PU	0.75	620.	31.
	240PU	0.35		
	242PU	0.81		
AMERICIUM	AM	0.76		
CURIUM	CM	0.70		

Composé	LiCrO <sub>2</sub>	Sr <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	SrLaMnO <sub>4</sub>	SrLaFeO <sub>4</sub> A <sub>2</sub> FeF <sub>5</sub>	PdF <sub>2</sub>	EuB <sub>6</sub>
Ion (référence)	Cr <sup>3+</sup> (4)	Mn <sup>4+</sup> (3)	Mn <sup>3+</sup> (4)	Fe <sup>3+</sup> (4)	Pd <sup>2+</sup> (5)	Eu <sup>2+</sup> (6)
$\frac{\sin \theta}{\lambda}$						
0.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
0.05	0.974	0.975	0.976	0.979	0.95	0.96
0.10	0.900	0.925	0.91	0.920	0.875	0.895
0.15	0.792	0.83	0.812	0.838	0.695	0.775
0.20	0.665	0.725	0.696	0.723	0.50	0.655
0.25	0.537	0.594	0.575	0.609	0.33	0.55
0.30	0.418	0.475	0.46	0.498	0.20	0.47
0.35	0.316	0.368	0.357	0.397	0.115	0.39
0.40	0.231	0.28	0.270	0.309	0.05	0.308
0.45	0.164	0.20	0.199	0.235	0.0	0.27
0.50	0.112	0.125	0.143	0.174	0.0	0.17

Tableau II

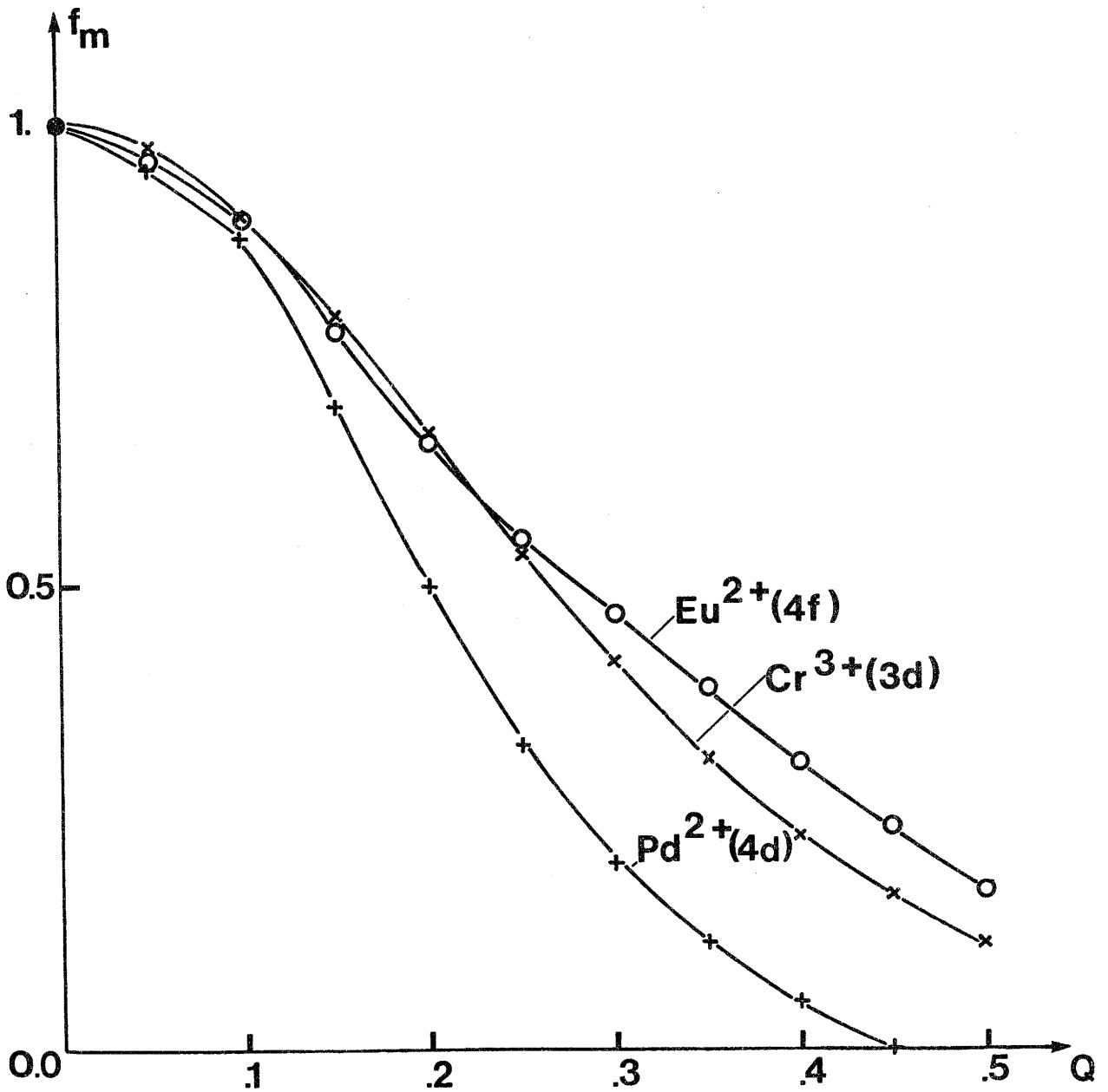


Fig. 1 : Facteurs de forme d'un ion 3d, 4d et 4f.

ANNEXE II

INTENSITE MESUREE LORS D'UNE EXPERIENCE DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE

1. Diffraction d'origine nucléaire

1.1 - Cas général

Dans une expérience de diffusion neutronique, la grandeur qui est mesurée est le nombre de neutrons diffusés par un échantillon dans un angle solide autour d'une direction déterminée.

Cette intensité peut s'écrire (2) :

$$I_N \propto I_o \times N \times (\exp - \mu t) \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta \omega} \quad [1]$$

$I_o$  : Intensité du faisceau incident.

$N$  : Nombre d'atomes de l'échantillon participant à la diffusion.

$(\exp - \mu t)$  : Facteur de transmission (ou d'absorption).  $\mu$  étant le coefficient d'absorption linéaire (tableau I).  $t$  étant l'épaisseur de l'échantillon traversé par le faisceau incident ( $t$  en cm).

$\delta \omega$  : Variation d'énergie subie par les neutrons lors du choc avec les noyaux.

$\frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta \omega}$  : Section efficace différentielle de diffusion.

Dans une expérience de diffraction élastique des neutrons, il n'y a pas changement d'énergie des neutrons d'où la section efficace de diffraction  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)$ .

