



**HAL**  
open science

**Corrélations entre la nature des liaisons chimiques entourant un octaèdre MO<sub>6</sub> au sein d' un réseau oxygéné de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> et sa distorsion : influence decelle-ci sur la transition spin faible spin fort du cobalt III et sur la stabilisation du nickel III**

Song-Ho Byeon

► **To cite this version:**

Song-Ho Byeon. Corrélations entre la nature des liaisons chimiques entourant un octaèdre MO<sub>6</sub> au sein d' un réseau oxygéné de type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> et sa distorsion : influence decelle-ci sur la transition spin faible spin fort du cobalt III et sur la stabilisation du nickel III. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1991. Français. NNT : 1991BOR10565 . tel-00876417

**HAL Id: tel-00876417**

**<https://theses.hal.science/tel-00876417>**

Submitted on 24 Oct 2013

**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.

# THÈSE

---

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

**DOCTEUR**

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

**BYEON Song-Ho**

---



**CORRÉLATIONS ENTRE LA NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES ENTOURANT  
UN OCTAÈDRE ( $MO_6$ ) AU SEIN D'UN RÉSEAU OXYGÉNÉ DE TYPE  
 $K_2NiF_4$  ET SA DISTORSION : INFLUENCE DE CELLE-CI  
SUR LA TRANSITION SPIN FAIBLE  $\rightarrow$  SPIN FORT DU COBALT (III)  
ET SUR LA STABILISATION DU NICKEL (III)**

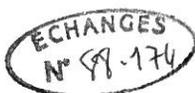
---

*Soutenue le 28 juin 1991, devant la Commission d'examen :*

MM. P. HAGENMULLER.....	<i>Président.</i>
J.H. CHOY.....	} <i>Examineurs.</i>
M. COUZI.....	
C. CROS.....	
G. DEMAZEAU.....	
J. ETOURNEAU.....	
J.C. TEDENAC.....	

---

— 1991 —



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.

Je tiens à exprimer à Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire, ma profonde reconnaissance pour son accueil.

Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, Directeur Honoraire du Laboratoire, a bien voulu accepter de présider ce jury ; je tiens à lui exprimer ma respectueuse reconnaissance.

Monsieur M. COUZI, Directeur de Recherche au Laboratoire de Spectroscopie Infra-Rouge à l'Université BORDEAUX I, a accepté d'examiner ce travail ; je tiens à lui exprimer ma gratitude.

Monsieur le Professeur J.H. CHOY de l'Université Nationale de Séoul a bien voulu me faire l'honneur de juger mon travail. Ma reconnaissance s'adresse tout particulièrement à lui pour sa bienveillance et l'occasion qu'il m'a donné de venir préparer cette thèse au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS.

Monsieur le Professeur J.C. TEDENAC de l'Université de Montpellier II a bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail, qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Monsieur C. CROS, Directeur de Recherche au CNRS, a accepté de juger ce mémoire ; je tiens à lui dire combien je suis sensible à l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté d'être rapporteur.

Monsieur le Professeur G. DEMAZEAU a assuré la direction de ces recherches avec efficacité et gentillesse. Il m'a fait bénéficier de ses conseils avisés et de sa grande expérience. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Qu'il me soit permis d'adresser mes sincères remerciements à Monsieur J.M. DANCE, Chargé de Recherche au CNRS, pour la contribution qu'il a apporté à la réalisation des études R.P.E.

Je tiens à remercier Monsieur L. FOURNES, Maître de Conférence, pour son assistance en spectroscopie Mössbauer.

Je voudrais associer également à ces remerciements tous les membres du laboratoire qui ont contribué à l'achèvement de ce travail. Citons en particulier J.P. CAZORLA, M. DUPEYRON, B. LESTIENNE, M. MARQUESTAUT, L. TRUT.

Mes remerciements s'adressent à Monsieur Y.H. KIM, Directeur du Laboratoire des Matériaux Céramiques Fines de KIST (Corée) pour son soutien constant.

Enfin, cette entreprise n'aurait été possible sans l'aide et l'amical soutien, d'une part, des membres de l'équipe "HAUTES PRESSIONS" : F. ARROUY, C. CHAMBRAS, S. DARRACQ, M. DEVALETTE, V. GONNET, D.Y. JUNG, A. LARGETEAU, S. MARTECHOUTE, A. LOBSTEIN, S.F. MATAR, Th PLANTE, P. REIG, F. TRESSE, L. VEL, E. VERDON ; et d'autre part, des amis rencontrés en ces lieux : S.H. CHANG, H.B. IN, W. MUSTAPHA, H.H. PARK, J.C. PARK, I. SAADOUNE, Y.J. SHIN, K.S. SHU.

이 작은 소고의 완성을 위하여 처음부터 끝까지 지도와 격려를 아끼지  
않으신 서울대학교 화학과 최진호 교수님께 글로 표현할 수 없는 깊은  
감사를 드립니다.

1991.6.

## SOMMAIRE

	Page	
INTRODUCTION.....	1	
Références bibliographiques.....	7	
<b>CHAPITRE I : INFLUENCE DES LIAISONS CHIMIQUES ENTOURANT UN</b>		
<b>OCTAHEDRE (<math>\text{CoO}_6</math>) AU SEIN D'UN RESEAU OXYGENE DE</b>		
<b>TYPE <math>\text{K}_2\text{NiF}_4</math> SUR LA TRANSITION SPIN FAIBLE <math>\longrightarrow</math></b>		
<b>SPIN FORT DU COBALT(III).....</b>		8
I-1/ INFLUENCE DES LIAISONS CONCURRENTIELLES LE LONG DE		
L'AXE c SUR LA DISTORSION LOCALE DE L'OCTAEDRE		
( $\text{CoO}_6$ ) AU SEIN D'OXYDES DE STRUCTURE $\text{K}_2\text{NiF}_4$ :		
$\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co(III)}_{0.50}\text{O}_4$ ( $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )..		9
Résumé.....	11	
I-1-1/ Introduction.....	11	
I-1-2/ Préparation des oxydes de cobalt(III).....	14	
I-1-3/ Etude par R.P.E.....	16	
I-1-4/ Etude par résonance Mössbauer.....	22	
I-1-5/ Conclusion.....	27	
Références bibliographiques.....	29	
Légendes des figures.....	30	
I-2/ ETUDE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE DES OXYDES		
$\text{A}'_3\text{LaMgCoO}_8$ ( $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ).....		31
Introduction.....	32	
Etude par spectroscopie d'absorption infra-rouge...	33	
Conclusion.....	35	
Références bibliographiques.....	36	

I-3/ LA TRANSITION SPIN FAIBLE —> SPIN FORT DU COBALT(III) DANS UN RESEAU OXYGENE DE STRUCTURE $K_2NiF_4$ : CORRELATIONS AVEC LA NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES AUTOUR DE L'OCTAEDRE ( $CoO_6$ ) DANS LES COUCHES DE TYPE PEROVSKITE.....	37
Résumé.....	39
I/ Elaboration des phases $Sr_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$ ( $M' = Mg$ ou $Zn$ ).....	43
II/ Etude par diffraction des rayons X.....	43
III/ Etude magnétique.....	45
IV/ Etude par spectroscopie d'absorption infra- rouge.....	45
V/ Etude par R.P.E.....	48
VI/ Discussion de la transition spin.....	52
VII/ Conclusions.....	61
Références bibliographiques.....	62
Légendes des tableaux.....	64
Légendes des figures.....	65
I-4/ LA TRANSITION SPIN FAIBLE —> SPIN FORT DU COBALT(III) DANS UN RESEAU OXYGENE DE STRUCTURE $K_2NiF_4$ : CORRELATIONS AVEC LA NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES AUTOUR DE L'OCTAEDRE ( $CoO_6$ ) LE LONG DE L'AXE c.....	66
Résumé.....	67
I-4-1/ Introduction.....	68
I-4-2/ Préparation et étude par diffraction des rayons X pour $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co(III)_{0.50}O_4$	70
I-4-3/ Etude magnétique.....	72
I-4-4/ Conclusions.....	81

Références bibliographiques.....	83
Légendes des figures.....	84
I-5/ DISCUSSION DE LA TRANSITION SPIN FAIBLE —> SPIN FORT DU COBALT(III) ( $d^6$ ) AU SEIN D'UN RESEAU OXYGENE DE TYPE $K_2NiF_4$ EN FONCTION DES LIAISONS CONCURREN- TIELLES ENTOURANT LE POLYEDRE ( $CoO_6$ ).....	85
Résumé.....	86
I/ Préparation des oxydes de cobalt trivalent.....	91
A/ Les phases $Sr_{0.50}La_{1.50}M'(III)_{0.50}Co_{0.50}O_4$ ( $M' = Al, Ga$ ).....	91
B/ La phase $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$ .....	91
C/ Détermination du degré d'oxydation du cobalt	92
II/ Etude de ces phases par diffraction des rayon X.....	92
III/ Etude par spectroscopie infra-rouge.....	95
IV/ Etude magnétique.....	98
V/ Discussion de la transition de spin en fonction de la nature des liaisons concurrentielles.....	109
Références bibliographiques.....	113
Légendes des figures.....	115
 CHAPITRE II : INFLUENCE DES LIAISONS CHIMIQUES ENTOURANT UN OCTAEDRE ( $NiO_6$ ) AU SEIN D'UN RESEAU OXYGENE DE TYPE $K_2NiF_4$ SUR LA DISTORSION ET LA STABILISA- TION DU NICKEL(III) A SPIN FAIBLE.....	116
II-1/ LIAISONS CONCURRENTIELLES ET DISTORSIONS STRUCTU- RALES LOCALES AU SEIN D'OXYDES DU NICKEL(III) DE STRUCTURE $K_2NiF_4$ .....	117
Abstract.....	118

I/ Préparation des oxydes $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Ni(III)_{0.50}O_4$ ( $A' = Ca, Ba$ ).....	120
II/ Etude par diffraction des rayons X.....	121
III/ Etude par R.P.E.....	122
IV/ Etude par spectroscopie infra-rouge.....	123
V/ Etude magnétique.....	124
Conclusion.....	126
Références bibliographiques.....	127
II-2/ ELABORATION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE QUELQUES OXYDES DE NICKEL TRIVALENT.....	128
II-3/ PREPARATION ET CARACTERISATIONS PHYSIQUES D'OXYDE DE NICKEL(III) : $SrLaM'_{0.50}Ni(III)_{0.50}O_4$ ( $M' = Al, Ga$ ) ET $SrLnAl_{0.50}Ni(III)_{0.50}O_4$ ( $Ln = Nd, Sm$ ) DE STRUCTURE $K_2NiF_4$ .....	135
Résumé.....	137
I/ Préparation des $SrLaM'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$ ( $M' = Al, Ga$ ) et $SrLnAl_{0.50}Ni_{0.50}O_4$ ( $Ln = Nd, Sm$ ).....	138
II/ Etude par diffraction des rayons X.....	141
III/ Etude par R.P.E.....	141
IV/ Mesures de la susceptibilité magnétique et la conductivité électrique.....	146
Conclusion.....	151
Références bibliographiques.....	154
Légendes des figures.....	156
II-4/ ETUDE DE LA DISTORSION LOCALE DE L'OCTAEDRE ( $NiO_6$ ) AU SEIN D'OXYDES DU NICKEL TRIVALENT DE STRUCTURE $K_2NiF_4$ .....	157
Résumé.....	158
I/ Etude par spectroscopie d'absorption infra-rouge	161

II/ Discussion de la distorsion locale au sein des oxydes $(A',A)_{2M'_{0.50}Ni(III)_{0.50}O_4}$ de structure de type $K_2NiF_4$ .....	166
Références bibliographiques.....	178
Légendes des figures.....	179
 <b>CONCLUSIONS</b> .....	 180
 <b>ANNEXES</b> .....	 185
I/ TECHNIQUES DE SYNTHÈSE SOUS HAUTES PRESSIONS.....	186
I-1/ Description des principaux types d'appareillages générateurs de hautes pressions statiques.	186
I-1-1/ Réalisation de hautes pressions en milieu gazeux.....	186
I-1-2/ Réalisation de hautes pressions en phase solide à l'aide d'un dispositif de type "Belt".....	189
I-2/ Génération de hautes pressions d'oxygène.....	192
I-2-1/ Pressions d'oxygène gazeux.....	192
I-2-2/ Pressions d'oxygène en phase liquide.....	192
I-2-3/ Pressions d'oxygène en phase solide.....	192
II/ TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX.....	193
II-1/ Diffraction des rayons X.....	193
II-2/ Mesures de la susceptibilité magnétique.....	194
II-3/ Mesures R.P.E.....	195
II-4/ Caractérisation par spectroscopie Mössbauer..	195
II-5/ Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge.....	196
Références bibliographiques.....	196

CORRELATIONS ENTRE LA NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES ENTOURANT  
UN OCTAEDRE ( $MO_6$ ) AU SEIN D'UN RESEAU OXYGENE DE TYPE  
 $K_2NiF_4$  ET SA DISTORSION : INFLUENCE DE CELLE CI SUR LA  
TRANSITION SPIN FAIBLE  $\longrightarrow$  SPIN FORT DU COBALT(III) ET SUR  
LA STABILISATION DU NICKEL(III)

INTRODUCTION

## INTRODUCTION

Au sein d'un réseau oxygéné, la stabilisation d'un degré d'oxydation ou d'une configuration électronique particulière d'un élément de transition M est susceptible de modifier un certain nombre de propriétés :

- la taille de l'ion  $M^{n+}$ ,
- la covalence de la liaison (M-O),
- le nombre d'électrons non appariés.

Si la première n'implique que l'expansion du réseau, en revanche les deux autres conditionnent les propriétés électriques et magnétiques du matériau.

Le degré d'oxydation d'un ion de transition dépend principalement de deux types de facteurs :

- ceux induits par la structure et les liaisons chimiques caractérisant le réseau,
- ceux gouvernant la construction du réseau notamment les facteurs thermodynamiques : pression, température...

Dans le cas du premier groupe de facteurs, en première approximation cinq paramètres peuvent être sélectionnés :

- le premier est le paramètre de Racah B. Il représente principalement les répulsions inter-électroniques au sein de l'ion.

- Le second est le champ cristallin  $Dq$ . Ce paramètre concerne uniquement l'ion  $M^{n+}$  et l'influence de sa première sphère de coordination.

- Le troisième est l'intégrale de transfert  $b$ . Il caractérise un possible échange électronique entre l'ion  $M^{n+}$  et le premier polyèdre anionique [ $b$  est proportionnel à  $\lambda^2$  ( $\lambda$  est utilisé dans les fonctions d'ondes liantes et anti-liantes)].

Ce paramètre caractérise la covalence de la liaison (M-X) au sein du polyèdre  $(MX)_n$  et la possibilité d'un transfert d'électrons entre les cations  $M^{n+}$  au travers des orbitales anioniques.

Il faut remarquer que  $b$  augmente avec le degré d'oxydation de l'élément M et avec la diminution de sa taille. Il a donc une influence notable sur les deux autres B et  $Dq$  donnés précédemment.

- Le quatrième est le paramètre de répulsion  $U$  qui évalue l'énergie de répulsion induite par le transfert d'un électron d'un ion  $M^{n+}$  vers un autre ion voisin.

- Le cinquième dépend de la nature du réseau contenant l'ion  $M^{n+}$ . Il représente les corrélations entre l'ensemble des polyèdres de coordination au sein de la structure et les recouvrements orbitaux induits, conduisant ainsi à une extension de la liaison chimique.

Les paramètres B et  $Dq$  gouvernent principalement la répartition des électrons dans les orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$ . Ces deux paramètres permettront donc, à partir des caractéristiques du site local de l'ion de transition M de favoriser pour un même ion  $M^{n+}$  ( $d^m$ ) plusieurs configurations électroniques ( $t_{2g}^x e_g^y$  avec  $m = x + y$ ). Pour un site de symétrie octaédrique, les diagrammes de TANABE-SUGANO (1) permettent, en fonction de la valeur de  $Dq/B$ , de

définir pour un ion  $M^{n+}$  le domaine de stabilité d'une configuration  $t_{2g}^x e_g^y$ .

Les paramètres U et b caractérisent plus particulièrement la localisation des électrons.

Il faut également souligner que la stabilisation d'un degré d'oxydation  $M^{n+}$  dépend étroitement des conditions thermodynamiques (pression, température) utilisées lors de l'élaboration du matériau. Le développement des techniques de génération de pression d'oxygène élevées a permis ces vingt dernières années de stabiliser un nombre important de degré d'oxydation inusuels des éléments de transition. La meilleure illustration étant la stabilisation au sein de réseaux oxygénés du cuivre(III) par G. DEMAZEAU et al. dès 1972 ( $LaCuO_3$  et  $La_2Li_{0.50}Cu_{0.50}O_4$ ) (2).

Les conditions thermodynamiques de synthèse ne sont pas toujours suffisantes pour induire un degré d'oxydation particulier. Il est souvent nécessaire d'y adjoindre des facteurs structuraux et de liaisons chimiques caractérisant le site local de l'ion  $M^{n+}$  au sein du réseau choisi comme matrice.

Ainsi sur la base que Fe(V) aurait en coordinence 6 une répartition électronique isotrope des électrons dans les orbitales d ( $t_{2g}^3 e_g^0$ ) et que la liaison (Fe(V)-O) serait probablement très covalente, le réseau perovskite cubique (symétrie locale  $O_h$ ) et un environnement de liaisons faibles (Li-O) a permis de sélectionner comme matrice oxygénée l'oxyde  $La_2LiFeO_6$  pour obtenir Fe(V) en site octaédrique (3).

Récemment une étude de la stabilisation d'une

configuration électronique d'un ion  $M^{n+}$  en fonction d'une part de la valeur du rapport  $Dq/B$  au site de  $M^{n+}$ , et d'autre part de la déformation locale de l'octaèdre ( $MO_6$ ) (élongation ou compression) a permis de préciser les conditions optimales d'une telle distorsion pour induire une configuration particulière (4).

Cette distorsion locale de l'octaèdre ( $MO_6$ ) peut être induite par une anisotropie de répartition des liaisons chimiques entourant le polyèdre ( $MO_6$ ). Dans le cas d'un réseau de type perovskite, du fait de son caractère tridimensionnel, il est difficile d'induire une telle anisotropie. En revanche dans le cas d'une structure à couches telle que celle de type  $K_2NiF_4$ , il est possible de générer une élongation ou une compression du site local ( $MO_6$ ).

Une étude du fer(IV) à spin fort au sein d'un réseau oxygéné de type  $K_2NiF_4$  a permis de montrer le rôle des liaisons concurrentielles entourant ( $FeO_6$ ) tant dans les plans de type perovskite que le long de l'axe c (5,6).

L'objectif de notre travail était d'étudier au sein de réseaux oxygénés de structure dérivée de  $K_2NiF_4$  l'influence des liaisons concurrentielles sur la distorsion locale du site ( $MO_6$ ). Deux types d'ions de transition ont été sélectionnés : le cobalt(III) et le nickel(III).

Dans le premier cas, étant donné qu'au sein d'un réseau oxygéné la valeur de  $Dq/B$  pour Co(III) est voisine de la valeur critique  $(Dq/B)_{crit.}$  permettant de passer de l'état de spin faible ( $^1A_{1g}$ ) à celui de spin fort ( $^5T_{2g}$ ), la transition  $^1A_{1g} \rightarrow ^5T_{2g}$  pouvait être corrélée à divers facteurs (valeur locale de  $Dq/B$ , distorsion du site...).

Dans le second cas, le nickel (III) à spin faible ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) induisant une déformation locale de type JAHN-TELLER, la valeur de la distorsion de l'octaèdre ( $NiO_6$ ) associée à la nature des liaisons chimiques entourant le polyèdre ( $NiO_6$ ) était susceptible de conduire à un effet JAHN-TELLER soit statique, soit dynamique. En outre, selon la taille des ions présents dans le réseau une transition spin faible ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ) pouvait éventuellement être initiée pour le nickel trivalent.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres principaux relatifs l'un à l'élaboration et l'étude d'oxydes de cobalt(III), l'autre à la préparation et la caractérisation d'oxydes du nickel(III).

Chacun de ces chapitres est subdivisé en différentes parties correspondant à une publication traitant d'un problème particulier lié à ce thème de recherche.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Y. TANABE et S. SYGANO, J. Phys. Soc. Jpn., 9, 766 (1954).
- (2) G. DEMAZEAU, C. PARENT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull., 7, 913 (1972).
- (3) G. DEMAZEAU, B. BUFFAT, F. MENIL, L. FOURNES, M. POUCHARD, J.M. DANCE, P. FABRITCHNYI et P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull., 16, 1465 (1981).
- (4) B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 93, 313 (1987).
- (5) G. DEMAZEAU, N. CHEVREAU, L. FOURNES, J.L. SOUBEYROUX, Y. TAKEDA, M. THOMAS et M. POUCHARD, Rev. Chim. Miner., 20, 155 (1983).
- (6) G. DEMAZEAU, L.M. ZHU, L. FOURNES, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, J. Solid State Chem., 72, 31 (1988).

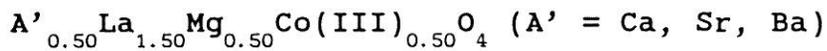
CHAPITRE I

INFLUENCE DES LIAISONS CHIMIQUES ENTOURANT UN OCTAEDRE ( $\text{CoO}_6$ )  
AU SEIN D'UN RESEAU OXYGENE DE TYPE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$   
SUR LA TRANSITION SPIN FAIBLE  $\longrightarrow$  SPIN FORT DU COBALT(III)

CHAPITRE I

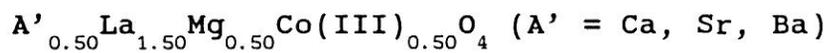
I-1

INFLUENCE DES LIAISONS CONCURRENTIELLES LE LONG DE L'AXE c  
SUR LA DISTORSION LOCALE DE L'OCTAEDRE (CoO<sub>6</sub>) AU SEIN  
D'OXYDES DE STRUCTURE K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> :



---

INFLUENCE OF COMPETING BONDS ALONG THE c-AXIS ON THE LOCAL  
DISTORTION OF THE (CoO<sub>6</sub>) OCTAHEDRON IN KNiF<sub>4</sub>-TYPE OXIDES :

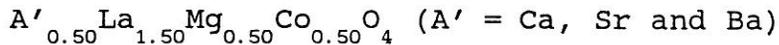


*Solid State Communications*

(Soumis)



INFLUENCE OF COMPETING BONDS ALONG THE c-AXIS ON THE LOCAL  
DISTORTION OF THE (CoO<sub>6</sub>) OCTAHEDRON IN K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-TYPE OXIDES



Song-Ho BYEON, Gérard DEMAZEAU, Léopold FOURNES,

Jean Michel DANCE and Jin-Ho CHOY\*

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

\* Department of Chemistry, College of Natural Sciences  
Seoul National University, Seoul 151-742, KOREA

---

ABSTRACT

The local distortion of the (CoO<sub>6</sub>) octahedron in the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type oxides with the general formula A'<sub>0.50</sub>La<sub>1.50</sub>Mg<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub> (A' = Ca, Sr, Ba) was investigated by E.P.R. and Mössbauer resonance spectroscopies. The increase of the ionicity of the average [(A'<sub>0.25</sub>La<sub>0.75</sub>)-O] bond from A' = Ca to Ba induces an enhancement of the covalency of the competing (Co-O) bond along the c-axis, leading to a decrease of the elongation for such a (CoO<sub>6</sub>) octahedron in the lattice.

## RESUME

Une étude de la distorsion locale de l'octaèdre ( $\text{CoO}_6$ ) au sein d'oxydes de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  et de formule générale  $\text{A}'_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  ( $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) a été menée par spectroscopie R.P.E. et Mössbauer.

L'accroissement de l'ionocité de la liaison moyenne  $[(\text{A}'_{0,25}\text{La}_{0,75})-\text{O}]$  de  $\text{A}' = \text{Ca}$  à  $\text{Ba}$  induit un renforcement de la liaison concurrentielle ( $\text{Co}-\text{O}$ ) le long de l'axe c. Un tel phénomène conduit à une diminution de l'élongation de l'octaèdre ( $\text{CoO}_6$ ) au sein du réseau.

---

### I-1-1/ INTRODUCTION

The stabilization of particular oxidation states or electronic configurations of transition elements depends on different factors :

- the nature of the anionic environment,
- the local structure of the anionic coordination polyhedron,
- the chemical bonds surrounding such a polyhedron.

In a first approximation the nature of the anionic surrounding governs the local crystal-field energy.

The local structure of the anionic polyhedron of a transition element is also related to the nature of chemical environment. A recent study has underlined the influence of a local

$D_{4h}$  distortion (elongation or compression) on the stabilization of particular electronic configurations for a  $d^n$  ion (1,2).

Due to its bidimensional character the  $K_2NiF_4$ -type structure is able to favor such an elongation or a compression of the  $(MO_6)$  octahedron.

In such a lattice the (M-O) bonds are in competition with two types of chemical bonds :

- (M'-O) bonds in the perovskite-type layers,
- [(A',A)-O] bonds along the c-axis (Fig. 1).

For oxides with  $K_2NiF_4$ -type structure, the main factors affecting the  $c_0/a_0$  ratio ( $a_0$  and  $c_0$  correspond to parameters of the tetragonal cell) are :

- the elongation of the octahedral site,
- the size of the nine-coordinated cations.

The last factor can be preponderant when the elongation is of the same order (3).

In previous papers (4,5) the comparative study of cobalt(III) oxides,  $Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  and  $Sr_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$ , has shown the influence of the competing (M'-O) bonds (M' = Mg, Zn) in the xOy-plane on the local structural distortion of the cobalt(III) polyhedron ( $CoO_6$ ).

The objective of this study was to investigate the role of the average competing [(A',A)-O] bond along the c-axis and in particular the nature of A' cation, the (A-O) and (M'-O) bonds surrounding the  $(CoO_6)$  polyhedron in the xOy-plane remaining the same.

For this purpose the  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (A' = Ca, Sr, Ba)

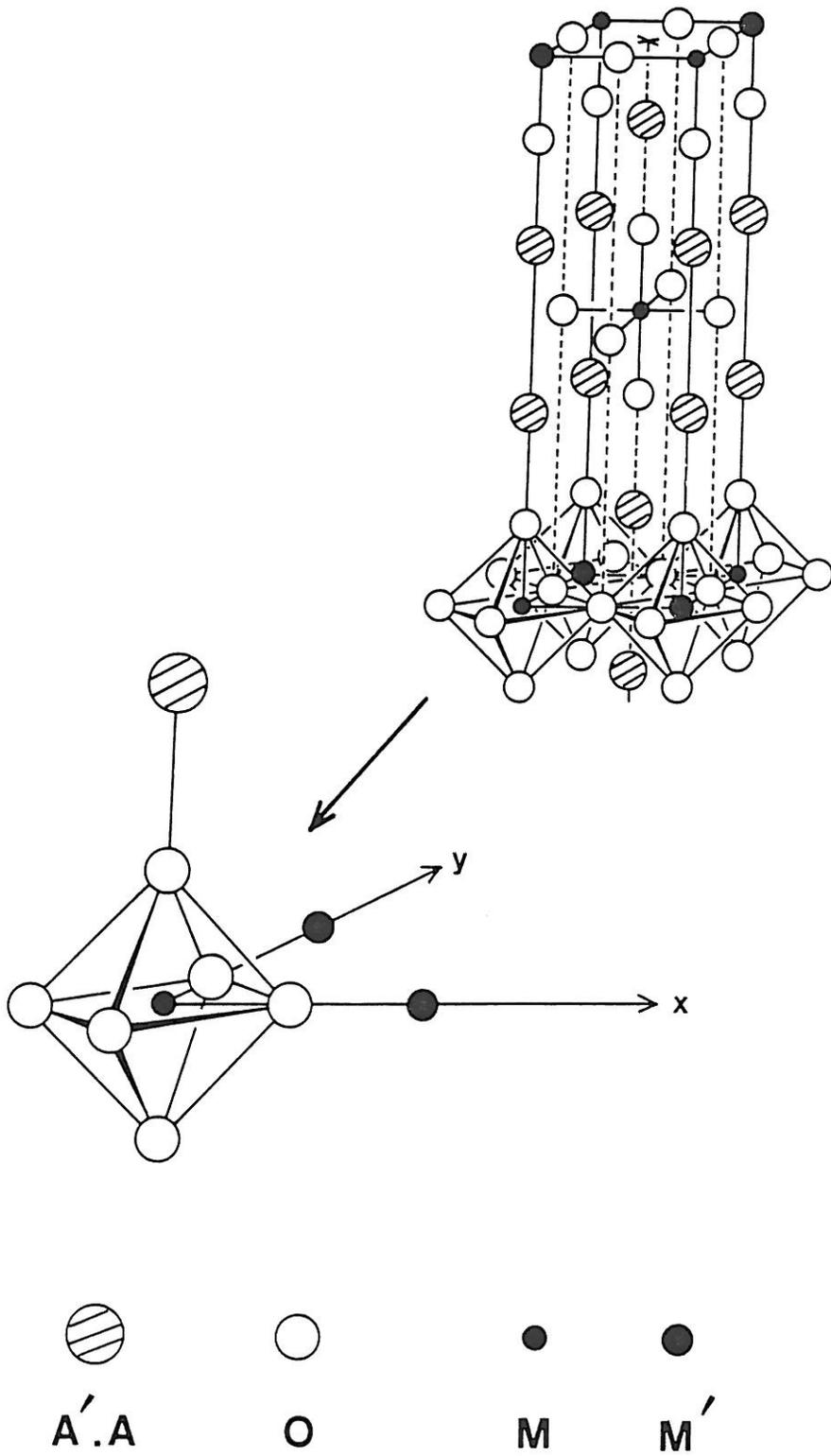
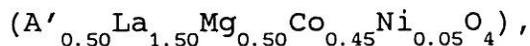


Fig.1. K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure and the chemical environment of the (CoO<sub>6</sub>) octahedron.

phases are the most appropriate (4).

In order to evaluate the local distortion, two types of study have been performed :

- E.P.R. measurement on the nickel-substituted phases



- Mössbauer resonance spectroscopy on the  $^{57}\text{Fe}$ -substituted

phases  $(A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.45}^{57}\text{Fe}_{0.05}O_4)$  with  $A' = \text{Ca}, \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ .

### I-1-2/ PREPARATION OF THE COBALT(III) OXIDES

The stoichiometric mixture of corresponding nitrates and lanthanum acetate were calcined in air at about 600°C. In this step  $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$  was added for the  $^{57}\text{Fe}$ -substituted phases or nickel nitrate for Ni(III)-substituted oxides. In the next step the heat treatment at 950°C under the oxygen flow for 60-72 hours were followed by an oxygen pressure treatment (800°C, 1.5 kbar) for 24 hours in order to stabilize III+ state for cobalt.

A chemical titration has confirmed that the cobalt oxidation state was equal to  $3.00 \pm 0.02$ .

X-ray diffraction patterns of all the final products were indexed on the basis of the tetragonal  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type lattice with unit cell parameters close to those of corresponding non-substituted oxides,  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (Table I).

The existence of extra-lines on GUINIER spectrum led to an indexation with a super-cell  $(a_0\sqrt{2}, c_0)$  in agreement with a 1/1 Mg/Co cationic ordering in the perovskite-type layers (4).

	$a_0$ $\pm 0.005 (\text{\AA})$	$c_0$ $\pm 0.01 (\text{\AA})$	$a_0\sqrt{2}$ $\pm 0.005 (\text{\AA})$	$c_0/a_0$	$V(\text{\AA}^3)$
$\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,825	12,37	5,409	3,23	180,98
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,837	12,54	5,426	3,27	184,62
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,871	12,75	5,474	3,29	191,05
$\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	3,825	12,37	5,409	3,24	181,13
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	3,835	12,56	5,424	3,28	184,72
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	3,873	12,75	5,477	3,29	191,25
$\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	3,823	12,37	5,407	3,24	180,79
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	3,828	12,53	5,428	3,26	184,57
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}^{57}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$	3,870	12,72	5,473	3,29	190,51

Unit cell parameters for  $\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$   
 ( $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oxides with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure

TABLE I

I-1-3/ E.P.R. STUDY

In an oxygen lattice, due to the relatively high  $Dq/B$  value, Ni(III) is mainly in the low-spin state with a electronic configuration  $t_{2g}^6 d_z^1 d_{x^2-y^2}^0$  at low temperature (6). But in some specific conditions (expansion of the local site and (or) decrease of the crystal-field energy through strong competing bonds) Ni(III) can adopt the high-spin state ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ) (7). In both cases Ni(III) is characterized by an E.P.R. signal.

Through E.P.R. measurements the partial replacement of Co(III) by Ni(III) is able to precise the variation of the local distortion of the  $(CoO_6)$  octahedra. Corresponding E.P.R. signal was observed at room and liquid helium temperatures and the patterns are compared with that of  $La_2Li_{0.50}Co_{0.45}Ni_{0.05}O_4$  in figures 2 and 3, respectively.

In order (i) to avoid any modification of the (Co-O) bonds resulting from a spin state transition of Co(III) and (ii) to induce effective stabilization of the low-spin Ni(III), corresponding  $g$  values at only liquid helium temperature were considered (Table II).

The average  $\bar{g}$  values ( $\bar{g} \approx 2.18$ ) are comparable with those observed for six-coordinated low-spin Ni(III) ( $t_{2g}^6 d_z^1$ ) in an oxygen lattice (6,8). Well resolved  $g_{\perp}$  and  $g_{\parallel}$  values ( $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ) characterize a tetragonal distortion (elongation) of the  $(NiO_6)$  octahedra (8).

In a first approximation such a site can be assimilated essentially to square planar complexes (9,10) and  $g_{\perp}$  and  $g_{\parallel}$  values are given by the following expressions :

$$g_{\perp} = 2,0023 + \frac{6k_{\perp}^2 \lambda_0}{\Delta},$$

$$g_{\parallel} = 2,0023,$$

where  $k_{\perp}$  depends closely on the ionicity of the (Co-O) bond, (i.e.

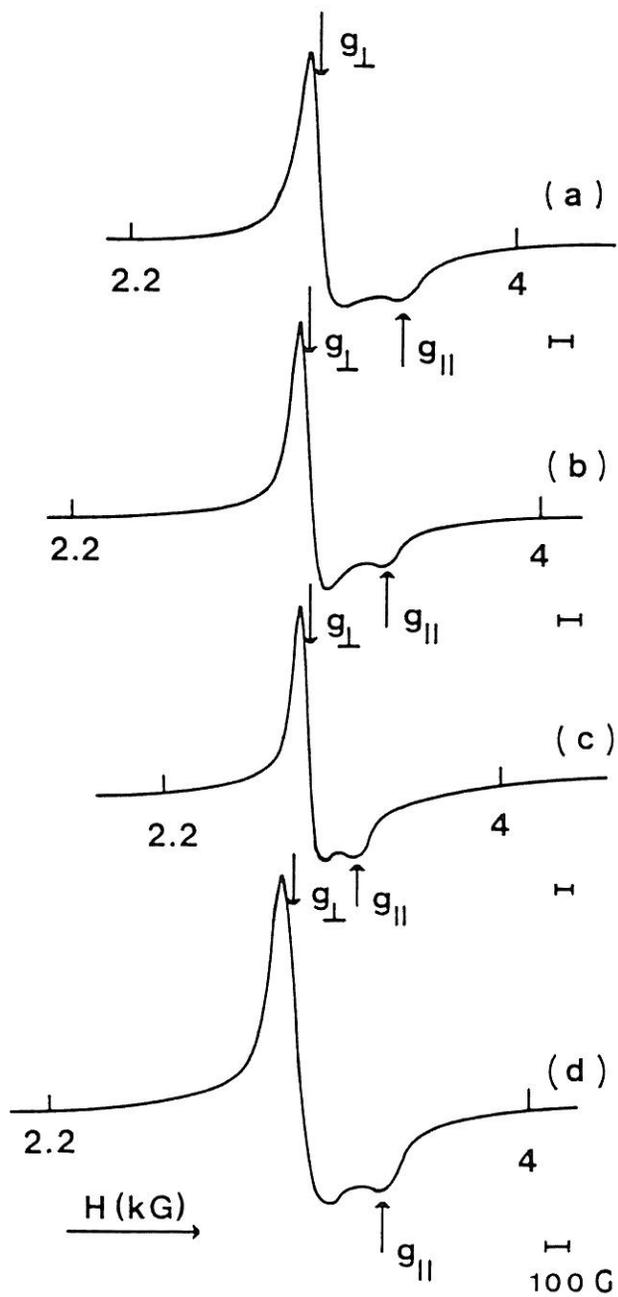


Fig.2. E.P.R. spectra at room temperature for  $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Co}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$  (a) and  $\text{A}'_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Co}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$  with  $\text{A}' = \text{Ca}$  (b),  $\text{Sr}$  (c) and  $\text{Ba}$  (d).

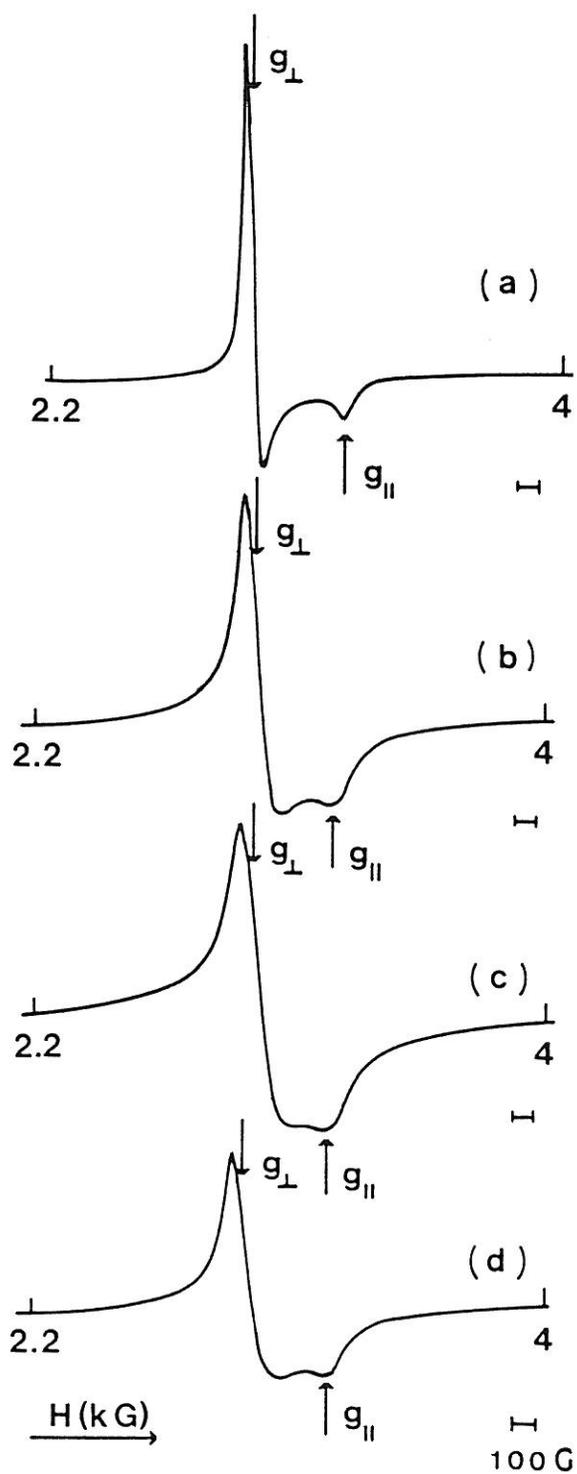


Fig.3. E.P.R. spectra at liquid helium temperature for  $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Co}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$  (a) and  $\text{A}'_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Co}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$  with  $\text{A}' = \text{Ca}$  (b),  $\text{Sr}$  (c) and  $\text{Ba}$  (d).