C'est cette quantité qui contient les informations cristallographiques intéressantes; elle s'écrit (2) :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right) \propto \left| \sum_{m=1}^N b_m \exp i \vec{Q} \cdot \vec{r}_m \right|^2 \quad [2]$$

- $b_m$  = Longueur de diffusion de l'élément  $m$ .  
 $\vec{r}_m$  = Vecteur position du diffuseur.  
 $\vec{Q}$  = Vecteur d'onde résultant de la diffusion.

Si l'on s'intéresse uniquement à la partie cohérente de la diffusion, on pourra sortir  $b_m$  de la sommation et écrire :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} \propto |\bar{b}_m|^2 \left| \sum_{m=1}^N \exp i \vec{Q} \cdot \vec{r}_m \right|^2 \quad [3]$$

$\bar{b}_m$  = Longueur de diffusion cohérente de l'élément  $m$ . C'est cette valeur qui est indiquée dans le tableau I.

### 1.2 - Diffraction de Bragg

Il y aura interférence entre la fonction d'onde incidente et le réseau de l'échantillon pour tout vecteur  $\vec{H}_N$  tel que  $\vec{H}_N = \frac{\vec{Q}}{2\pi}$ .

$\vec{H}_N$ , vecteur du réseau réciproque qui est défini par  $\vec{H}_N = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + \ell\vec{c}^*$ ;

( $h, k, \ell$ ) : indices de Miller.

( $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$ ) : vecteurs unités des axes réciproques.

L'intensité de Bragg résultante s'écrit :

$$I_{\text{Bragg}} \propto |\bar{b}_m|^2 \left| \sum_{m=1}^N \exp 2i\pi \cdot \vec{H}_N \cdot \vec{r}_m \right|^2 \quad [4]$$

On pose  $\vec{r}_m = \vec{R}_m = \vec{x}_m + \vec{y}_m + \vec{z}_m$ , c'est-à-dire que l'on considère les atomes diffuseurs fixes aux noeuds du réseau réciproque.



$$I \propto |\bar{b}_m|^2 \left| \sum_{m=1}^N \exp 2i\pi (h \vec{x}_m + ky_m + lz_m) \right|^2 \quad [5]$$

ou encore  $I \propto |\bar{b}_m|^2 |F_{hkl}^{\vec{r}}|^2 \quad [6]$

$F_{hkl}$  : facteur de structure cristallographique.

Dans une expérience de diffraction neutronique, nous mesurerons donc les intensités des différents pics de Bragg observés et nous les comparerons aux intensités calculées à partir des facteurs de structure donnés par un modèle cristallographique.

### 1.3 - Diffraction diffuse d'origine thermique

Si l'on suppose maintenant que les atomes diffuseurs sont animés de mouvements liés à l'agitation thermique, le vecteur position  $\vec{r}_m$  devra s'écrire :

$$\vec{r}_m = \vec{R}_m + \vec{u}_m$$

$\vec{u}_m$  = déplacement par rapport au noeud du réseau.

L'équation [3] devient :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{coh}} \propto |\bar{b}_m|^2 \left| \sum_{m=1}^N \exp i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m + \exp i\vec{Q} \cdot \vec{u}_m \right|^2 \quad [7]$$

La première partie de cette équation donne lieu à la diffraction de Bragg, la deuxième partie donne lieu à la diffusion diffuse d'origine thermique (TDS). Le développement complet de cette équation a été effectué par WILLIS [7], nous n'en rappelons que le résultat qualitatif. On obtient une série de termes tels que :

$$I_{\text{TDS}} = I_0 + I_1 + I_2 + \dots$$

Le premier terme  $I_0$  correspond à la perte d'intensité des pics de Bragg.

Il s'écrit :

$$I_0 = \exp(-W_m(\vec{Q})) = \exp\left(-\frac{1}{2} \vec{Q} \langle \vec{u}_m^2 \rangle\right)$$

$$\Rightarrow W_m = \frac{1}{2} \vec{Q} \langle \vec{u}_m^2 \rangle = \frac{8\pi^2 \sin^2 \theta_B}{\lambda^2} \langle \vec{u}_m^2 \rangle$$

La quantité  $B_m = 8\pi^2 \langle \vec{u}_m^2 \rangle$  est connue sous le nom de facteur de Debye-Waller.

Le terme d'ordre 1 de  $I_{TDS}$  conduit à une modulation du bruit de fond; celle-ci est représentée sur la figure 2a.

Le terme d'ordre 2 de  $I_{TDS}$  donne au pied des pics de Bragg, un second pic plus élargi.

L'intensité totale observée sera la somme de toutes ces contributions. Nous l'avons représentée sur la figure 2b.

#### 1.4 - Diffraction diffuse d'origine élastique

Si l'on suppose maintenant que certains atomes diffuseurs ne se trouvent pas à un noeud du réseau réciproque, mais à une distance constante  $\vec{v}_m$ , le vecteur position  $\vec{r}_m$  doit s'écrire :

$$\vec{r}_m = \vec{R}_m + \vec{v}_m.$$

Le développement théorique a été effectué par différents auteurs (8, 10). Nous rappelons qualitativement celui de SPARKS et BORIE. Comme dans le cas précédent, le résultat est une série de termes tels que :