	T(K)	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\bar{g}$
$\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	300	2,232	2,036	2,168
	4,4	2,224	2,028	2,161
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	300	2,237	2,037	2,172
	4,4	2,227	2,032	2,164
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	300	2,251	2,036	2,181
	4,4	2,242	2,035	2,174
$\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	300	2,249	2,030	2,178
	4,2	2,251	2,015	2,175

Observed g values for  $\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$   
(A' = Ca, Sr and Ba) oxides.

TABLE II

(Ni-O) for Ni-substituted oxides) in the xOy-plane,  $\lambda_0$  is the spin-orbit coupling constant and  $\Delta$  the local crystal-field energy. Apparently, the decrease of the  $\Delta$  term leads to the larger  $g_{\perp}$  value.

If we suppose the same  $\lambda_0$  and  $k_{\perp}$  values for  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) because of the same equatorial environment, the enhancement of  $g_{\perp}$  value from  $A' = Ca$  to Ba (Table II) may indicate a weakening of the local crystal-field strength. This is consistent with the increase of the observed unit cell volume from  $A' = Ca$  to Ba oxides.

On the other hand,  $g_{\parallel}$  values are considerably different from the theoretical one (2.0023). The  $g_{\parallel}$  value approximated using a third order perturbation is given by the following equation (11) :

$$g_{\parallel} = 2,0023 + 2(\lambda_0/\delta)^2,$$

where  $\lambda_0$  is the spin-orbit coupling constant and  $\delta$  the energy gap between  ${}^2A_{1g}$  ( ${}^2E_g$ ) ground and  ${}^4A_{2g}$  and  ${}^4E_g$  excited levels of the  ${}^4T_{1g}$  quartet (Fig. 4).

The energy gain in  $Dq/B$  units brought about by a local distortion of the  $(MO_6)$  octahedron evaluated by the  $\theta$  parameter ( $\theta = d_{M-O(z)}/d_{M-O(xOy)}$ ) can be defined as :

$$\eta(\theta) = \frac{E/B(\theta) - E/B(1)}{Dq/B} \quad (1).$$

$E/B(\theta)$  represents the relative energy of each term :

$$E/B(\theta) \cong 22-3 \frac{Dq}{B} \frac{20,28\theta^5 - 2,28}{2\theta^5 + 1} \quad \text{for } {}^2A_{1g},$$

and

$$E/B(\theta) \cong -3 \frac{Dq}{B} \frac{10,28\theta^5 - 2,28}{2\theta^5 + 1} \quad \text{for } {}^4A_{2g} \quad (1).$$

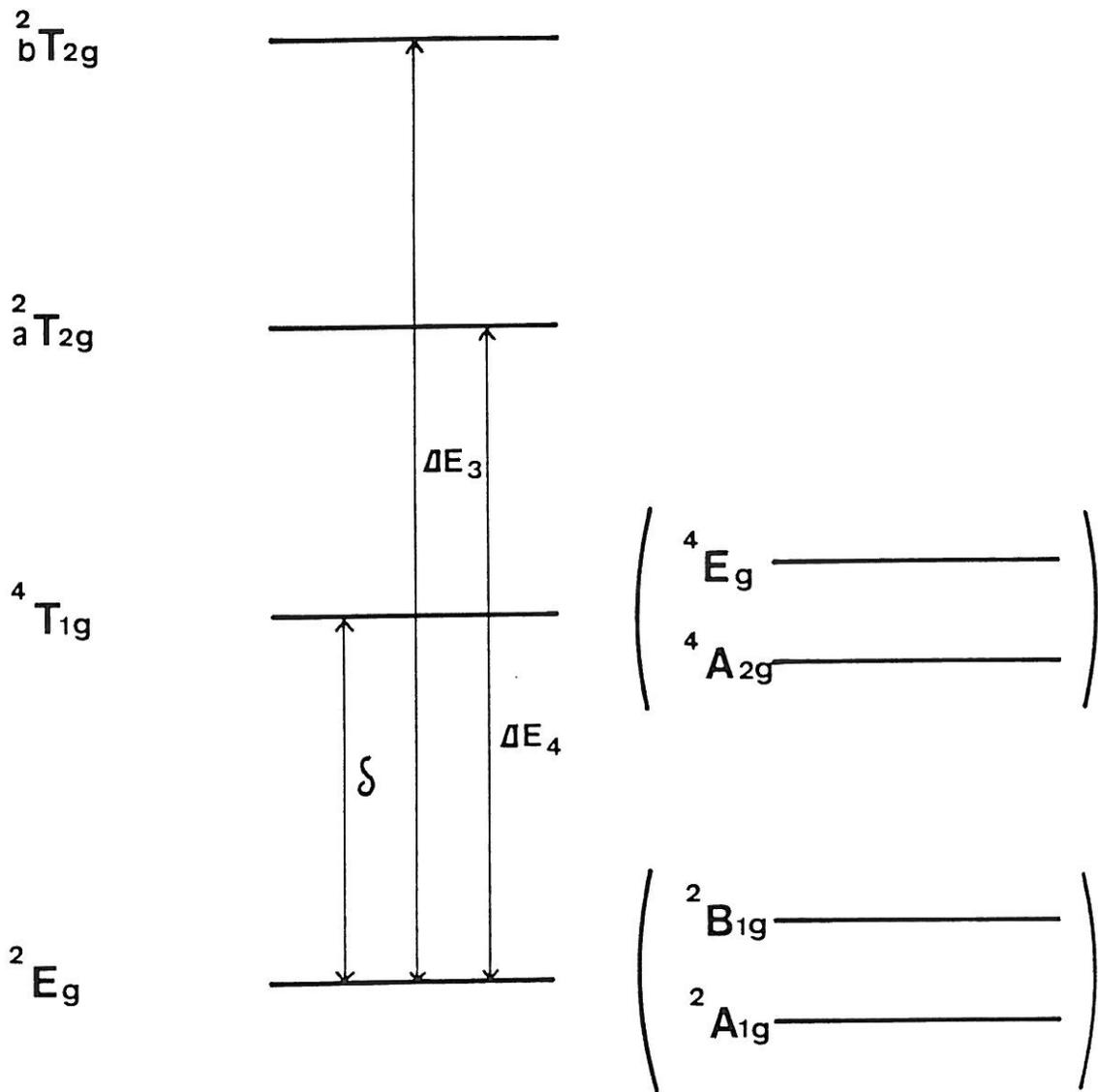


Fig.4. Energy level diagram for  $t_{2g}^6 e_g^1$  electronic configuration in a field of axial symmetry.

The stabilizing effect of a  $D_{4h}$  elongation on ground terms for a  $d^7$  configuration, therefore, can be drawn as in figure 5. This figure indicates that  ${}^2A_{1g}$  term corresponding to the low-spin state is more stabilized than  ${}^4A_{2g}$  high-spin configuration with an elongation of the local  $(MO_6)$  octahedron. The corresponding crystal-field stabilization energies are  $-(\delta_1/2)Dq$  and  $-(2\delta_2/3)Dq$ , respectively (Fig. 6). Assuming that  $\delta_1/2 > 2\delta_2/3$ , the  ${}^2A_{1g}$  term will be more stabilized compared with  ${}^4A_{2g}$  as the octahedron is more elongated. Consequently the increase of  $g_{\parallel}$  values from  $A' = Ca$  to Sr and Ba suggests a decrease of the elongation of the  $(NiO_6)$  site (i.e.  $(CoO_6)$  host octahedron). Such an evolution of  $g_{\parallel}$  value agrees very well with the previous IR absorption study (3).

Comparing  $La_2Li_{0.50}Co_{0.50}O_4$  and  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) oxides, the replacement of Li by Mg ions as neighbour cations in the perovskite-type layers leads to a lower covalency for the competing equatorial (Co-O) bonds. Such an effect induces a diminution of the local elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron. This would account for the smaller  $g_{\parallel}$  value observed for  $La_2Li_{0.50}Co_{0.45}Ni_{0.05}O_4$  ( $g_{\parallel} = 2.015$ ) compared with that of  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.45}Ni_{0.05}O_4$  ( $g_{\parallel} = 2.032$  for  $A' = Sr$ ).

#### I-1-4/ MÖSSBAUER RESONANCE STUDY

The Mössbauer resonance spectra of  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.45}Fe_{0.05}O_4$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) at 300K are given in figure 7. Each spectrum can be separated into two components characterizing (i) the high-spin Fe(III) and (ii) the high-spin Fe(IV), respectively.

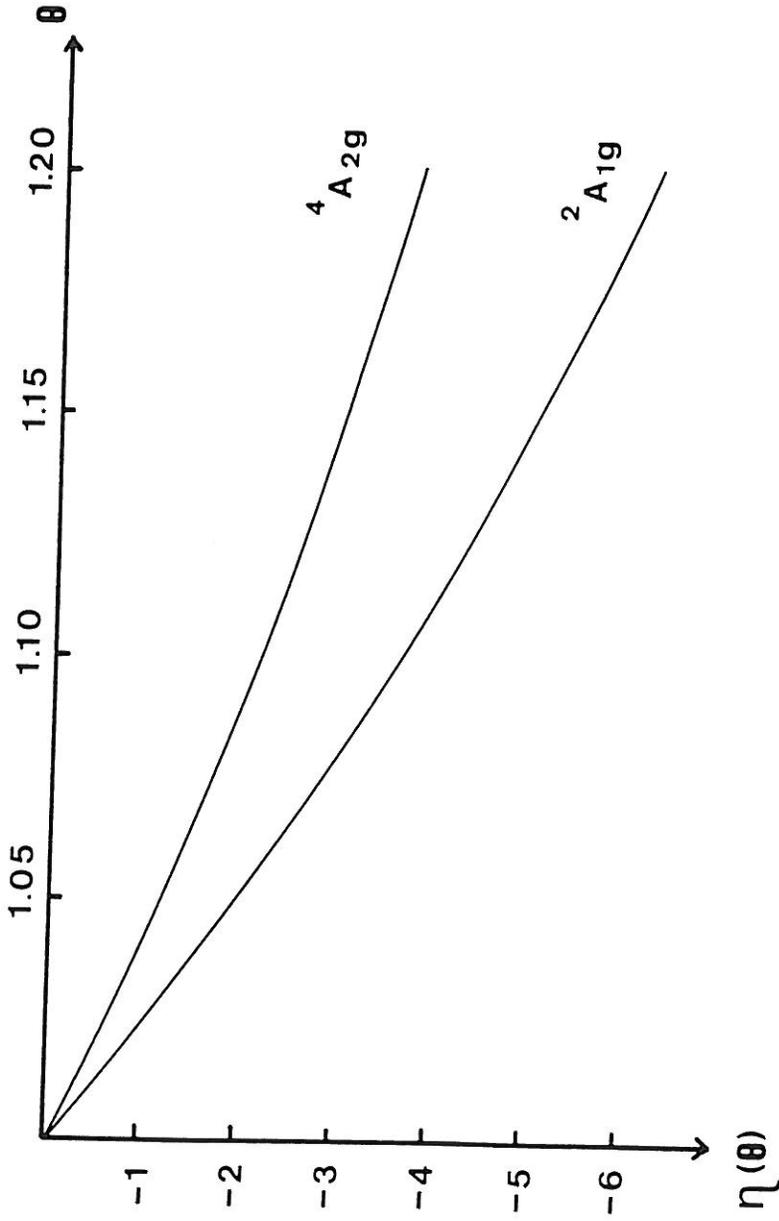


Fig.5. Stabilizing energy of  ${}^4A_{2g}$  and  ${}^2A_{1g}$  term of  $d^7$  ion vs.  $\theta$  in  $Dq/B$  units (1).

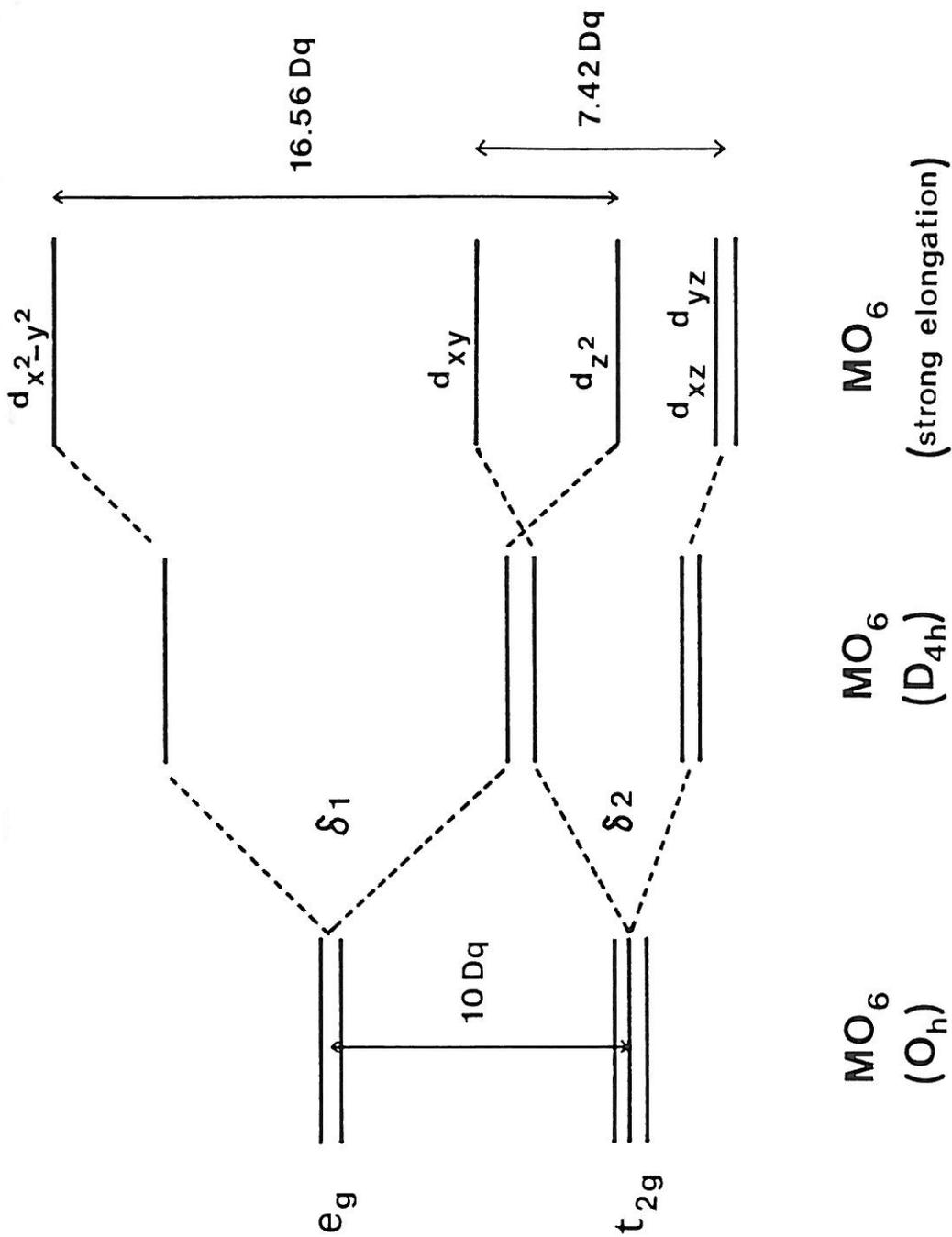


Fig.6. Variation of the stabilization energy in the function of a tetragonal elongation of the ( $MO_6$ ) octahedron.

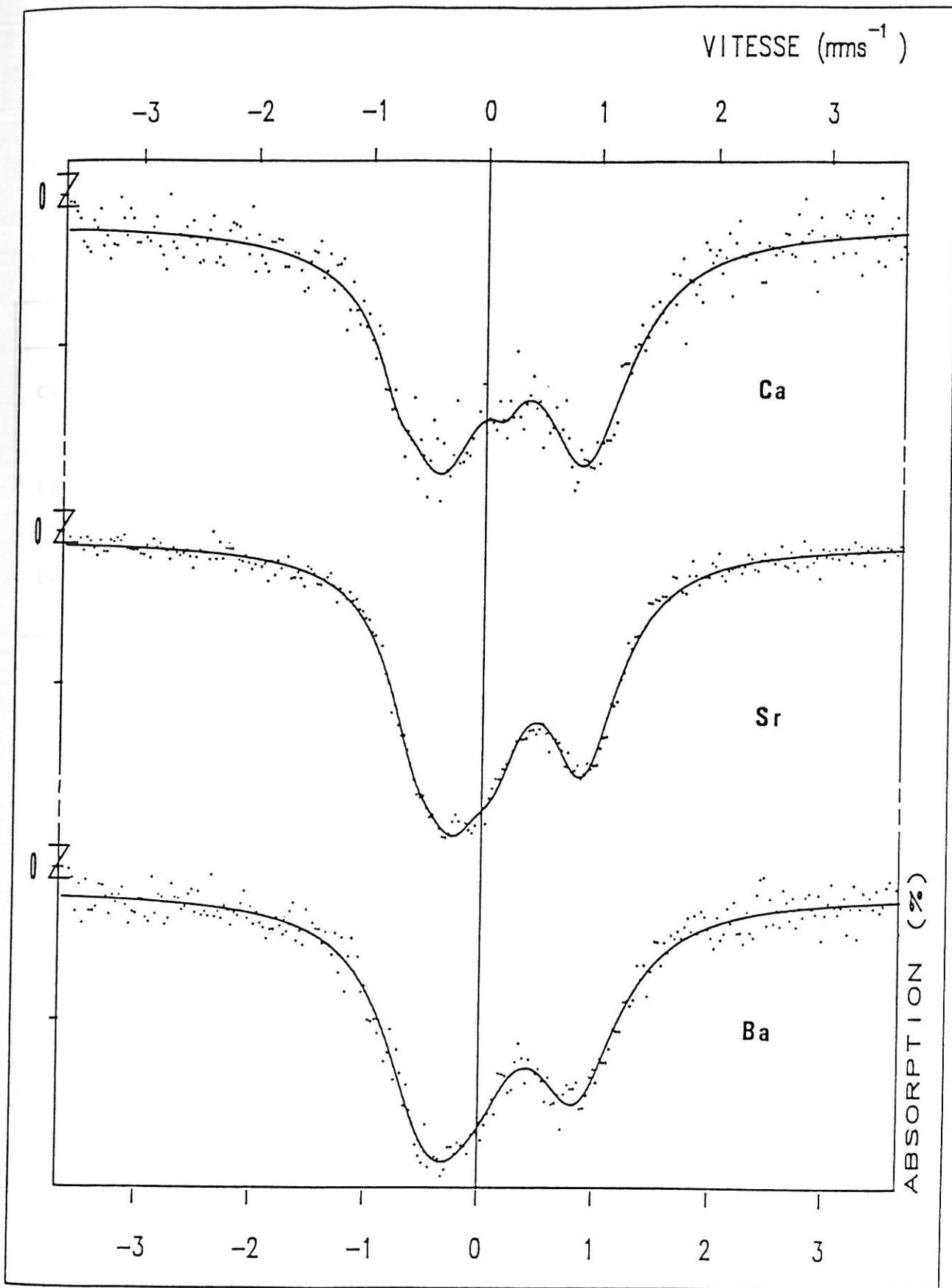


Fig.7. Mössbauer spectra at 300K for  $^{57}\text{Fe}$ -substituted cobalt(III) oxides :  $\text{A}'_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Co}_{0,45}^{57}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_4$  ( $\text{A}'=\text{Ca},\text{Sr},\text{Ba}$ )

	$\delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\bar{\Delta}$ (mm.s <sup>-1</sup> )	%	
Ca <sub>0.50</sub> La <sub>1.50</sub> Mg <sub>0.50</sub> Co <sub>0.45</sub> <sup>57</sup> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	{ Fe(III)	0,32(2)	1,15(4)	81(2)
	{ Fe(IV)	-0,20(2)	0,98(4)	19(2)
Sr <sub>0.50</sub> La <sub>1.50</sub> Mg <sub>0.50</sub> Co <sub>0.45</sub> <sup>57</sup> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	{ Fe(III)	0,33(1)	1,04(2)	75(1)
	{ Fe(IV)	-0,18(2)	0,66(4)	25(1)
Ba <sub>0.50</sub> La <sub>1.50</sub> Mg <sub>0.50</sub> Co <sub>0.45</sub> <sup>57</sup> Fe <sub>0.05</sub> O <sub>4</sub>	{ Fe(III)	0,34(2)	1,08(4)	72(2)
	{ Fe(IV)	-0,18(2)	0,59(4)	28(2)

Mössbauer resonance spectroscopic data

for A' <sub>0.50</sub>La<sub>1.50</sub>Mg<sub>0.50</sub>Co<sub>0.45</sub><sup>57</sup>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>4</sub> (A' = Ca, Sr, Ba)

TABLE III

Table III gives the Mössbauer resonance parameters : the isomer shift  $\delta$  and the average quadrupole splitting  $\bar{\Delta}$  for corresponding oxides.

For Fe(IV) the average quadrupole splitting value decreases from the calcium oxide ( $\bar{\Delta} = 0,98 \text{ mms}^{-1}$ ) to the barium one ( $\bar{\Delta} = 0,59 \text{ mms}^{-1}$ ). Such an evolution would result from a smaller local elongation. This result is in agreement with the IR (2) and E.P.R. (this work) studies.

If the high-spin Fe(III) is characterized by an isotropic electronic configuration ( $t_{2g}^3 e_g^2$ ), on the contrary the high-spin configuration for Fe(IV) with a strong anisotropy ( $t_{2g}^3 d_z^1$ ) can be induced by the strong local distortion of the host ( $\text{CoO}_6$ ) site (2). The increase of the percentage of the high-spin Fe(IV) from  $\text{Ca}_{0.50} \text{La}_{1.50} \text{Mg}_{0.50} \text{Co}_{0.50} \text{O}_4$  to  $\text{Ba}_{0.50} \text{La}_{1.50} \text{Mg}_{0.50} \text{Co}_{0.50} \text{O}_4$  seems in contradiction to the evolution of the local structural distortion. Such a phenomenon underlines that the local crystal-field energy at the ( $\text{CoO}_6$ ) site correlated with the covalency of competing bond along the c-axis is the predominant factor for stabilizing the high-spin Fe(IV).

#### I-1-5/CONCLUSION

In a  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type lattice  $(\text{A}',\text{A})_2\text{M}'_{0.50}\text{M}_{0.50}\text{O}_4$  the local structural distortion of the ( $\text{MO}_6$ ) octahedron can be related to the nature of two types of competing bond : one in the xOy-plane ( $\text{M}'\text{-O}$ ) and the other along the c-axis [ $(\text{A}',\text{A})\text{-O}$ ].

Using a  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type oxygen lattice of cobalt(III) with the same ( $\text{M}'\text{-O}$ ) competing bond in the perovskite layer ( $\text{M}' = \text{Mg}$ ) and the same ( $\text{A-O}$ ) bond ( $\text{A} = \text{La}$ ) along the c-axis,  $\text{A}'_{0.50} \text{La}_{1.50} \text{Mg}_{0.50}$

$\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  ( $A' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) phases have been prepared. The influence of the average competing bond along the c-axis on the local distortion of the  $(\text{CoO}_6)$  octahedron has been studied as a function of the  $A'$  cation through E.P.R. and Mössbauer resonance spectroscopies using Ni(III) and  $^{57}\text{Fe}$ -substituted cobalt(III) phases, respectively. In such a case, due to the bonding competition, the local elongation of the  $(\text{CoO}_6)$  octahedron is enhanced when the covalency of the average  $[(A'_{0.25}\text{La}_{0.75})-\text{O}]$  bond increases from  $A' = \text{Ba}$  to  $\text{Ca}$ .

40

(4)

al

(5)

P.

(6)

HA

(7)

DC

(8)

HA

(9)

Cl

(1)

1

(

6

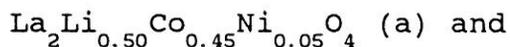
REFERENCES

- (1) B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, Proc. Indian Acad. Sci (Chem. Sci.), 93, 313 (1984).
- (2) G. DEMAZEAU, B. BUFFAT, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, J. Solid State Chem., 54, 389 (1984).
- (3) J.H. CHOY, G. DEMAZEAU and S.H. BYEON, J. Solid State Chem., 80, 40 (1989).
- (4) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, L.M. ZHU and P. HAGENMULLER, Z. anorg. allg. Chem., 555, 64 (1989).
- (5) G. DEMAZEAU, S.H. BYEON, J.M. DANCE, J.H. CHOY, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., (in press).
- (6) G. DEMAZEAU, J.L. MARTY, M. POUCHARD, T. ROJO, J.M. DANCE and P. HAGENMULLER, Mat. Res. Bull., 16, 47 (1981).
- (7) G. DEMAZEAU, J.L. MARTY, B. BUFFAT, J.M. DANCE, M. POUCHARD, P. DORDOR and B. CHEVALIER, Mat. Res. Bull., 17, 37 (1982).
- (8) P. GANGULY, K. SREEDHAR, A.R. RAJU, G. DEMAZEAU and P. HAGENMULLER, J. Phys. C., Condensed Matter, 1, 213 (1989).
- (9) A.H. MAKI, N. EDELSTEIN, A. DAVIDSON and R.H. HOLM, J. Ame. Chem. Soc., 86, 4580 (1964).
- (10) A.G. LAPPIN, C.K. MURRAY and D.W. MARGENUM, Inorg. Chem., 17, 1630 (1978).
- (11) R. LACROIX, U. HOECHLT and K.A. MULLER, Helv. Phys. Acta, 37, 627 (1964).

FIGURE CAPTIONS

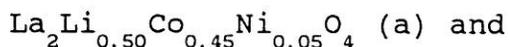
Figure 1.  $K_2NiF_4$ -type structure and the chemical environment of the  $(CoO_6)$  octahedron.

Figure 2. E.P.R. spectra at room temperature for



$A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.45}Ni_{0.05}O_4$  with  $A' = Ca$  (b), Sr (c)  
and Ba (d).

Figure 3. E.P.R. spectra at liquid helium temperature for



$A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.45}Ni_{0.05}O_4$  with  $A' = Ca$  (b), Sr (c)  
and Ba (d).

Figure 4. Energy levels diagram for  $t_{2g}^6 e_g^1$  electronic configuration in a field of axial symmetry.

Figure 5. Stabilizing energy of  ${}^4A_{2g}$  and  ${}^2A_{1g}$  term of  $d^7$  ion vs.  $\theta$  in  $Dq/B$  units (1).

Figure 6. Variation of the stabilization energy in the function of a tetragonal elongation of the  $(MO_6)$  octahedron.

Figure 7. Mössbauer spectra at 300K for  ${}^{57}Fe$ -substituted cobalt(III) oxides :  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.45}{}^{57}Fe_{0.05}O_4$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ).

CHAPITRE I

I-2

ETUDES D'ABSORPTION INFRA-ROUGE  
DES OXYDES  $A'_3\text{LaMgCoO}_8$  ( $A' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ )

---

INFRARED ABSORPTION INVESTIGATIONS  
OF THE  $A'_3\text{LaMgCoO}_8$  ( $A' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) OXIDES

*Journal of Solid State Chemistry*

80, 40-44, 1989

## Infrared Absorption Investigations of the $A'La_3MgCoO_8$ ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) Oxides

JIN-HO CHOY

*Department of Chemistry, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

AND GERARD DEMAZEAU AND SONG-HO BYEON

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

Received October 27, 1988; in revised form January 30, 1989

An infrared absorption investigation of the  $A'La_3MgCoO_8$  samples ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) with  $K_2NiF_4$ -type structure has allowed the authors to evaluate the local distortion of the  $(CoO_6)$  octahedron. In this set of materials of composition similar to that of the perovskite layers the local distortion can be explained by chemical bonding competition along the  $c$ -axis. © 1989 Academic Press, Inc.

### Introduction

The  $A'La_3MgCoO_8$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) samples have been prepared using high oxygen pressures. The oxygen stoichiometry was determined indirectly by iodometric titration for cobalt ions, which was confirmed to be trivalent for all of the samples. It is assumed that the stoichiometry of cations is not changed during the sample preparation at high temperature (1, 2).

Powder X-ray diffraction patterns indicate that the structures have the  $K_2NiF_4$ -type unit cell ( $a_0, c_0$ ). The presence of some weak superlattice lines show the existence of an enlarged unit cell ( $a = a_0\sqrt{2}, c = c_0$ ) (Table I) resulting from a long-range Mg-Co ordering within the perovskite-type layers.

In the  $K_2NiF_4$  lattice the  $c_0/a_0$  ratio is in first approximation dependent on two factors: (i) the size effect of the nine-coordi-

nated cations along the  $c$ -axis ( $A', La$ ), and (ii) the structural distortion of the  $MO_6$  octahedra in the perovskite layers.

If we compare the  $SrLa_3MgCoO_8$  and  $La_4LiCoO_8$  oxides where  $Sr^{2+}$  and  $La^{3+}$  have close sizes ( $d_{Sr-O} = 2.688 \text{ \AA}$  and  $d_{La-O} = 2.584 \text{ \AA}$  with  $Sr^{2+}$  and  $La^{3+}$  in coordination 9) (3), the increase of the  $c_0/a_0$  ratio (3.27 to 3.33) (Table I) could be attributed to an enhancement of the structural elongation of the  $CoO_6$  octahedra. Such a phenomenon should result from the decrease of the covalency of the competing  $M'-O$  bond from Mg-O to Li-O (Fig. 1) (4). In the  $A'La_3MgCoO_8$  series ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) the competing Mg-O bond is always present, so that the  $c_0/a_0$  ratio depends on the steric or size effect ( $d_{Ca-O} = 2.547 \text{ \AA}$ ,  $d_{Sr-O} = 2.668 \text{ \AA}$ ,  $d_{Ba-O} = 2.818 \text{ \AA}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  being all in coordination 9) (3).

Competition between the  $A'-O$  and  $Co-O$  bonds along the  $c$ -axis could lead to a varia-

IR ABSORPTION OF  $A'La_3MgCoO_8$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ )

TABLE I

CRYSTALLOGRAPHIC PARAMETERS FOR SOME Co(III) OXIDES WITH THE  $K_2NiF_4$ -TYPE STRUCTURE

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$a = a_0\sqrt{2}$ (Å)	$c_0/a_0$
$CaLa_3MgCoO_8$	3.825	12.37	5.409	3.23
$SrLa_3MgCoO_8$	3.837	12.54	5.426	3.27
$BaLa_3MgCoO_8$	3.871	12.75	5.474	3.29
$SrLaCoO_4$	3.80	12.51		3.33
$La_4LiCoO_8$	3.783	12.61	5.350	3.33

tion of the  $(CoO_6)$  elongation (Fig. 1) (4). For the same  $A'La_3MgCoO_8$  set ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) the elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron depends actually on two factors: steric effect and chemical bonding along the  $c$ -axis. The aim of the present IR absorption study is to evaluate such a local distortion.

Infrared Absorption Investigation

The IR spectra for the polycrystalline samples  $A'La_3MgCoO_8$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) in CsBr pellets were obtained at 25°C as given in Fig. 2.

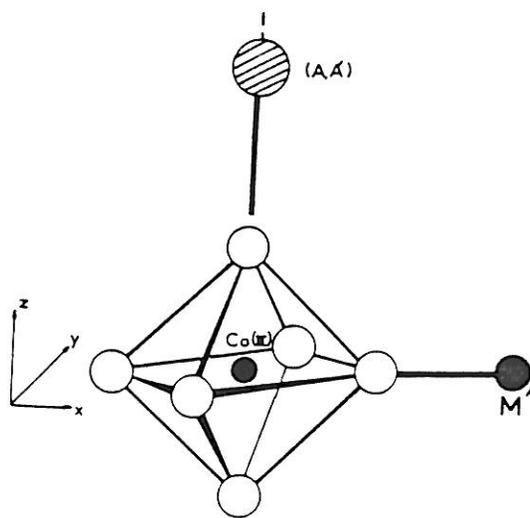


FIG. 1. Chemical bonding competition in the  $xOy$  plane and along the  $Oz$  axis in the  $K_2NiF_4$ -type structure.

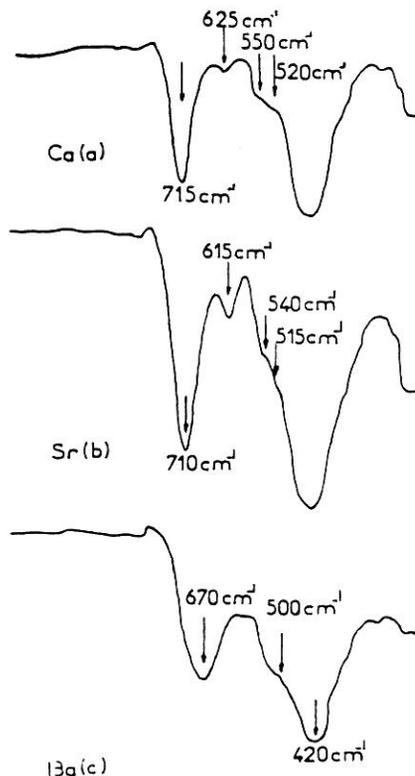


FIG. 2. IR spectra for the series  $A'La_3MgCoO_8$  [ $A' = Ca$  (a),  $Sr$  (b),  $Ba$  (c)].

In ordered perovskites of the type  $A_2BB'O_6$ , the shift of oxygen ions toward the more highly charged  $B$  cation was observed (5-9). Blasse *et al.* reported that such a highly charged  $BO_6$  octahedron acts as an independent group (10, 11). Similarly, with perfectly symmetrical surroundings in the  $xy$ -plane (Fig. 1), the oxygen ions are expected to be shifted toward the  $Co^{3+}$  ion because of its high charge. Although an exact IR analysis for  $A'La_3MgCoO_8$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) oxides should be carried out in terms of the full crystal group (12), we assume that the binding forces in the  $CoO_6$  octahedron are large compared to the  $MgO_6$  octahedron, and the  $CoO_6$  octahedron is decoupled from the remainder of the lattice. In this case the internal ( $CoO_6$ ) and external modes should be sufficiently separated.

Group theoretical considerations for the

## CHOY, DEMAZEAU, AND BYEON

elongated and the undistorted ( $MO_6$ ) octahedron, with respectively  $D_{4h}$  and  $O_h$  symmetry, lead to 15 normal vibration modes in the  $D_{4h}$  symmetry,

$$\Gamma D_{4h} = 2A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g + 2A_{2u} + B_{2u} + 3E_u,$$

and also 15 in  $O_h$  symmetry,

$$\Gamma O_h = A_{1g} + E_g + 2T_{1u} + T_{2g} + T_{2u}.$$

From these representations we can deduce the list of normal modes grouped according to the IR and Raman activities of the fundamental vibrations (Table II). Therefore, we may expect either five bands or two bands in the IR absorption spectra of the ( $CoO_6$ ) octahedra for the respective  $D_{4h}$  and  $O_h$  symmetry. Lowering of the local symmetry will increase the number of infrared active modes, and IR spectroscopy can evaluate thus the evolution of the local ( $MO_6$ ) distortion.

In the IR spectra of the  $A'La_3MgCoO_8$  phases ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ), the band located in the region  $670-715\text{ cm}^{-1}$  is at too high a frequency to represent a contribution from the Co-O bonds (internal modes). It can be attributed to the  $A'-O$  bonds along the  $c$ -axis. As expected there are relatively large shifts of this band toward lower wavenumbers as the  $A'$  cation (Ca, Sr, Ba) gets heavier. This indicates a decreasing bond strength of  $A'-O$  from Ca to Ba, which induces a strengthening of the competing axial Co-O bond.

The Co-O asymmetric vibration band splits into a doublet with  $\bar{\nu} = 620$  and  $540\text{ cm}^{-1}$  in  $CaLa_3MgCoO_8$  and  $SrLa_3MgCoO_8$ . Such a splitting suggests a  $D_{4h}$  symmetry of each isolated ( $CoO_6$ ) octahedron. In comparison for  $BaLa_3MgCoO_8$ , it is limited to a single strong shoulder ( $\bar{\nu} = 500\text{ cm}^{-1}$ ). One may deduce that the ( $CoO_6$ ) octahedron is much closer to a pure  $O_h$  symmetry as the  $A'$  cation becomes more basic from Ca to Ba. It had been confirmed that the shoulders below  $400\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the other

TABLE II  
INFRARED AND RAMAN ACTIVITIES OF THE  
FUNDAMENTAL VIBRATIONS

Symmetry	Infrared active	Raman active	Inactive
$D_{4h}$	$2A_{2u}, 3E_u$	$2A_{1g}, B_{1g}, B_{2g}, E_g$	$B_{2u}$
$O_h$	$2T_{1u}$	$A_{1g}, E_g, T_{2g}$	$T_{2u}$

external modes ( $10$ ), which can be assigned if normal mode analyses of full crystal groups are performed. But those modes are believed not to alter our conclusion significantly.