$$I_{EDS} = I_0 + I_1 + I_2 + \dots$$

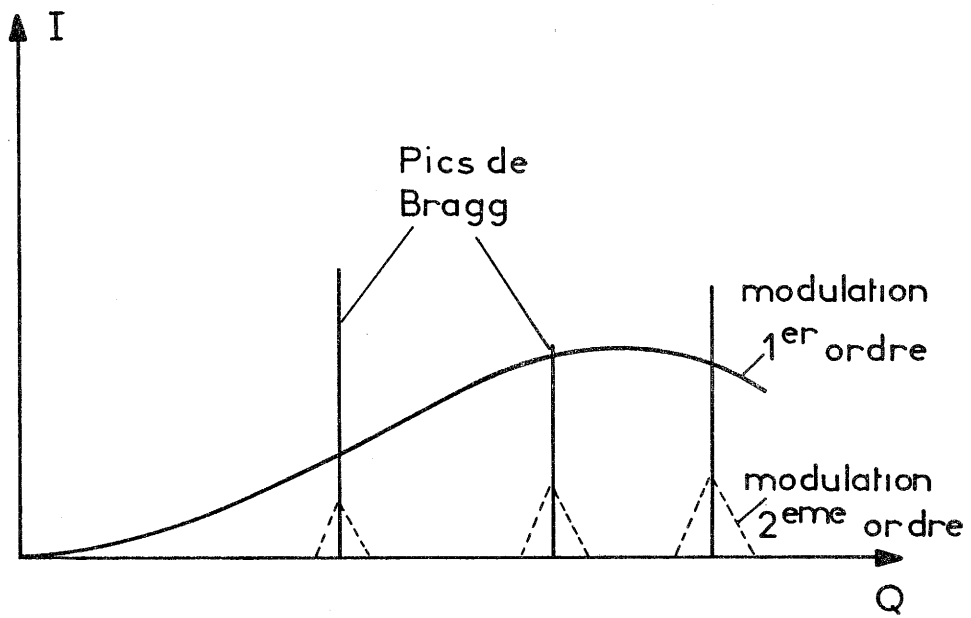


Fig. 2a : Différentes contributions à  $I_{TDS}$

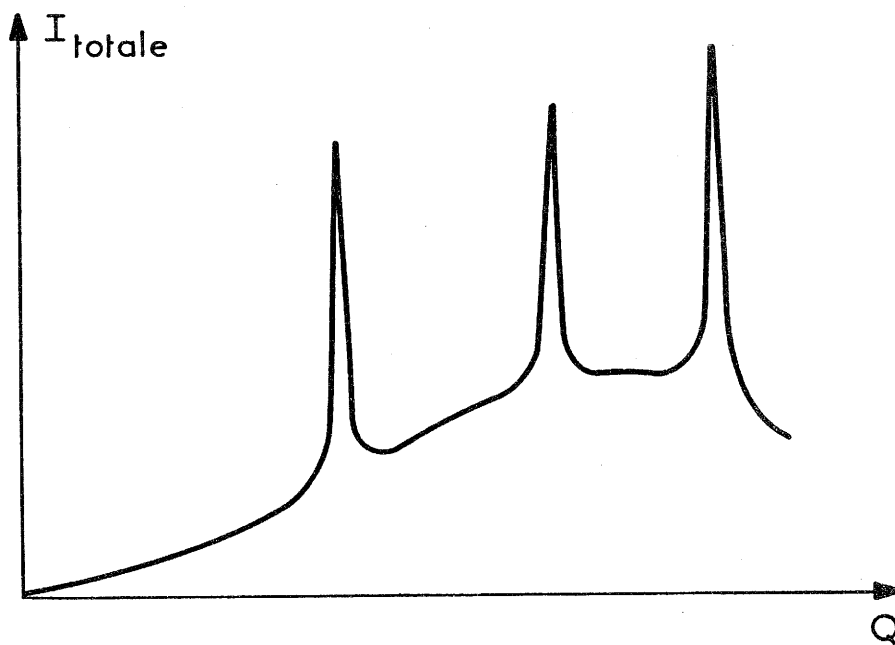


Fig. 2b : Intensité totale de  $I_{TDS}$

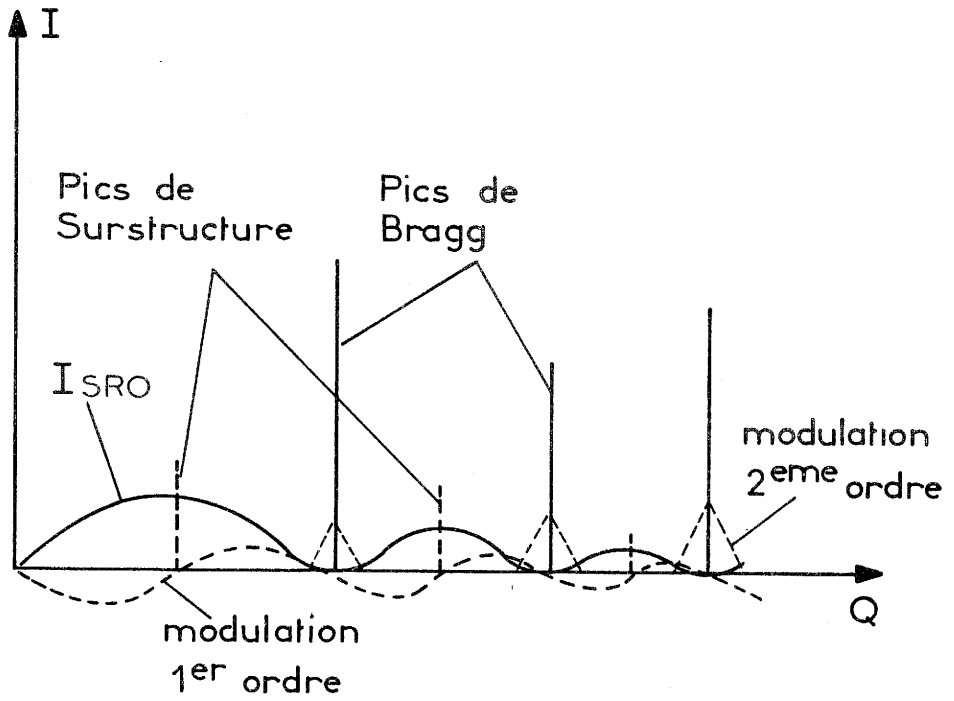


Fig. 3a : Différentes contributions à  $I_{EDS}$

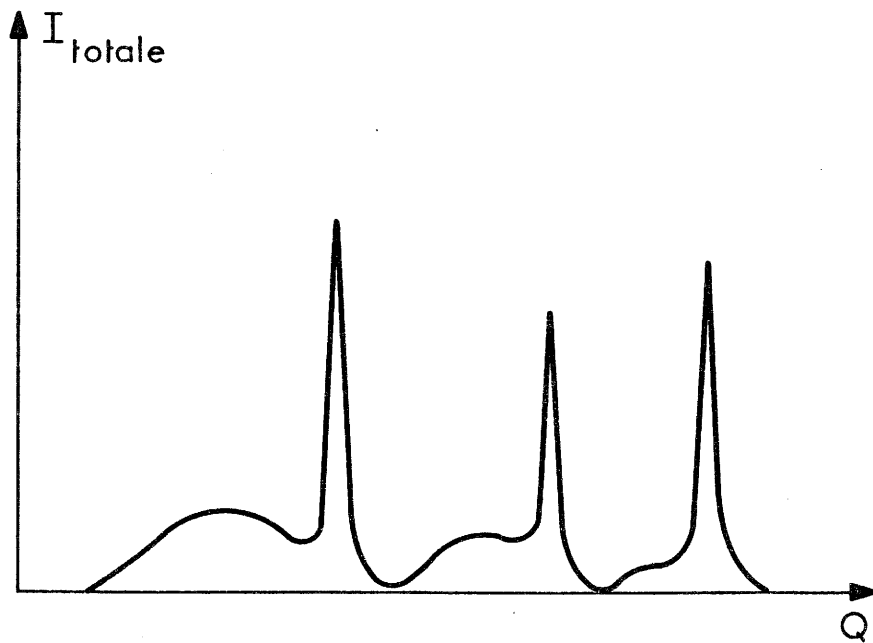


Fig. 3b : Intensité totale de  $I_{EDS}$

Le terme d'ordre zéro correspond à l'intensité des pics de Bragg et à une fonction de l'ordre local ( $I_{SRO}$ ). Cette intensité est une modulation de la loi de Laue pour les diffusions monotones (10). Le tracé de cette fonction a été représenté sur la figure 3a. Il dépend de la nature de l'ordre local. Par exemple, dans le cas des clusters, les maxima de diffusion apparaissent aux pieds des pics de Bragg; dans le cas de l'ordre à courte distance, les maxima apparaissent à l'emplacement des raies de surstructure de l'ordre à grande distance.

Le terme d'ordre 1 ou effet de taille introduit aussi une modulation de la loi de Laue. Il change de signe autour des maxima de  $I_{SRO}$ .

Au terme d'ordre 2 correspond encore une modulation de la loi de Laue. Son intensité augmente comme  $(r_m)^2$ . C'est la diffusion de Huang qui est aussi confondue avec la diffusion diffuse thermique du second ordre lorsqu'il n'y a pas d'analyse d'énergie.

L'intensité observée sera la somme de ces différentes contributions et elle a été reportée sur la figure 3b.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 4, un diagramme expérimental obtenu dans le cas d'une solution solide  $Rb_{0.45}Bi_{0.55}F_{2.10}$  où l'ordre à courte distance est très important.

## 2. Diffraction magnétique

L'intensité diffractée peut s'écrire :

$$I_M \propto I_0 \times N \times (\exp - \mu t) \frac{\delta^2 \sigma}{\delta \Omega \delta \omega} \quad [8]$$

Nous nous intéressons à la contribution magnétique de la section efficace de diffraction  $\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M$ .

Celle-ci peut s'écrire comme dans [2]

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_M \propto \left| \sum_{m=1}^N q_m p_m \exp i\vec{Q} \cdot \vec{r}_m \right|^2 \quad [9]$$

où la longueur de diffusion  $b_m$  est remplacée par le produit  $q_m p_m$ , composante du vecteur de diffusion magnétique perpendiculaire au vecteur  $\vec{Q}$ . Les neutrons interagissent avec les spins des électrons. L'amplitude de l'interaction est une fonction variable de  $\vec{Q}$  au travers de la transformée de Fourier de la densité électronique magnétique appelée facteur de forme magnétique ( $f_m$ ).

Dans le cas où il n'y a pas de contribution orbitale, on pose :

$$p_m = 0,27 \cdot \mu_m f_m \cdot 10^{-12} \text{ cm}$$

avec  $\mu_m$  : moment magnétique de l'élément  $m$ .

Quelques exemples de facteurs de forme ( $f_m$ ) sont indiqués au tableau II de l'annexe I et sur la figure 1.

Il peut apparaître un pic de Bragg magnétique pour tout vecteur  $\vec{H}_M = \frac{\vec{Q}}{2\pi}$ .

Nous calculerons les facteurs de structure magnétiques pour un modèle donné tenant compte des orientations relatives des moments magnétiques dans le réseau, et nous les comparerons aux intensités obtenues par l'expérience.

Le vecteur de propagation de la structure magnétique ( $\vec{k}$ ) est un vecteur du réseau réciproque; commensurable ou incommensurable avec la structure nucléaire, il s'écrit :

$$\vec{H}_M = \vec{H}_N + \vec{k}.$$

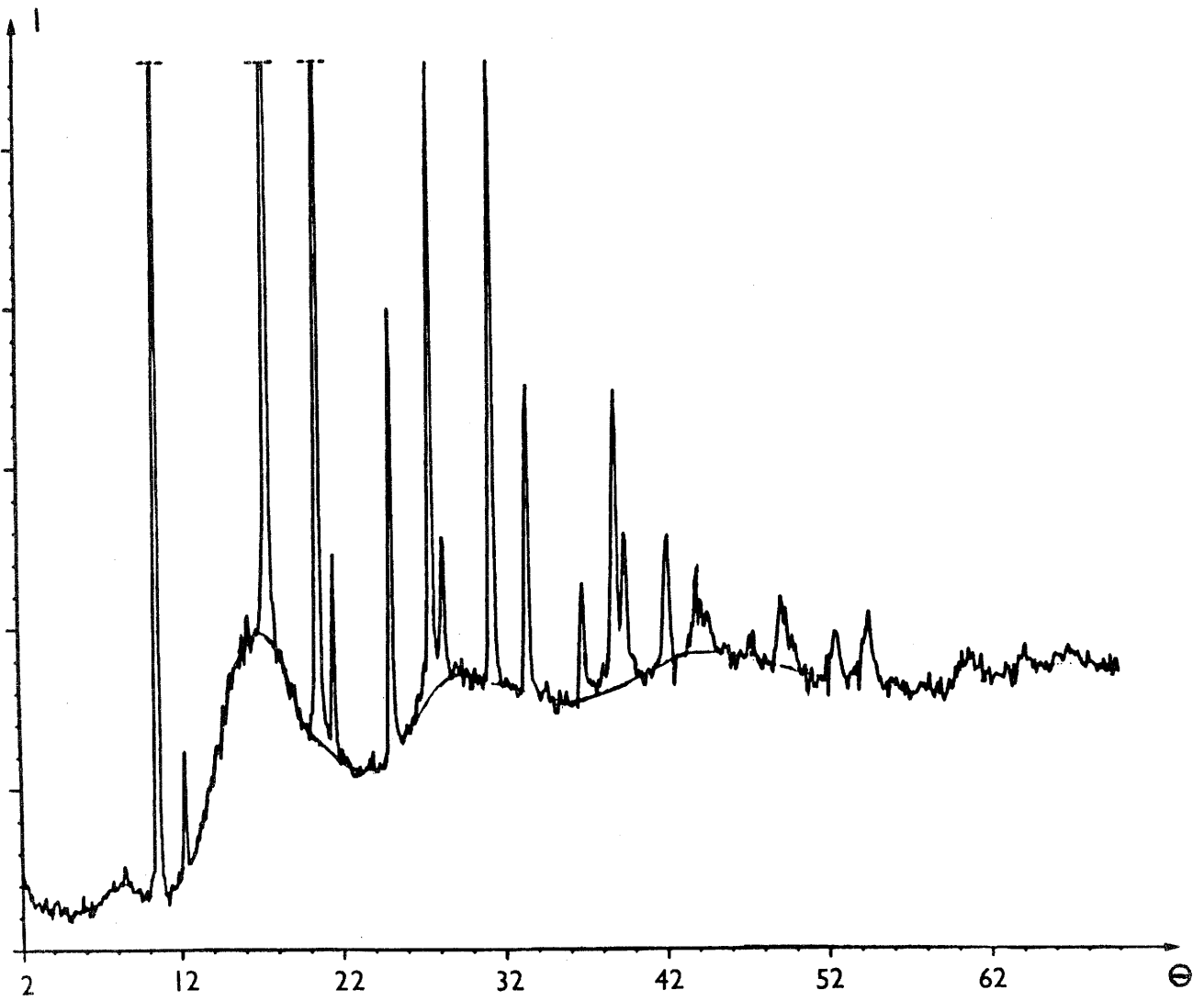


Fig. 4 : Diffractogramme neutronique de  $\text{Rb}_{0.45}\text{Bi}_{0.55}\text{F}_{2.10}$  montrant la diffusion diffuse élastique.