Even though the  $c_0/a_0$  ratio, which is determined by X-ray diffraction analysis, is increased by substitution of Ba (3.29) for Ca (3.23), which implies the strong tendency of tetragonal elongation in  $CoO_6$  octahedron, such a tendency seems to be strongly compensated by the contraction in the axial Co-O bond due to the gradual increase of basicity from Ca to Ba (increase in covalent bonding character of Co-O bond). In fact, the IR investigation points out a decrease of the local ( $CoO_6$ ) elongation when the  $A'$  cation becomes larger. Such a phenomenon results from competition along the  $c$ -axis between weakening  $A'-O$  and strengthening Co-O bonds. The X-ray diffraction study indicates, however, that the steric effect of the alkali earth cation is the prevailing factor for the  $c_0/a_0$  variation and *low-spin Co(III)  $\rightarrow$  high-spin Co(III) transition*.

The transition from a low-spin ( $^1A_{1g}$ ) to a high-spin ( $^3T_{2g}$ ) ground state of Co(III) had been studied in perovskite oxides such as  $TCoO_3$  (13) ( $T = \text{rare earth}$ ) or  $K_2NiF_4$ -type oxides such as  $SrLaCoO_4$  (14) and  $La_4LiCoO_8$  (15).

For  $O_h$  symmetry the energy of the cubic field term vs  $q/B$  can be given in a Tanabe-Sugano diagram (16).

For a strong  $D_{4h}$  elongation a splitting of the high-energy  $^3T_{2g}$  term can be achieved (Fig. 3). The  $^3B_{2g}$  term has an energy close

IR ABSORPTION OF  $A'La_3MgCoO_8$  ( $A' = Ca, Sr, Ba$ )

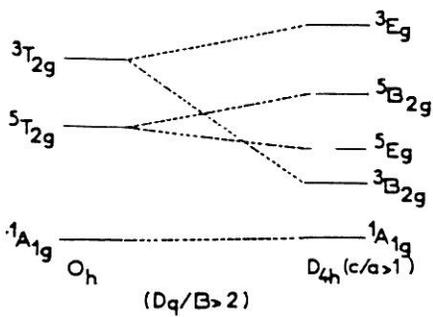


FIG. 3. Evolution of the relative stabilities of the spectroscopic terms vs structural elongation for a  $d^6$  configuration in octahedral surroundings.

to that of the  $^1A_{1g}$  term. If the local elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron is small such an intermediate electronic configuration should have a higher energy (15).

The magnetic susceptibility measured with a Faraday balance between 4.2 and 800 K is given for each  $A'La_3MgCoO_8$  phase

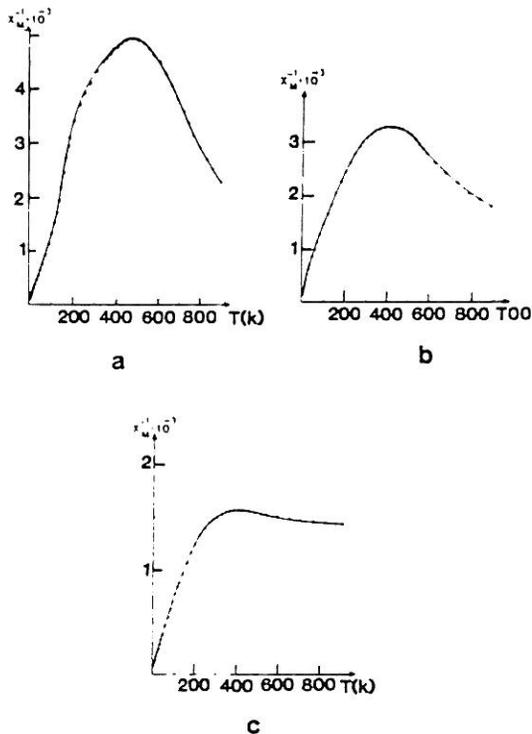


FIG. 4. Reciprocal molar susceptibility vs temperature for the series  $A'La_3MgCoO_8$  [ $A' = Ca$  (a),  $Sr$  (b),  $Ba$  (c)].

(Fig. 4). The maximum of  $\chi_M^{-1}$  observed at about 475 K(Ca), 400 K(Sr) and 380 K(Ba) is the result of an electronic transition of Co(III) from the diamagnetic  $^1A_{1g}$  ground term to the paramagnetic  $^3B_{2g}$  ( $^3T_{2g}$ ) and/or  $^5E_g$  ( $^5T_{2g}$ ) terms.

From the magnetic data a recent spin-transition study of the  $SrLa_3MgCoO_8$  phase based on the model proposed by Schlichter and Drickamer (17) confirmed the existence of the  $^1A_{1g} \rightarrow ^5T_{2g}$  transition (1).

Because of the size difference between the low-spin and high-spin Co(III) species ( $r_{Co(III)LS} = 0.50 \text{ \AA}$  (13) and  $r_{Co(III)HS} = 0.63 \text{ \AA}$  (18)), the  $^1A_{1g} \rightarrow ^5T_{2g}$  transition depends on (i) the steric effect and (ii) the value of the local crystal field for cobalt. Due to increasing basicity from Ca to Ba, this local crystal field should decrease slightly.

The evolution of the spin-transition temperature from  $CaLa_3MgCoO_8$  (475 K) to  $BaLa_3MgCoO_8$  (380 K) implies that the lattice dilation associated with the A cation expansion is predominant on the expected Co-O bond effect in initiating the LS  $\rightarrow$  HS transition.

On the contrary the smaller elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron has the opposite influence, as it should make the Jahn-Teller effect which is associated with the LS  $\rightarrow$  HS transition more difficult. We may conclude that the  $A'$  size effect is largely prevailing on the influence of the higher symmetry observed for the  $(CoO_6)$  octahedron as the  $A'$  cation is enlarged.

Conclusion

An infrared spectroscopic study of the  $A'La_3MgCoO_8$  oxides ( $A' = Ca, Sr, Ba$ ) with the  $K_2NiF_4$ -type structure has led to an evaluation of the local influence of the size of the  $A'$  cation. This evaluation and the strengthening of the Co-O bond along the c-axis are discussed as factors accounting for the variation of the  $c_0/a_0$  ratio and for the temperature of the LS  $\rightarrow$  HS transition.

CHOY, DEMAZEAU, AND BYEON

The first one is in both cases the leading factor.

**Acknowledgment**

The authors thank Professor Paul Hagenmuller for valuable participation in the discussions.

**References**

1. G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, LI-MING ZHU, AND P. HAGENMULLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **555**, 64 (1987).
2. LI-MING ZHU, Thesis, Bordeaux (1987).
3. P. POIX, *J. Solid State Chem.* **31**, 95 (1980).
4. LI-MING ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, AND P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, in press.
5. E. G. STEWARD AND H. P. ROOKSBY, *Acta Crystallogr.* **4**, 503 (1951).
6. D. E. COX, G. SHIRANE, AND B. C. FRAZER, *J. Appl. Phys.* **38**, 1459 (1967).
7. C. P. KHATTAK, D. E. COX, AND F. F. Y. WANG, in "Proceedings, AIP Conference, No. 10," p. 674 (1973).
8. C. P. KHATTAK, D. E. COX, AND F. F. Y. WANG, *J. Solid State Chem.* **13**, 77 (1976).
9. C. P. KHATTAK, D. E. COX, AND F. F. Y. WANG, *J. Solid State Chem.* **17**, 323 (1976).
10. G. BLASSE AND A. F. CORSMIT, *J. Solid State Chem.* **6**, 513 (1973).
11. A. F. CORSMIT, H. E. HOEFDRAAD, AND G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 3401 (1972).
12. T. SHIMANOUCI, M. TSUBOI, AND T. MIYAZAWA, *J. Chem. Phys.* **35**, 1597 (1961).
13. G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, AND P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **9**, 202 (1974).
14. G. DEMAZEAU, PH. COURBIN, G. LE FLEM, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, J. L. SOUBEYROUX, I. G. MAIN, AND C. A. ROBINS, *Nouv. J. Chim.* **3**(3), 171 (1979).
15. G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, M. THOMAS, J. F. COLOMBET, J. C. GRENIER, L. FOURNES, J. L. SOUBEYROUX, AND P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **15**, 461 (1980); **16**, 533 (1981).
16. Y. TANABE AND S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 753 (1954).
17. C. P. SLICHTER AND H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.* **56**, 2142 (1972).
18. R. D. SHANNON AND C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).

CHAPITRE I

I-3

LA TRANSITION SPIN FAIBLE  $\longrightarrow$  SPIN FORT DU COBALT(III)  
DANS UN RESEAU OXYGENE DE STRUCTURE  $K_2NiF_4$  :  
CORRELATIONS AVEC LA NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES  
AUTOUR DE L'OCTAEDRE ( $CoO_6$ ) DANS LES COUCHES DE TYPE PEROVSKITE

---

THE LS  $\longrightarrow$  HS TRANSITION OF COBALT(III) IN AN OXIDE LATTICE  
WITH THE  $K_2NiF_4$ -TYPE STRUCTURE :  
CORRELATIONS WITH THE CHEMICAL BONDING ENVIRONMENT  
OF THE ( $CoO_6$ ) OCTAHEDRON IN THE PEROVSKITE LAYERS

*European Journal of Solid State  
and Inorganic Chemistry  
(Soumis)*

THE LS  $\rightarrow$  HS TRANSITION OF COBALT(III) IN AN OXIDE LATTICE WITH  
THE  $K_2NiF_4$ -TYPE STRUCTURE : CORRELATIONS WITH THE CHEMICAL  
BONDING ENVIRONMENT OF THE  $(CoO_6)$  OCTAHEDRON  
IN THE PEROVSKITE LAYERS

---

Gérard DEMAZEAU, Song-Ho BYEON, Jean Michel DANCE,  
Jin-Ho CHOY\*, Michel POUCHARD and Paul HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université BORDEAUX I  
351, cours de la Libération, 33405 TALENCE Cedex (FRANCE)

\*Department of Chemistry, College of Natural Sciences  
Seoul National University, SEOUL 151-742 (KOREA)

---

ABSTRACT

$K_2NiF_4$ -type oxides  $Sr_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$  where  $M'$   
is either Mg or Zn have been prepared under high oxygen pressure.  
X-ray diffraction, magnetic susceptibility, infra-red absorption  
and EPR investigations have shown that the tetragonal distortion  
of the  $(CoO_6)$  octahedron depends strongly on the competing  
equatorial bonds. The magnetic susceptibility contributions used  
to account for the LS- $\rightarrow$ HS transition of  $Sr_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$   
refer to the model of SLICHTER and DRICKAMER. The thermal behavior  
is compared with that obtained for the corresponding magnesium  
oxides :  $Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$ .

RESUME

Les oxydes de cobalt(III)  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{M}'_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ont été préparés sous pression d'oxygène.

Les caractérisations structurales, magnétiques, par spectroscopies IR et RPE ont montré que la distorsion quadratique de l'octaèdre ( $\text{CoO}_6$ ) dépend des liaisons équatoriales concurrentielles ( $\text{M}'\text{-O}$ ).

Un paramétrage de la susceptibilité magnétique en fonction de diverses contributions pour  $\text{M}' = \text{Zn}$  a conduit à étudier la transition spin faible ( $^1\text{A}_{1g}$ )  $\rightarrow$  spin fort  $^5\text{E}_g$  ( $^5\text{T}_{2g}$ ) du cobalt(III) sur la base du modèle de SLICHTER et DRICKAMER. Les paramètres caractérisant cette transition sont comparés à ceux obtenus pour l'oxyde isotype avec  $\text{M}' = \text{Mg}$ .

---

The spin transition of Co(III) in an oxide lattice has been intensively studied<sup>(1-5)</sup>. Such a transition in a nearly octahedral site takes place between  $^1\text{A}_{1g}$  ( $S=0$ ) and  $^5\text{T}_{2g}$  ( $S=2$ ) ground terms. If the  $\text{D}_{4h}$  distortion (i.e. elongation or compression) of the ( $\text{CoO}_6$ ) octahedra is enhanced enough, an intermediate spin state ( $^3\text{B}_{2g}$  or  $^3\text{A}_{2g}$ ) ( $S=1$ ) can be involved (Fig.1)<sup>(6)</sup>. A  $^3\text{B}_{2g}$  term has been detected by magnetic measurements for  $\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$ <sup>(4)</sup> and  $\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Cu}_{0.45}\text{Co}_{0.05}\text{O}_4$ <sup>(7)</sup>. In these two oxides with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure, a strong elongation of the ( $\text{CoO}_6$ ) octahedra results from the weak equatorial competing (Li-O) bonds in the xOy planes.

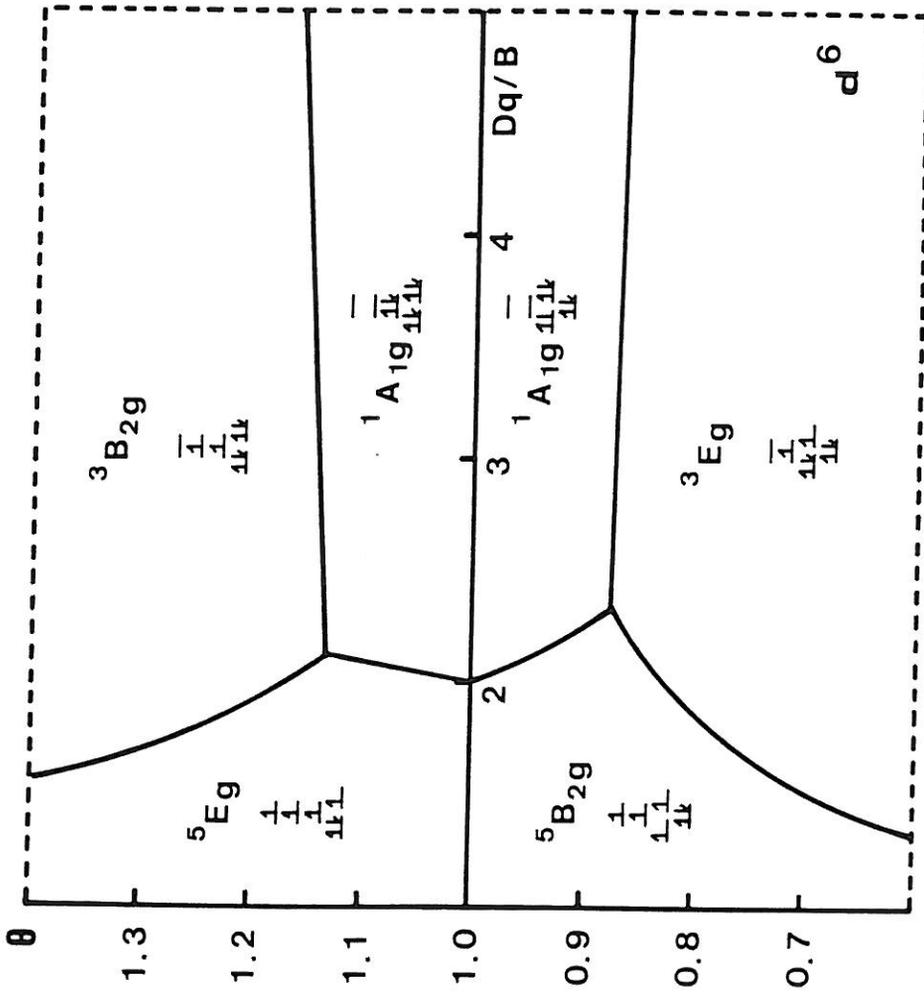


Fig.1. Ground state domains for a  $d^6$  electronic configuration as a function of elongation (or compression) parameter  $\theta$  and crystal field - Racah parameter ratio  $(Dq/B) \{ \theta = (M-O)_{Oz} / (M-O)_{xOy} \}$ .

In the bidimensional  $K_2NiF_4$  structure the distortion of the octahedral sites depends on the competing bonds not only in the xOy planes but also along the c-axis (Fig. 2). As a consequence a recent study of some Ni(III) oxides with  $K_2NiF_4$ -type structure has shown that the  $(NiO_6)$  octahedra can be strongly elongated as in  $La_2Li_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  or compressed as in  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Ni_{0.50}O_4$ <sup>(8)</sup>. The nature of surrounding competing bonds influences the local crystal field energy  $Dq$  and RACAH parameter  $B$ . As far the LS  $\rightarrow$  HS spin transition of cobalt(III) is dependent on both  $D\bar{q}/B$  ratio and the local structural distortion (Fig. 1), it was worthwhile to correlate this spin transition with the chemical bonding environment in some cobalt(III) oxides with the  $K_2NiF_4$  structure.

A recent infra-red absorption study on the  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $A' = Ca, Sr$  and  $Ba$ ) series has pointed out that the local elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron decreases with growing size of the  $A'$  cation<sup>(9)</sup>. Since the competing (Mg-O) equatorial bonds are the same in the three compounds, such a structural evolution should result from the higher ionic character of the average competing axial  $[(A'_{0.25}La_{0.75})-O]$  bonds. On the contrary in this paper the local structural distortion of the  $(CoO_6)$  octahedra is investigated as a function of the covalency of the competing equatorial bonds in  $Sr_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $M' = Mg$  or  $Zn$ ) oxides. In order to relate the nature of the chemical environment with the LS  $\rightarrow$  HS transition of Co(III), such a spin transition will be investigated using both SLICHTER and DRICKAMER model<sup>(10)</sup> and the modified TANABE-SUGANO diagrams.