ANNEXE III

DESCRIPTION DU DIFFRACTOMETRE D1B DE L'INSTITUT LAUE-LANGEVIN

Le diffractomètre D1B de l'Institut Laue-Langevin est installé sur le guide thermique H22. C'est un multidétecteur linéaire courbe de 1,5 m de rayon (fig. 5) constitué de 400 cellules sur un domaine angulaire de  $2\theta = 80^\circ$ . Sa stabilité électronique est meilleure que 0.3 % (mesurée sur plusieurs jours) et permet ainsi des comptages avec une très bonne statistique. Cependant compte tenu des possibilités du multidétecteur, un très bon diagramme peut être obtenu dans les cas favorables en moins de 2 heures, et la détection de phénomènes très fins en une dizaine d'heures (fig. 6).

Des équipements auxiliaires peuvent être installés sur un goniomètre (cercle  $\omega$ ). Nous avons plus particulièrement utilisé un cryostat à température variable fonctionnant sous flux gazeux d'hélium entre 1.5 et 300 K, et un four à atmosphère contrôlée (ou sous vide) opérationnel jusqu'à 1600°C.

Les longueurs d'onde les plus courantes sont :  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$  (graphite pyrolitique + filtres graphite avec un flux de neutrons de  $1.5 \times 10^6 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ), et  $\lambda = 1.28 \text{ \AA}$  (germanium, avec un flux de  $0.4 \times 10^6 \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Afin de mettre en relief les principales qualités de ce diffractomètre nous avons représenté sur la figure 7 les diagrammes de  $\text{LiCrO}_2$  obtenus aux deux longueurs d'onde. Le composé, de symétrie hexagonale, a un grand paramètre de maille :  $a = 2.89 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.41 \text{ \AA}$ . A la longueur d'onde  $2.52 \text{ \AA}$ , seules 6 réflexions tombent dans le domaine angulaire



accessible sans déplacement du multidétecteur. Par contre à  $1.28 \text{ \AA}$ , nous enregistrons 22 réflexions. L'affinement cristallographique a alors conduit aux mêmes résultats que l'étude sur monocristal effectuée par ailleurs.

Nous avons représenté sur les figures 6a et 6b les diffractogrammes neutroniques obtenus de part et d'autre de la température d'ordre magnétique avec  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ . Le diagramme résultant obtenu en faisant la différence point par point de ces deux diagrammes est reporté en 6c. Les raies magnétiques y apparaissent nettes et suffisamment séparées pour que leur intégration soit précise.

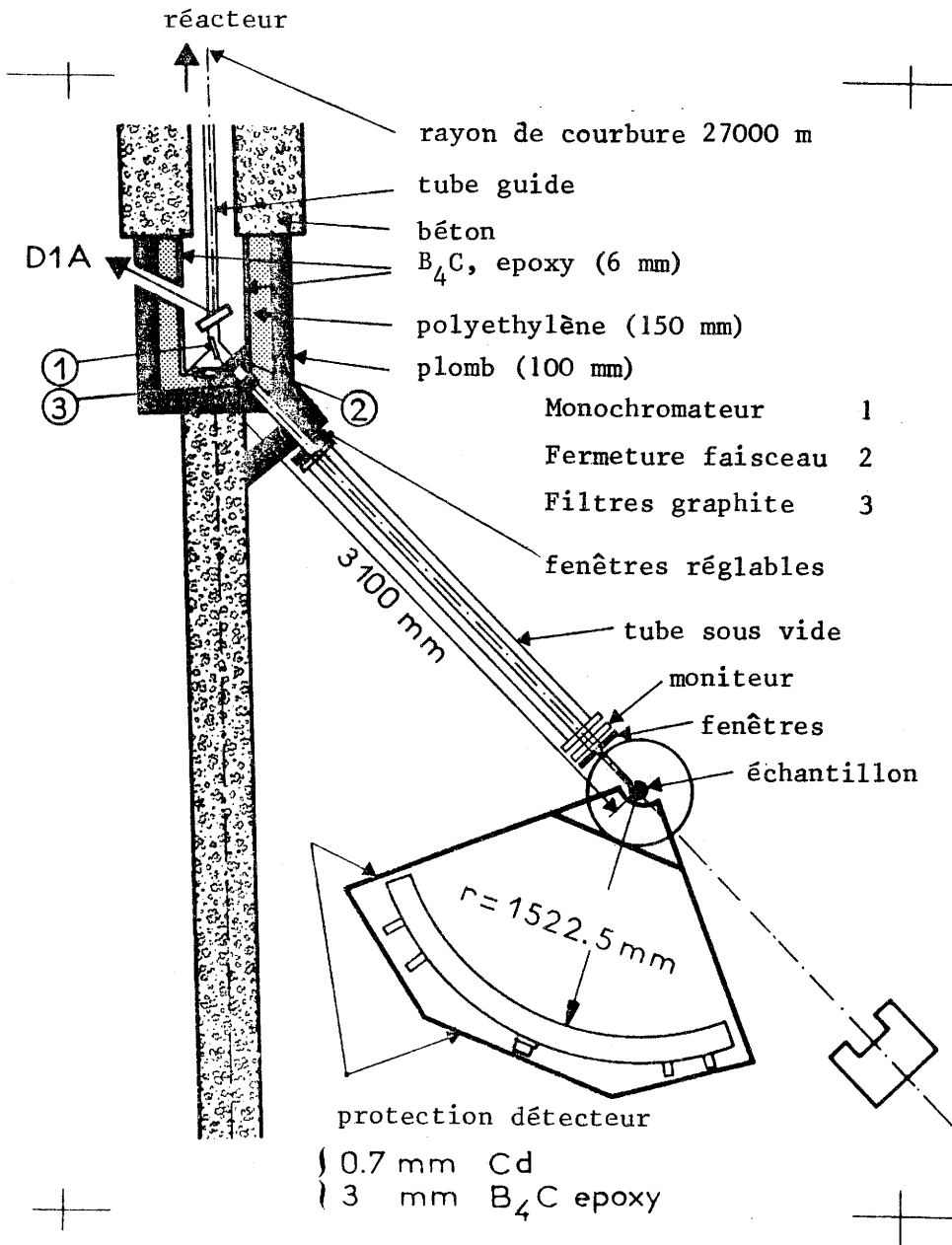


Fig. 5 : Vue schématique du diffractomètre D1B.