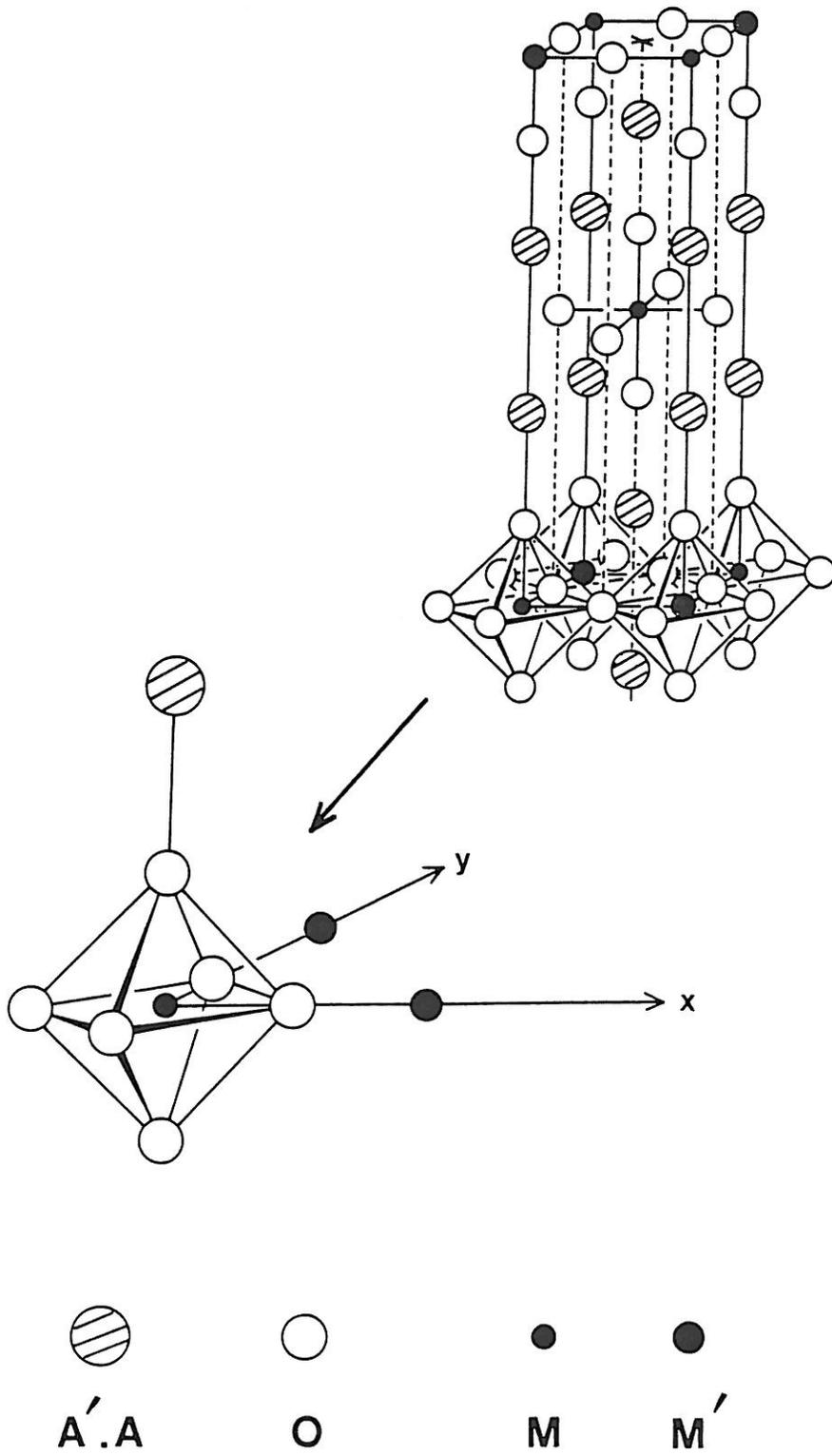


Fig.2. Structural environment of the  $(\text{CoO}_6)$  octahedron in the  $(\text{A}',\text{A})_{2\text{M}'0,50\text{Co}0,50\text{O}_4$  oxides with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure.

I/ ELABORATION OF THE  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Mg}$  or  $\text{Zn}$ )

PHASES

These cobalt(III) oxides were prepared in four steps. The first step was a calcination of the corresponding nitrates and the second one a thermal treatment (at about 950°C) under oxygen flow for about 3 days. The purpose of following two steps was to obtain only oxidation state III+ for cobalt. They consisted of two treatments under high oxygen pressure ( $P \cong 1.5$  kbar) at different temperatures ( $\cong 700^\circ\text{C}$  for 48 hours and  $\cong 800^\circ\text{C}$  for 6 hours).

The oxidation state of cobalt determined by iodometric titration was  $3,02 \pm 0,04$  for both phases.

II/ X-RAY DIFFRACTION INVESTIGATION

The X-Ray diffractograms characterize for both phases a tetragonal  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure ( $a_0, c_0$ ). However the presence of some additional lines in GUINIER films allowed us to propose an indexation with a multiple cell ( $a = a_0\sqrt{2}, c = c_0$ ). This result implies a long range 1/1-M'/Co ordering within the perovskite-type layers (Table I).

The  $c_0/a_0$  ratio ( $\cong 3.27$ ) is approximately the same for both oxides but smaller than those observed when the six-coordinated cation gives rise to a JAHN-TELLER distortion. For instance the  $c_0/a_0$  ratios were 3,37 for  $\text{SrLaMg}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_4$  with high spin Fe(IV) ( $t_{2g}^3 d_z^1$ ) and 3,33 for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  with low spin Ni(III) ( $t_{2g}^6 d_z^1$ ). Considering that the ionic radii of Mg(II) ( $\cong 0.72\text{\AA}$ ) and Zn(II) ( $\cong 0.74\text{\AA}$ ) don't differ significantly<sup>(11)</sup>, such a similarity of the  $c_0/a_0$  ratios suggests that the contribution of the highly anisotropic intermediate spin state ( $d_{yz}^2 d_{zx}^2 d_{xy}^1 d_z^1 d_{x-y}^0$ ) ( ${}^3B_{2g}$ ) can be neglected.

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$a_0\sqrt{2}$ (Å)	$c_0/a_0$
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,844	12,58	5,435	3,27
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,837	12,54	5,426	3,27

Room temperature unit cell parameters of  
 $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  with  $\text{M}' = \text{Mg}$  and  $\text{Zn}$

TABLE I

### III/ MAGNETIC SUSCEPTIBILITY INVESTIGATION

The magnetic susceptibilities of both phases have been measured as a function of temperature using a FARADAY-type balance. The variation of  $\chi'_M{}^{-1} = f(T)$  is given in Fig. 3. One may notice that for each phase a maximum is observed for  $\chi'_M{}^{-1}$ , which varies approximately from 500K (Mg) to 300K (Zn). As not only the composition of the NaCl-type layers, i.e.  $[(\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75})\text{-O}]$ , is the same but also roughly the cell parameters and the size of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , this relatively large temperature difference of about 200K should be attributed in first approximation to the modification of the competing equatorial (M'-O) bonds.

### IV/ INFRA-RED ABSORPTION INVESTIGATION

Although a rigorous IR absorption analysis should be performed by considering the full crystal group<sup>(12)</sup>, the binding forces in the  $(\text{CoO}_6)$  octahedron can be assumed to be larger than those in  $(\text{M}'\text{O}_6)$  due to the strong covalency of (Co-O) bonds and, therefore, the  $(\text{CoO}_6)$  octahedron be decoupled from the remaining part of the lattice. Theoretical group considerations for the tetragonally distorted octahedral symmetry ( $D_{4h}$ ) lead to 15 normal modes of  $2A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$ ,  $E_g$ ,  $2A_{2u}$ ,  $B_{2u}$  and  $3E_u$  symmetry. Among them five IR active modes ( $2A_{2u}$  and  $3E_u$ ) can be expected for the (Co-O) vibrations in the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure.

Their IR spectra at room temperature are given in Fig. 4. The strong absorption observed near  $700\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the stretching vibrational mode of the (La-O) axial bond, as it is well consistent with the absorption band at  $680\text{ cm}^{-1}$  assigned to the (La-O) axial bond stretching in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ <sup>(13)</sup>. Since the  $[(\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75})\text{-O}]$  axial bonds are the same in both phases investigated here, the shift from a lower value

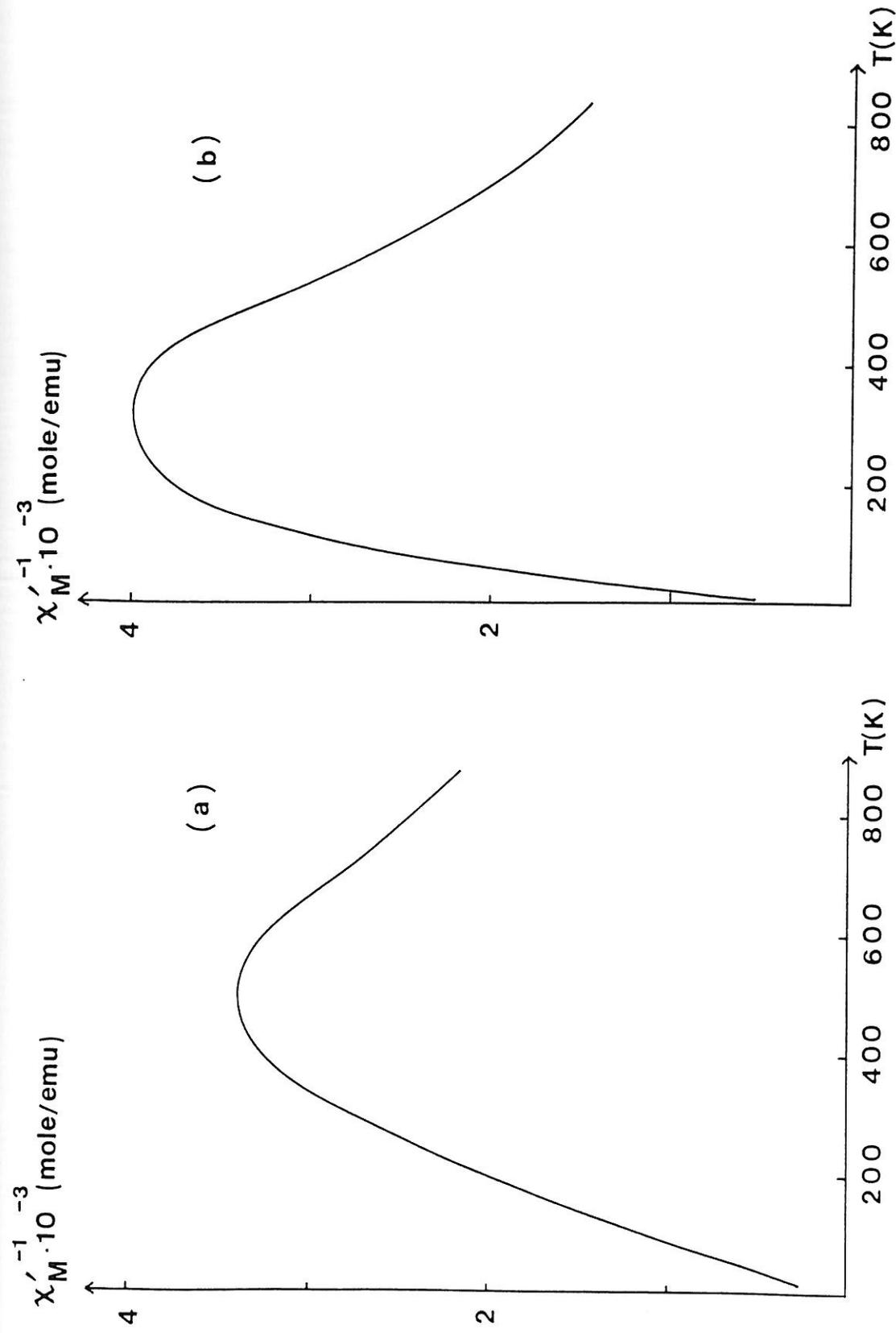


Fig.3. Reciprocal molar susceptibility vs. temperature for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  with  $M' = \text{Mg}$  (a) and  $\text{Zn}$  (b).

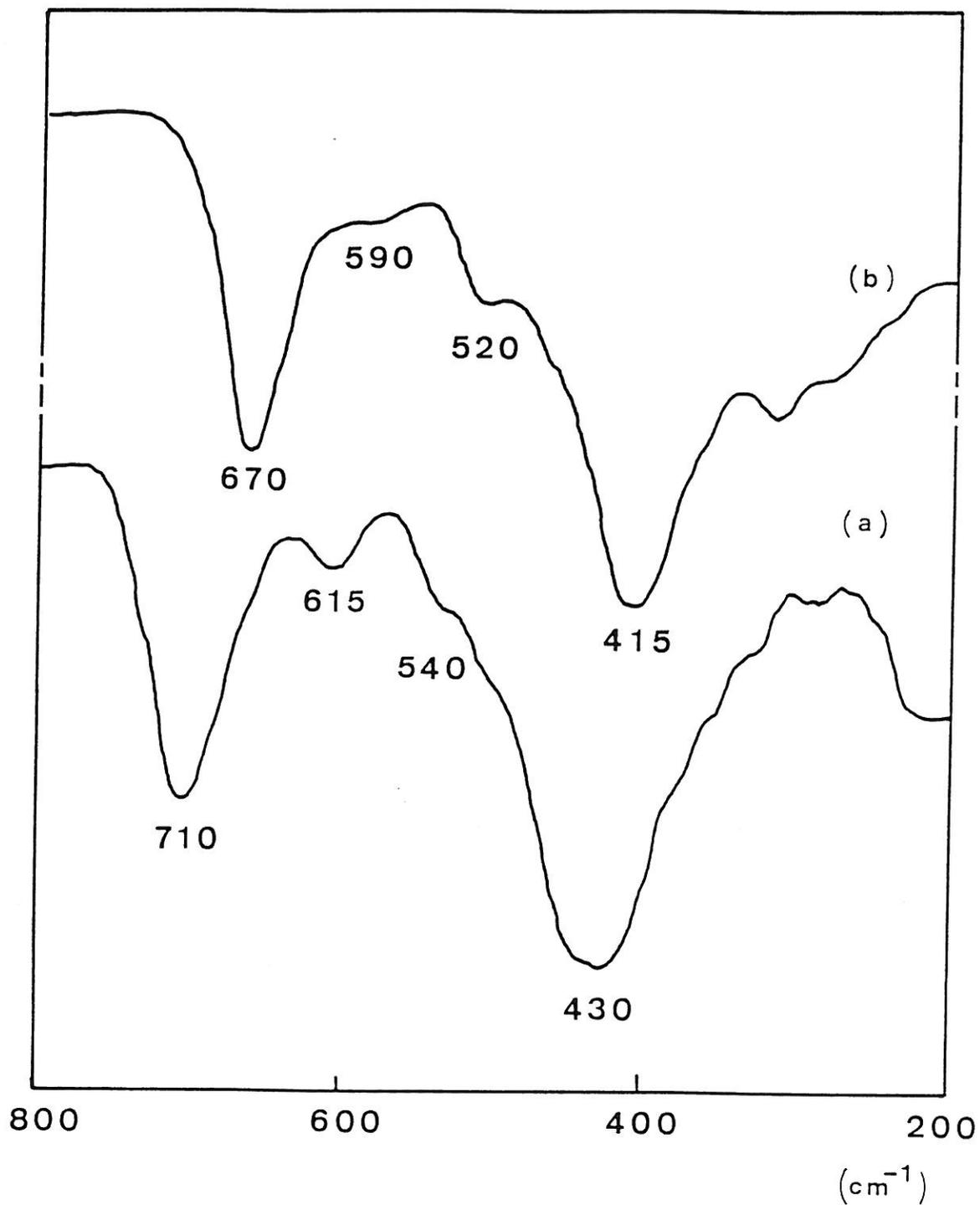


Fig.4. Infra-red absorption spectra at 300K of  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  (a) and  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  (b).

(670  $\text{cm}^{-1}$ ) to a higher one (710  $\text{cm}^{-1}$ ) results from the substitution of the  $\text{Zn}^{2+}$  ion by a more electropositive  $\text{Mg}^{2+}$ . It may imply that the  $(\text{CoO}_6)$  octahedra are more elongated in the magnesium phase.

The IR absorption around 600-400  $\text{cm}^{-1}$  can be attributed to the stretching vibration of the (Co-O) bonds. A splitting resulting likely from the local  $D_{4h}$  symmetry is observed for both phases, the values of which are slightly different (615 and 540  $\text{cm}^{-1}$  for  $M' = \text{Mg}$ , 590 and 520  $\text{cm}^{-1}$  for  $M' = \text{Zn}$ ). This result may be also due to the elongation difference of the  $(\text{CoO}_6)$  octahedron. However, as the structural distortion induced by the phonon-coupled spin transition may contribute more or less to the shifts of the absorption bands, particularly of those of  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  (at  $T_t \approx 300\text{K}$ ), the temperature dependence of the IR active modes should be carefully investigated in a later study.

#### V/ EPR INVESTIGATION

Due to nearly identical ionic radii for low spin Co(III) ( $r = 0.52\text{\AA}$ ) and low spin Ni(III) ( $r = 0.54\text{\AA}$ )<sup>(11)</sup>, the partial substitution of Co(III) by Ni(III) could allow us to confirm the evolution of local structural distortion of the  $(\text{CoO}_6)$  octahedra for both phases by EPR measurements.

The substituted  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$  ( $M' = \text{Mg}$  and  $\text{Zn}$ ) oxides have been prepared in the same conditions as non-substituted ones. In order to exclude any influence of a spin transition on the (Co-O) bonds, the EPR measurements have been performed at liquid helium temperature. The observed  $g$  values and the corresponding spectra are given in Table II and fig. 5. The average  $\bar{g}$  values are in agreement with those observed for low spin

	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\bar{g}$
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	2,227	2,032	2,164
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$	2,239	2,057	2,180

g-values observed at 4K for  
 $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Co}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_4$  with  $\text{M}' = \text{Mg}$  and  $\text{Zn}$

TABLE II

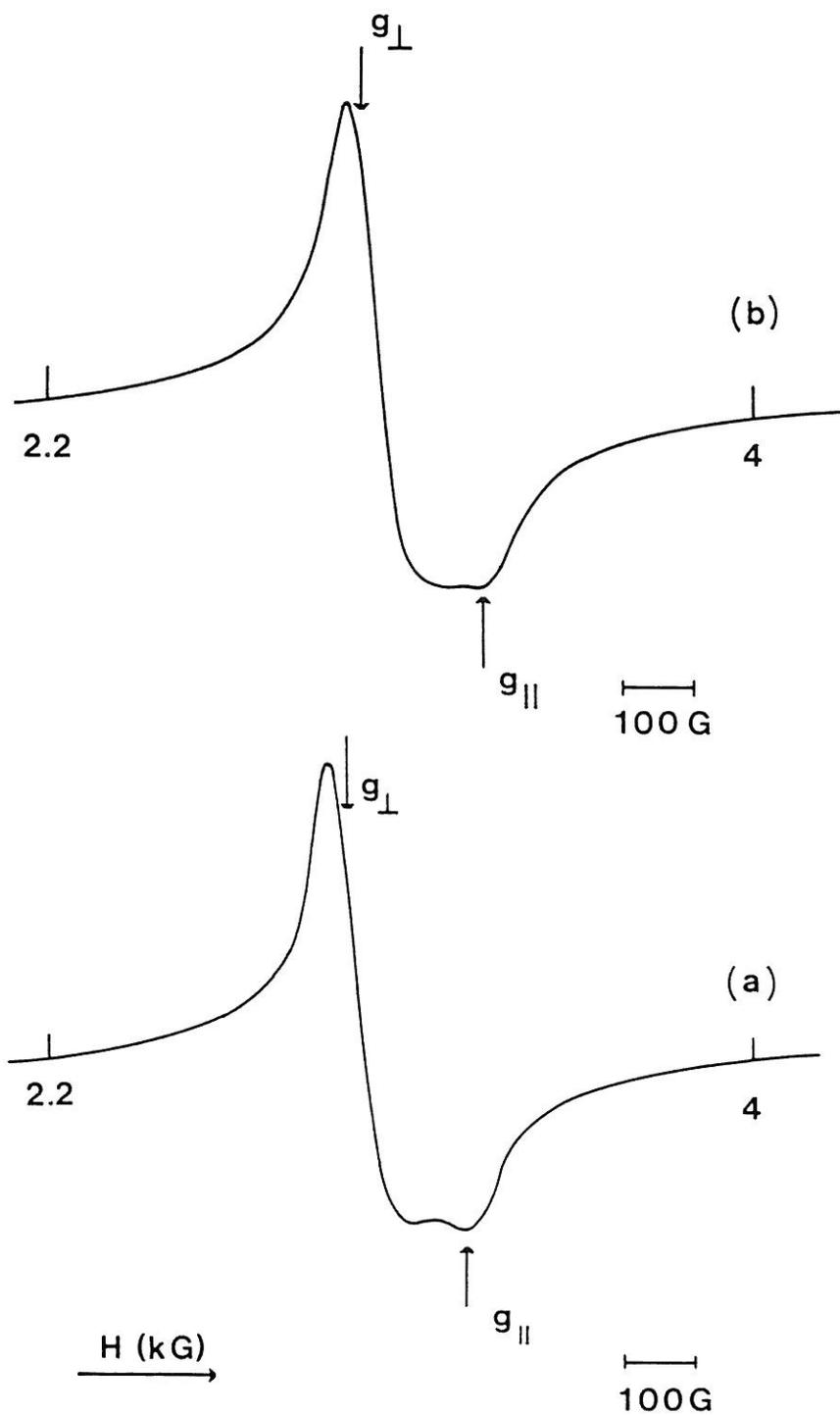


Fig.5. E.P.R. spectra at 4K for  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{M}'_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  with  $M' = \text{Mg}$  (a) and  $\text{Zn}$  (b).

nickel(III) in an octahedral site<sup>(14)</sup>. The slight excess of  $g_{\perp}$  over  $g_{\parallel}$  characterizes tetragonally elongated octahedral surroundings. The  $g_{\perp}$  value can be given approximately by following expression :

$$g_{\perp} = 2.0023 - 6k_{\perp}^2\lambda_0/10Dq,$$

where  $k_{\perp}$  represents a factor depending on the ionicity of the equatorial bonds ( $k_{\perp}$  increases up to 1 for a "purely ionic" bond),  $\lambda_0$  is the free ion spin-orbit coupling parameter, and  $10Dq$  represents the local crystal field energy. Considering that the  $\lambda_0$  value for LS Ni(III) is negative and close to  $-750 \text{ cm}^{-1}$  <sup>(14)</sup>,  $g_{\perp}$  can be given as :

$$g_{\perp} = 2.0023 + 4230(k_{\perp}^2/10Dq). \quad (1)$$

As already shown in Fig. 3, the corresponding temperature at maximum  $\chi_M'^{-1}$  varies with the nature of the competing equatorial (M'-O) bond. Such a difference implies that the crystal field-RACAH parameter ratio  $Dq/B$  near the spin cross-over for the local site of Co(III) is higher in the magnesium phase than in the zinc one ( $Dq/B_{(Co-O)Mg} > Dq/B_{(Co-O)Zn}$ ).

As a consequence :  $k_{\perp}(Co-O)_{Mg} < k_{\perp}(Co-O)_{Zn}$ .

In other words,  $(k_{\perp}^2/Dq)(Co-O)_{Mg}$  should be smaller than  $(k_{\perp}^2/Dq)(Co-O)_{Zn}$ . This result is illustrated by the values found for  $g_{\perp}$ . It suggests that, the equatorial (Co-O) bond being stronger in  $Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  than in  $Sr_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$ , the length of (Co-O) bond in the perovskite plane should be shorter for the magnesium phase.

On the other hand, the  $g_{\parallel}$  value approximated by a third order perturbation is given by the relation :

$$g_{\parallel} = 2.0023 + 2(\lambda_0/\delta)^2, \quad (2)$$

where  $\lambda_0$  is the spin-orbit constant and  $\delta$  the approximate energy gap between the  ${}^2A_{1g}$  ground state and the  ${}^4A_{2g}$  and  ${}^4E_g$  excited levels of the  ${}^4T_{1g}$  quartet (Fig. 6)<sup>(15)</sup>. When the splitting of the d-orbitals leads to the  ${}^2A_{1g}$  and  ${}^4A_{2g}$  terms (Fig. 7), the corresponding crystal field stabilization energy is  $-\frac{\delta_1}{2} Dq$  and  $-\frac{2}{3}\delta_2 Dq$ , respectively. Assuming that  $\frac{\delta_1}{2} > \frac{2}{3}\delta_2$  (Fig. 7)<sup>(16)</sup>, the  ${}^2A_{1g}$  term will be all the more stabilized with respect to  ${}^4A_{2g}$  as the octahedron is more elongated. Hence from the lower  $g_{\parallel}$  value observed for the magnesium phase one may assume that the elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron must be stronger for that phase than for the zinc oxide.

This result is in good agreement with the decreasing ionicity of the competing  $(M'-O)$  bonds when passing from Mg to Zn. The ionicity factors can be easily evaluated by the classical PAULING's formula (Table III).

#### IV/ DISCUSSION OF THE SPIN STATE TRANSITIONS

Both phases show a maximum value of  $\chi_M'^{-1}$  which results from a strong variation of the effective magnetic moment  $\mu_{eff}$  of cobalt(III) with increasing temperature. For a  $d^6$  ion such as Co(III) the  ${}^1A_{1g}$  ( $S = 0$ ), low spin state, is stabilized as ground term at low temperature. At raising temperature a spin equilibrium may be observed. In a pure octahedral or slightly distorted site, the  ${}^5T_{2g}$  ( $S = 2$ ) high spin state can occur (Fig. 1), whereas a strong  $D_{4h}$  distortion of the  $(CoO_6)$  octahedron may stabilize a  ${}^3T_{2g}$  term ( $S = 1$ ) (in fact mostly  ${}^3B_{2g}$  in an elongated surrounding and  ${}^3A_{2g}$  in a compressed one) corresponding to an intermediate electronic configuration  $(t_{2g}^5 e_g^1)$ . At raising temperature the last terms corresponding to the orbital triplets ( ${}^5T_{2g}$  and  ${}^3T_{2g}$ ) may lead to relatively strong changes in  $\mu_{eff}$ . Since the thermal

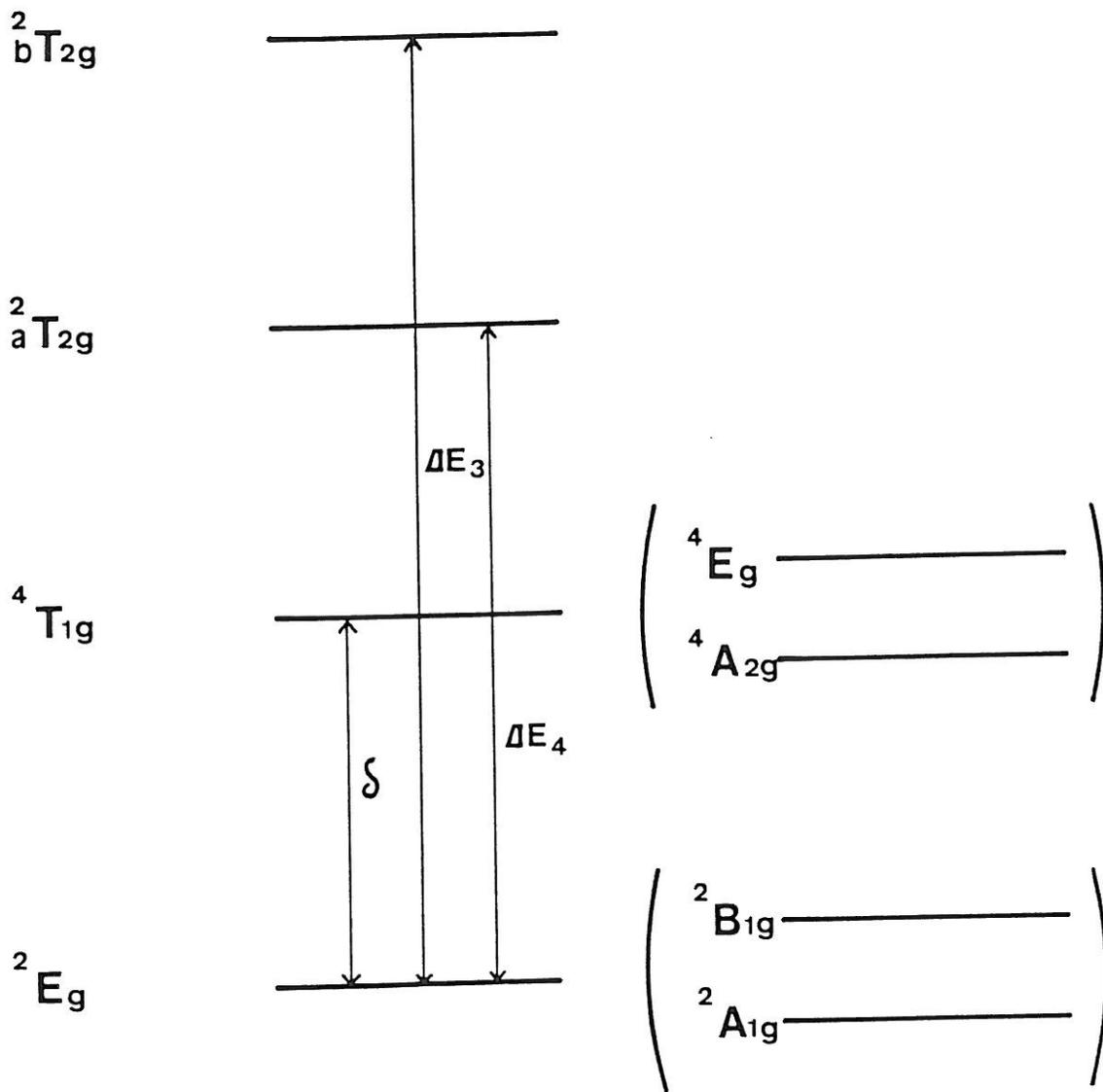


Fig.6. Energy level diagram for the  $t_{2g}^6 e_g^1$  electronic configuration in a  $D_{4h}$  field.

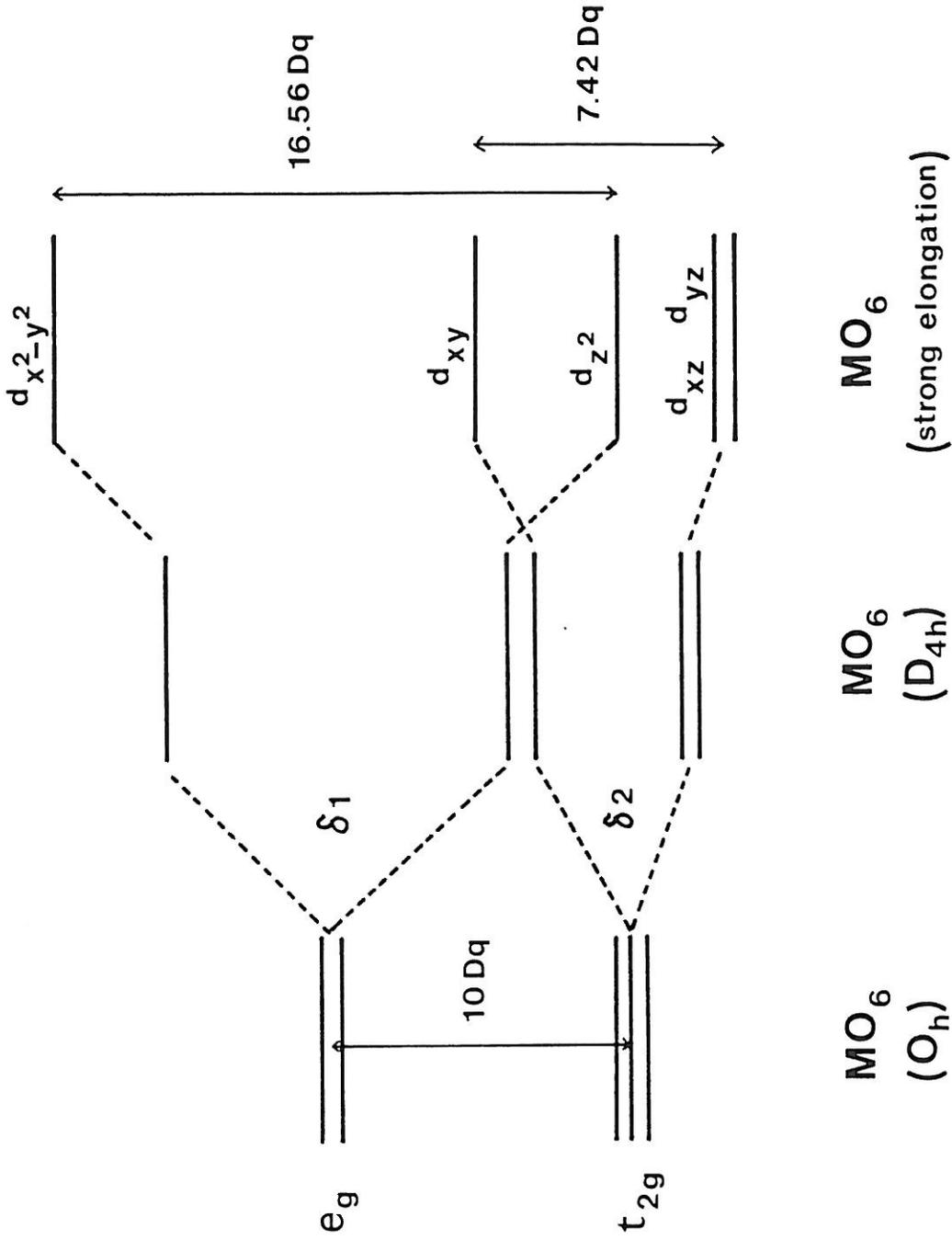


Fig.7. Orbital splitting diagram in  $D_{4h}$  symmetry.

Competing equatorial bonds	Mg - O	Zn - O
PAULING's ionicity	0,70	0,56

Calculated PAULING ionicities for the (Mg-O) and (Zn-O) bonds

TABLE III

variation of  $\mu_{\text{eff}}$  is too high to involve significantly the  ${}^3T_{2g}$  term, the evolution of  $\chi'_M{}^{-1}$  vs. temperature can be associated with a spin equilibrium between  ${}^1A_{1g}$  and  ${}^5T_{2g}$  terms. Applying a hypothesis already formulated previously for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$ <sup>(17)</sup>, the magnetic susceptibility can be divided into various different contributions :

- a diamagnetic contribution  $\chi_{\text{diam.}}$  of the constituting ions (estimated as  $-90.10^{-6}$  emu.mol<sup>-1</sup>),

- the second order Van Vleck-type paramagnetic constant  $N\alpha$  characterizing the Co(III) in low spin state :

$$N\alpha = 8Nk^2\beta^2/10Dq \text{ emu.mol}^{-1},$$

assuming the value of the delocalization factor  $k$  being close to 1 and the crystal field parameter  $10Dq$  being estimated as 20 000 cm<sup>-1</sup>, the  $N\alpha$  value is close to  $50.10^{-6}$  emu for 0.50 Co(III) in the low spin state,

- a term characterizing the magnetic behavior of impurities corresponding mostly to high spin Co(III) or Co(II). On the basis of a Curie-Weiss type law, these impurities behavior may be represented by :

$$\chi_i = C_i / (T - \theta_p) = 3.38 x_i / (T - \theta_p),$$

the selected  $C_i$  value (3.38) for HS Co(III) is that proposed by BLASSE for Co(III) in  $\text{Sr}_2\text{SbCoO}_6$ <sup>(18)</sup>,  $x_i$  gives the fraction of high spin Co(III).

Figure 8 shows the evolution of the residual susceptibility  $(\chi_M - \chi_{\text{diam.}} - 0.50N\alpha)^{-1}$  vs. temperature for the zinc oxide. The theoretical curve begins to deviate from the experimental one above 75K. The molar Curie constant observed below 75K (approximately 0.032) leads to  $x_i = 0.009$  with a paramagnetic Curie temperature close to 5K, which is almost the same as that of the Mg phase<sup>(17)</sup>. The molar magnetic suscep-

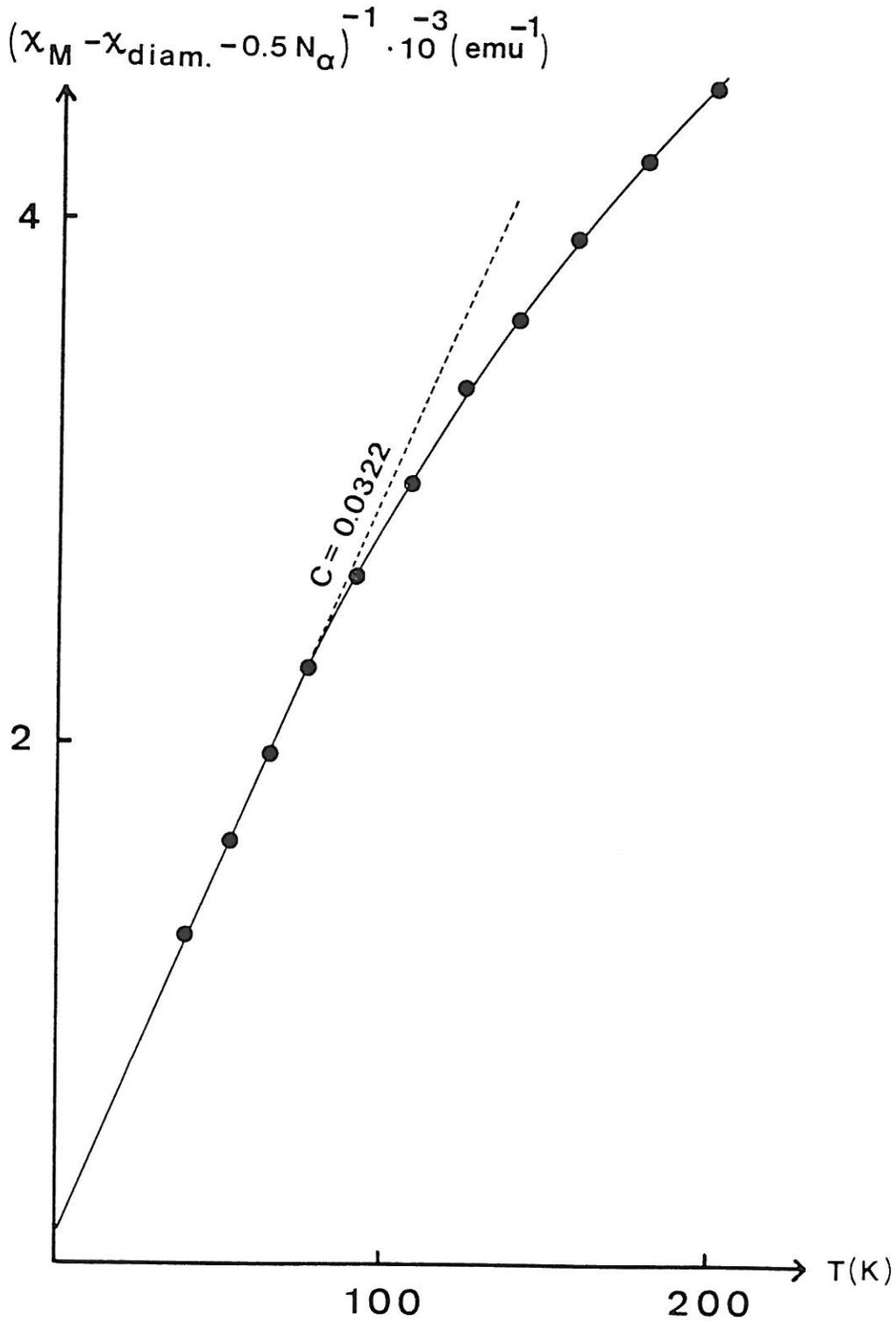


Fig.8. Variation of  $(\chi_M - \chi_{\text{diam.}} - 0,50N_\alpha)^{-1}$  vs. temperature for  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$ .

tibility can be formulated using the following expression :

$$\chi_M = \chi_{\text{diam.}} + 0.50N\alpha + 3.38x_1/(T+5) \\ + (3.38x_2/T) \left[ 15\exp(-\Delta'/kT)/(1+15\exp(-\Delta'/kT)) \right] \\ + (x_3/T) C_{\text{Co(III)}} Y(T),$$

with  $x_1 + x_2 + x_3 = 0.50$ , where  $\Delta'$  is the energy difference between the  $^1A_{1g}$  and  $^5T_{2g}$  terms of the Co(III) ions belonging to the surface and representing a  $2x_2$  molar fraction.