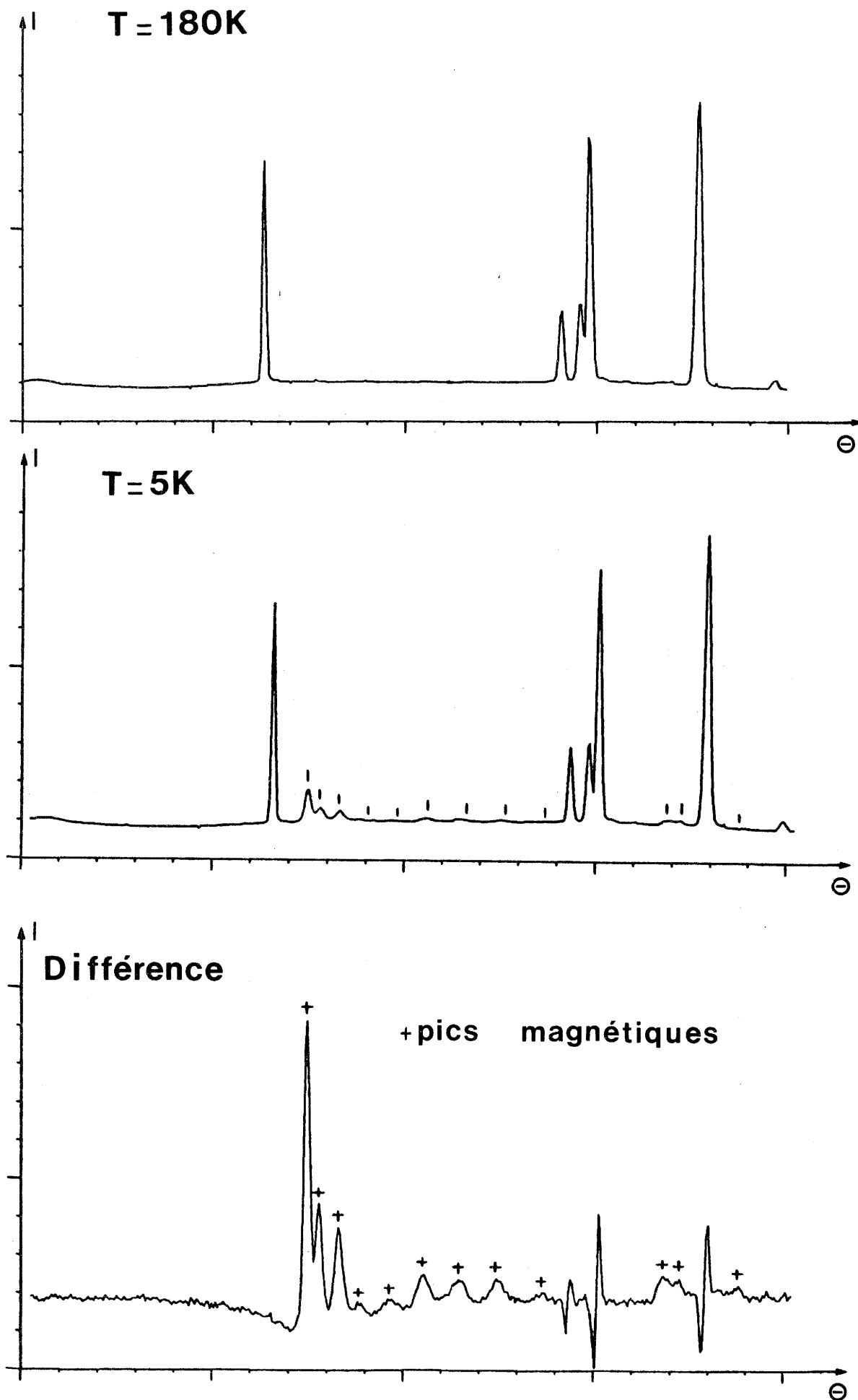


Fig. 6 : Pics magnétiques de LiCrO<sub>2</sub> à  $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ .

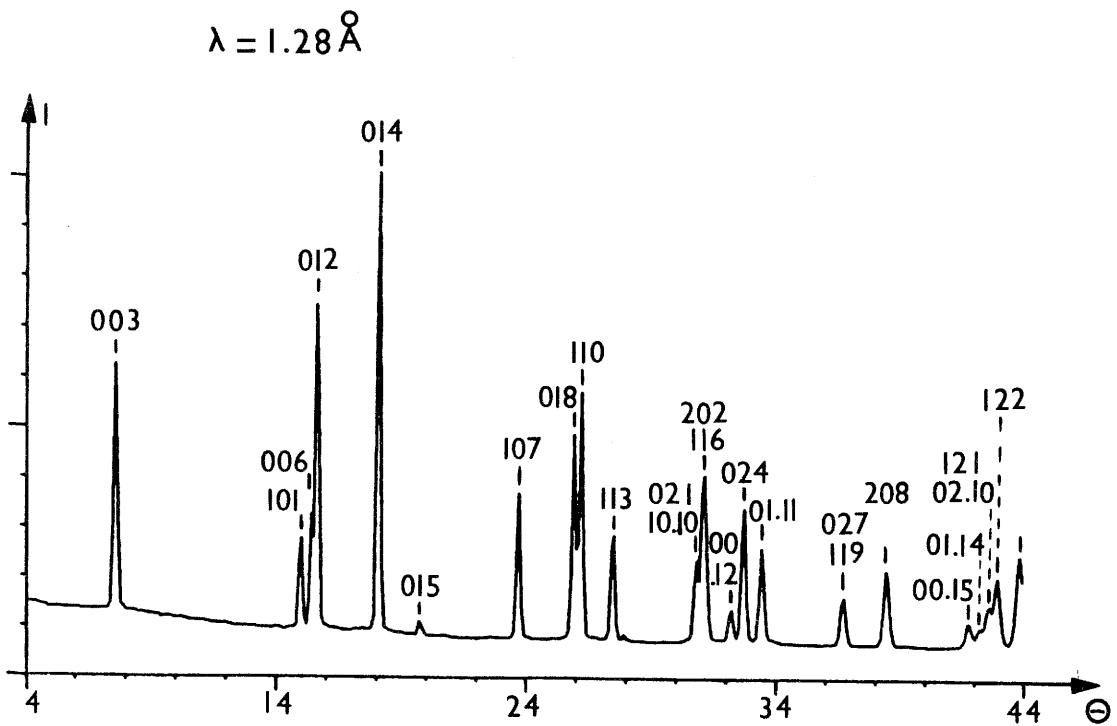
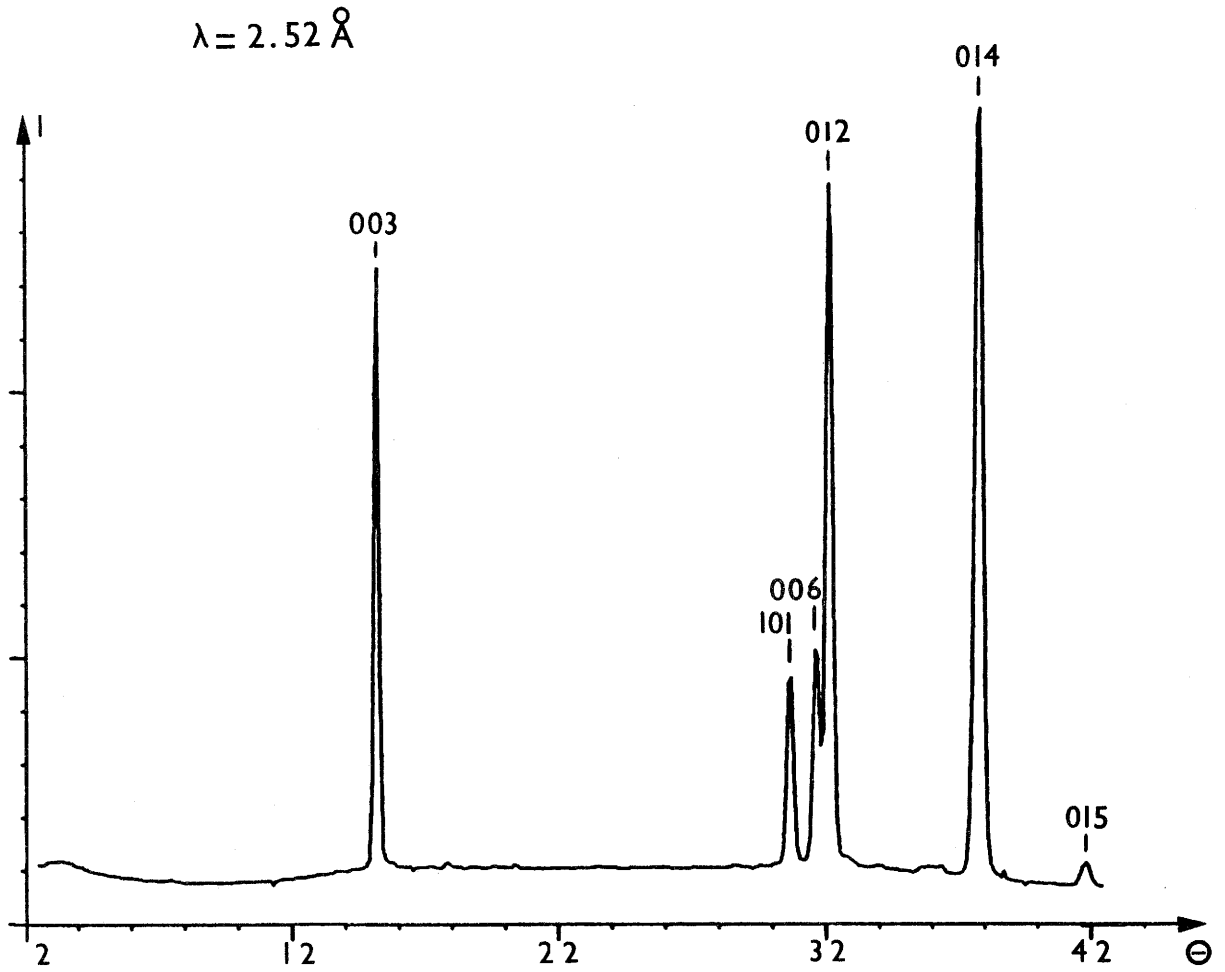
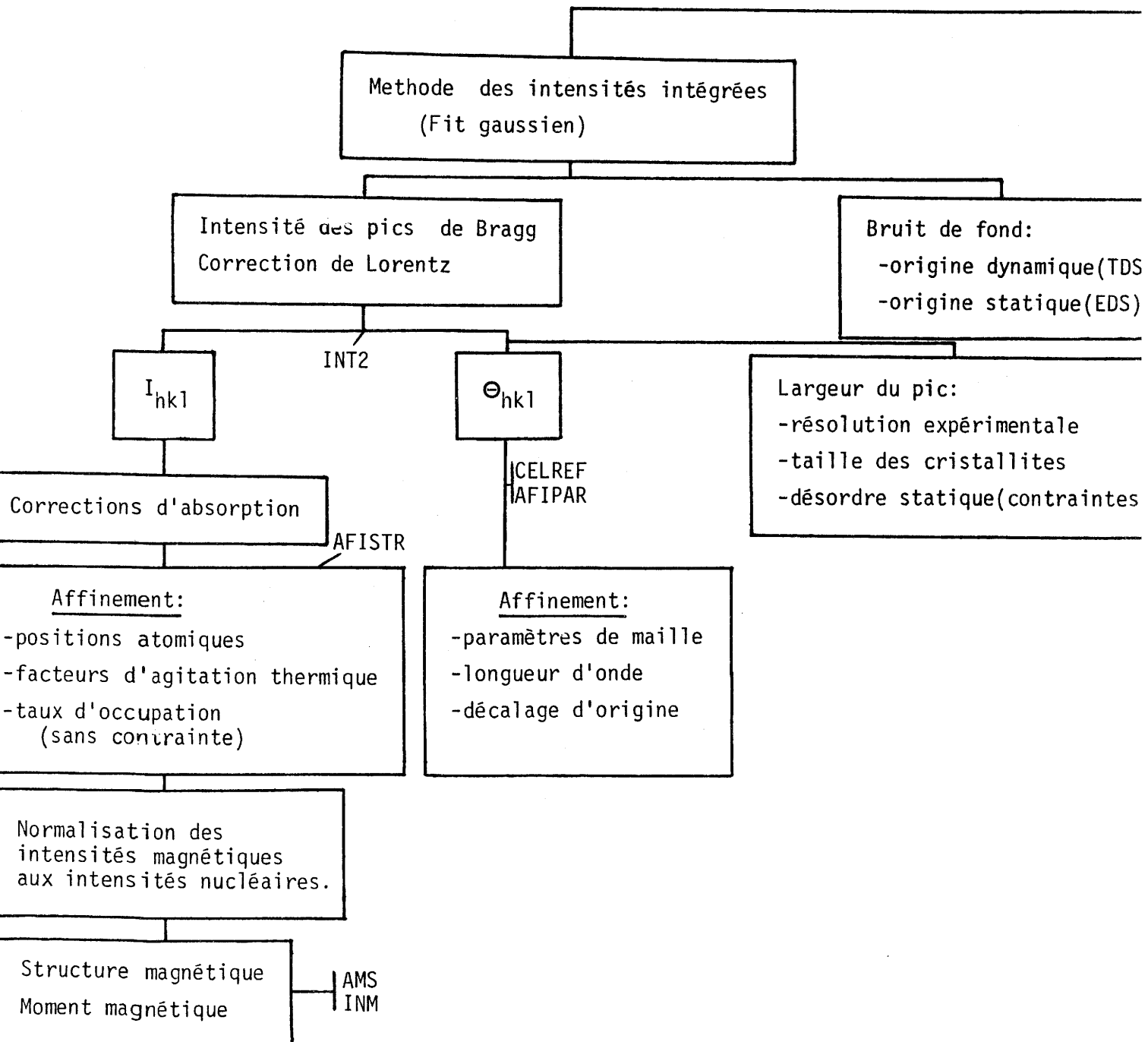
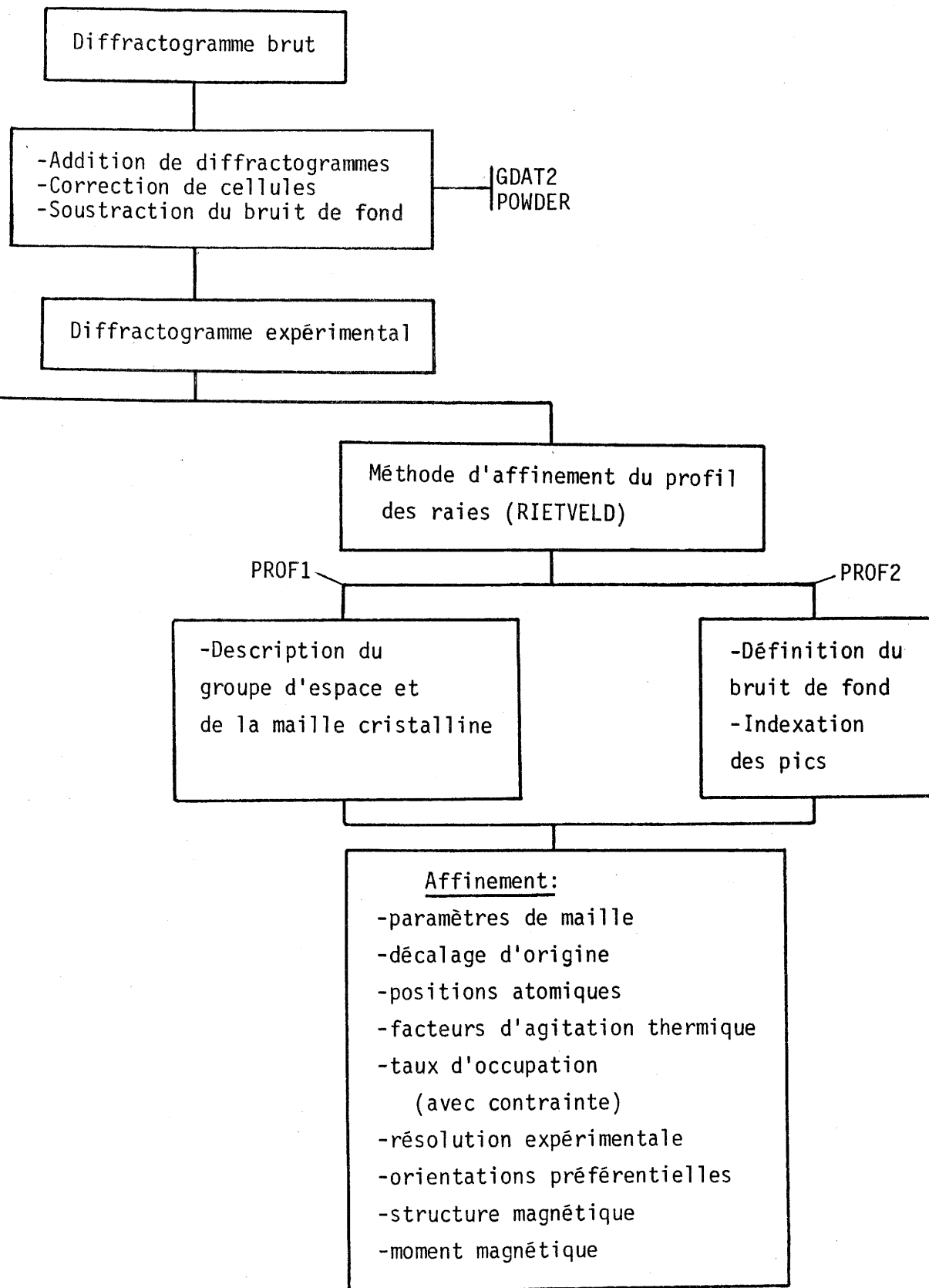


Fig. 7 : Diffractogrammes de  $\text{LiCrO}_2$  à deux longueurs d'onde différentes.

ANNEXE IV

SCHEMA DE TRAITEMENT D'UN DIFFRACTOGRAMME





REFERENCES DES ANNEXES

- (1) G.E. BACON, Neutron Newsletters, Juin 1978
- (2) G.E. BACON, Neutron diffraction, 3rd edition, Clarendon Press, Oxford (1975).
- (3) A.J. FREEMAN et R.E. WATSON, Acta Cryst. 14, 231 (1961).
- (4) R.E. WATSON et A.J. FREEMAN, Acta Cryst. 14, 27 (1961).
- (5) A.J. FREEMAN, Proc. Conf. on Neutron Scatt. Gatlinburg, V2, 592 (1976).
- (6) N.G. NERESON, G.E. OLSEN et G.P. ARNOLD, Phys. Rev., 127-6, 2101 (1962).
- (7) B.T.M. WILLIS et A.W. PRYOR, Thermal Vibrations in Crystallography, Cambridge, U. Press, (1975).
- (8) J.M. COWLEY, Phys. Rev., 77, 669 (1950).
- (9) C.J. SPARKS et B. BORIE, Local Atomic Arrangements studied by X-ray Diffraction, Gordon-Breach Science Publisher, (1965).
- (10) S. LEFEBVRE, Experimental Study of Short Range Order, Ecole d'Eté d'Aussois, p. 179.





Vu et Approuvé

Talence, le

Pour le Président de l'Université  
de Bordeaux I.