The expression  $\left[ 15\exp(-\Delta'/kT)/(1+15\exp(-\Delta'/kT)) \right]$  gives a Boltzman-type distribution between these two states (for  $M' = \text{Zn}$ ,  $\Delta' = 470\text{K}$  (i.e.  $327\text{ cm}^{-1}$ ),  $x_2 = 0.00627$ ).  $Y(T)$  is a function characterizing the variation with increasing temperature of the number of high spin Co(III) ions in the bulk. Figure 9 shows the evolution of the different contributions to the magnetic susceptibility vs. temperature. As previously for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4^{(17)}$ , it is possible to deduce at each temperature the  $Y(T)$  value representing the  $x_{\text{HS}}$  fraction of high spin Co(III).

Figure 10 represents the evolution of  $\text{Ln}K$  vs.  $1/T$  ( $K$  being the equilibrium constant between the  $^1A_{1g}$  and  $^5T_{2g}$  molar fractions). Using the SLICHTER and DRICKAMER model<sup>(10)</sup> the total free energy of a mixture of the high spin and the low spin species is given by :

$$G = x_{\text{HS}} G_{\text{HS}} + (1-x_{\text{HS}}) G_{\text{LS}} + \Gamma x_{\text{HS}} (1-x_{\text{HS}}) - TS_{\text{mix}},$$

where  $G_{\text{HS}}$  and  $G_{\text{LS}}$  are the corresponding free energies of high and the low spin state,  $\Gamma$  an interaction parameter between the neighbouring Co(III) ions in the oxygen lattice,  $S_{\text{mix}}$  corresponds to the mixing entropy of the LS and HS system. Hence the graphic solutions of  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Gamma$  for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  are :

$$\Delta H^\circ = 4960 \text{ cal/mole},$$

$$\Delta S^\circ = 3.68 \text{ cal/mole degree},$$

$$\text{and } \Gamma = -41 \text{ cal/mole}.$$

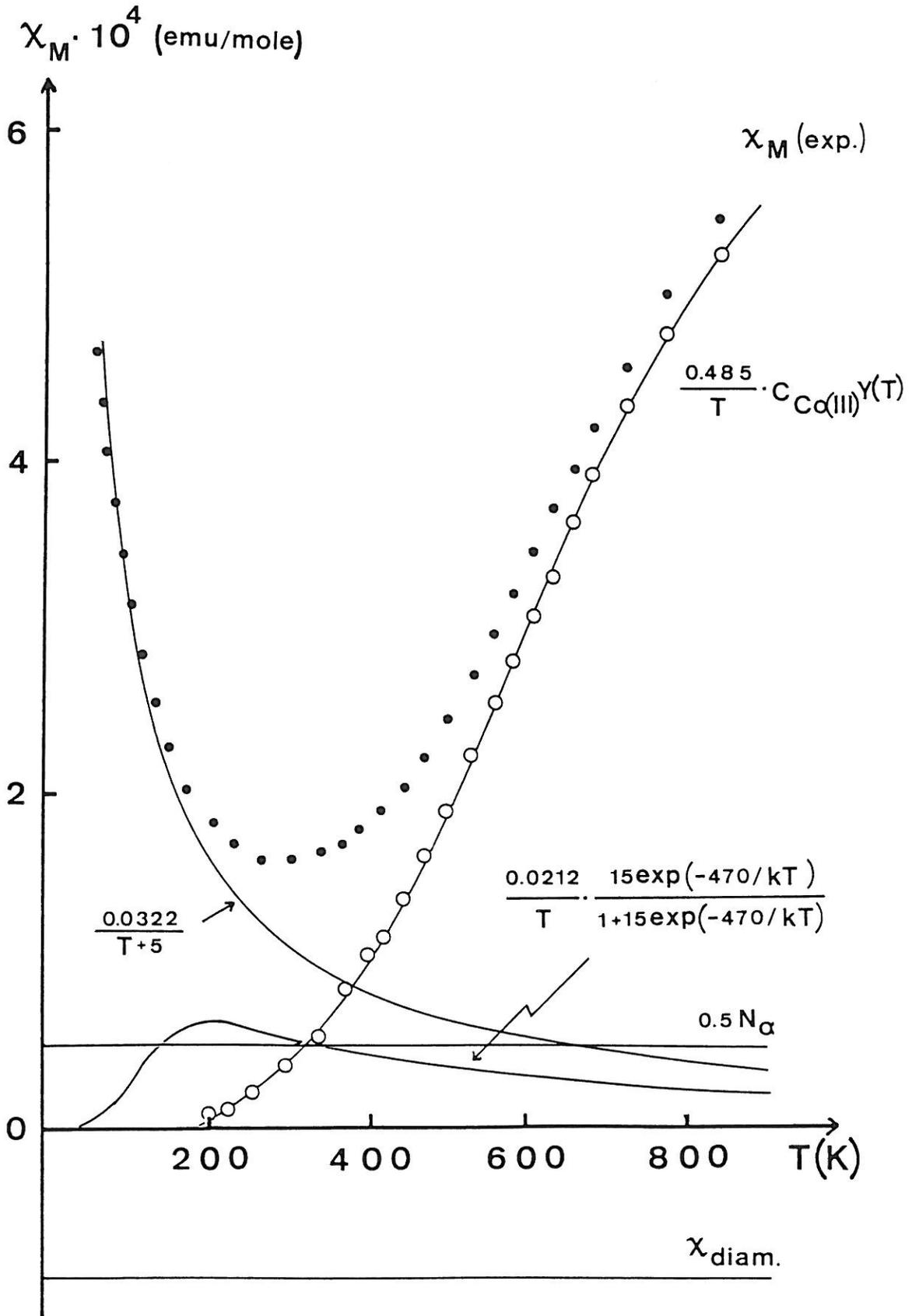


Fig.9. Evolution of the various contributions to the magnetic susceptibility vs. temperature.

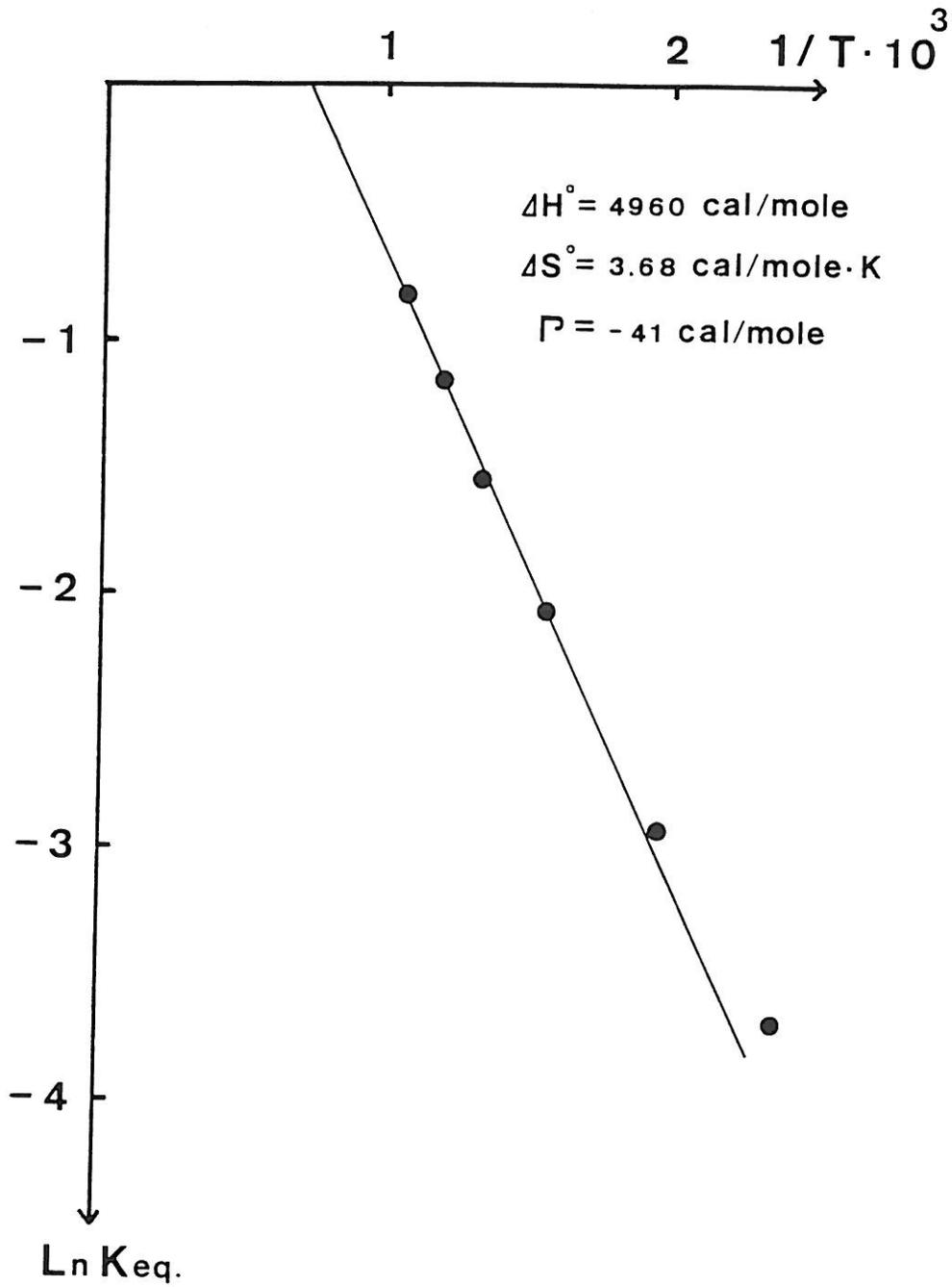
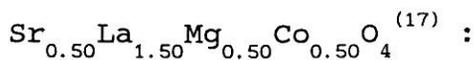


Fig.10. Variation of  $\text{LnK}$  ( $K$  is a spin equilibrium constant) vs.  $10^3/T$ .

It is possible to compare these values with those obtained for



$$\Delta H^\circ = 6170 \text{ cal/mole,}$$

$$\Delta S^\circ = 4.07 \text{ cal/mole degree,}$$

$$\text{and } \Gamma = -425 \text{ cal/mole.}$$

The difference between the  $\Delta H^\circ$  values can be associated with the energy separation between  ${}^1A_{1g}$  and  ${}^5T_{2g}$  levels. The lower  $\Delta H^\circ$  value observed for the zinc phase results from the smaller Dq/B ratio explained above and induced by the stronger covalent character of the (Zn-O) bond.

The negative value of  $\Gamma$  illustrates the compression effect on the cationic environment during the LS  $\rightarrow$  HS transition. The enhanced covalency of the competing (Zn-O) bonds within the perovskite layers may obviously reduce such a compression effect as a result of higher rigidity of the surrounding.

The  $\Delta S^\circ$  value is nearly the same for both phases : the entropy difference is mainly of electronic origin ( $R \ln 5 = 3.20 \text{ cal/mole degree}$ ).

## VII/ CONCLUSIONS

The modification of the competing bonds around the  $(\text{CoO}_6)$  octahedra is able to change the surrounding of cobalt(III) in oxides with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure, i.e. their elongation. The more or less covalent character of the competing (M'-O) bonds in the perovskite layers will influence the LS  $\rightarrow$  HS transition of cobalt(III).

REFERENCES

- (1) P. M. RACCAH and J. B. GOODENOUGH, *Phys. Rev.*, 1967, 155, p.932.
- (2) V. G. BHIDE, D. S. RAJORIA, G. R. RAO and C. N. R. RAO, *Phys. Rev.*, 1972, B6, p.1021.
- (3) V. H. MADHUSUDAN, K. JAGANNATHAN, P. GANGULY and C. N. R. RAO, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1980, p.1397.
- (4) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, M. THOMAS, J. F. COLOMBET, J. C. GRENIER, L. FOURNES, J. L. SOUBEYROUX and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 1980, 15, p.451.
- (5) M. BOSE, A. GHOSHRAY, A. BASU and C. N. R. RAO, *Phys. Rev.*, 1982, B26, p.4871.
- (6) B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, and P. HAGENMULLER, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1984, 93, p.313.
- (7) B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 1983, 18, p.1153.
- (8) L.M. ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J. M. DANCE and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 1989, 78, p.46.
- (9) J. H. CHOY, G. DEMAZEAU and S.H. BYEON, *J. Solid State Chem.*, 1989, 80, p.40.
- (10) C. P. SLICHTER and H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56, p.2142.
- (11) R. D. SHANNON and C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, 1969, B25, p.925.
- (12) T. SHIMANOUCI, M. TSUBOI and T. MIYAZAWA, *J. Chem. Phys.*, 1981, 35, p.1597.
- (13) K. K. SINGH, P. GANGULY and J. B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.*, 1984, 52, p.254.

- (14) G. DEMAZEAU, J. L. MARTY, M. POUCHARD, T. ROJO, J. M. DANCE and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 1981, 16, p.47.
- (15) R. LACROIX, U. HOECHLT and K. A. MULLER, *Helv. Phys. Acta.*, 1964, 37, p.627.
- (16) W. L. JOLLY, "Modern Inorganic Chemistry", McGraw-Hill Inc., 1984, p.436.
- (17) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, L.M. ZHU and P. HAGENMULLER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1987, 555, p.64.
- (18) G. BLASSE, *J. Appl. Phys.*, 1965, 36, p.879.

TABLE CAPTIONS

Table 1. Room temperature unit cell parameters of  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{M}'_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  with  $\text{M}' = \text{Mg}$  and  $\text{Zn}$ .

Table 2. g-values observed at 4K for  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{M}'_{0,50}\text{Co}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_4$  with  $\text{M}' = \text{Mg}$  and  $\text{Zn}$ .

Table 3. Calculated PAULING ionicities for the (Mg-O) and (Zn-O) bonds.

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Ground state domains for a  $d^6$  electronic configuration as a function of elongation (or compression) parameter  $\theta$  and crystal field Raccah parameter ratio  $(Dq/B)$  [ $\theta = (M-O)_{0z} / (M-O)_{xOy}$ ].

Figure 2. Structural environment of the  $(CoO_6)$  octahedron in the  $(A',A)_2M'_{0,50}Co_{0,50}O_4$  oxides with the  $K_2NiF_4$ -type structure.

Figure 3. Reciprocal molar susceptibility vs. temperature for  $Sr_{0,50}La_{1,50}M'_{0,50}Co_{0,50}O_4$  with  $M' = Mg(a)$  and  $Zn(b)$ .

Figure 4. Infra-red absorption spectra at 300K of  $Sr_{0,50}La_{1,50}Mg_{0,50}Co_{0,50}O_4$  (a) and  $Sr_{0,50}La_{1,50}Zn_{0,50}Co_{0,50}O_4$  (b).

Figure 5. EPR spectra at 4K for  $Sr_{0,50}La_{1,50}M'_{0,50}Co_{0,50}O_4$  with  $M' = Mg(a)$  and  $Zn(b)$ .

Figure 6. Energy level diagram for the  $t_{2g}^6 e_g^1$  electronic configuration in a  $D_{4h}$  field.

Figure 7. Orbital splitting diagram in  $D_{4h}$  symmetry.

Figure 8. Variation of  $(\chi_M - \chi_{diam} - 0,50N\alpha)^{-1}$  vs. temperature for  $Sr_{0,50}La_{1,50}Zn_{0,50}Co_{0,50}O_4$ .

Figure 9. Evolution of the various contributions to the magnetic susceptibility vs. temperature.

Figure 10. Variation of  $\ln K$  ( $K$  is a spin equilibrium constant) vs.  $10^3/T$ .

CHAPITRE I

I-4

LA TRANSITION SPIN FAIBLE  $\longrightarrow$  SPIN FORT DU COBALT(III)  
DANS UN RESEAU OXYGENE DE STRUCTURE  $K_2NiF_4$  :  
CORRELATIONS AVEC LA NATURE DES LIAISONS CHIMIQUES  
AUTOUR DE L'OCTAEDRE  $(CoO_6)$  LE LONG DE L'AXE  $c$

---

THE LS  $\longrightarrow$  HS TRANSITION OF COBALT(III) IN AN OXIDE LATTICE  
WITH THE  $K_2NiF_4$ -TYPE STRUCTURE :  
CORRELATIONS WITH THE CHEMICAL BONDING ENVIRONMENT  
OF THE  $(CoO_6)$  OCTAHEDRON ALONG THE  $c$ -AXIS

*Journal of Solid State Chemistry*

(Soumis)

THE LS  $\longrightarrow$  HS TRANSITION OF COBALT(III) IN AN OXIDE LATTICE  
WITH THE  $K_2NiF_4$ -TYPE STRUCTURE :  
CORRELATIONS WITH THE CHEMICAL BONDING ENVIRONMENT  
OF THE  $(CoO_6)$  OCTAHEDRON ALONG THE c-AXIS

---

S.H. BYEON and G. DEMAZEAU

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

---

ABSTRACT

In oxides characterized by a  $K_2NiF_4$ -type structure, the low-spin  $\longrightarrow$  high-spin transition of trivalent cobalt ion versus temperature was studied in the function of the nature of competing bonds in the xOy-plane and along the c-axis. Using SLICHTER and DRICKAMER's model the calculated values of parameters characterizing such a transition are correlated with both the covalency of competing bonds and the local structural distortion.

RESUME

Pour des oxydes de structure dérivée de celle de type  $K_2NiF_4$ , la transition spin faible  $\longrightarrow$  spin fort du cobalt(III) en

fonction de la température a été étudiée selon la nature des liaisons concurrentielles d'une part dans les couches de type perovskite, d'autre part le long de l'axe-c. En utilisant le modèle de SLICHTER et DRICKAMER l'évolution des valeurs observées par les paramètres caractérisant une telle transition peut s'expliquer sur la base de l'évolution de la covalence des liaisons concurrentielles.

---

#### I-4-1/ INTRODUCTION

In oxides with general formular  $(A,A')_2(M',M)O_4$  characterized by a  $K_2NiF_4$ -type structure, the  $(MO_6)$  octahedron is surrounded by two types of competing bonds :  $(M'-O)$  in the xOy-plane and  $[(A,A')-O]$  along the c-axis (Fig. 1). Such competing bonds can strongly modify the covalency of the  $(M-O)$  bonds of the  $(MO_6)$  octahedra. The change of covalency then induces a modification of a local structural distortion as well as a local crystal-field energy. These variations can be evaluated through different techniques : Mössbauer resonance, E.P.R., N.M.R. and IR spectroscopies (1-4).

In order to correlate the nature of the  $(M'-O)$  competing bond in the perovskite-layer to the local structural distortion of the  $(CoO_6)$  octahedron, the  $Sr_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $M' = Mg, Zn$ ) oxides have been prepared and studied (5). The lower ionicity of the  $(Zn-O)$  bond compared with the  $(Mg-O)$  one induces a smaller elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron. Due to the small local elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron and the strong increase of the

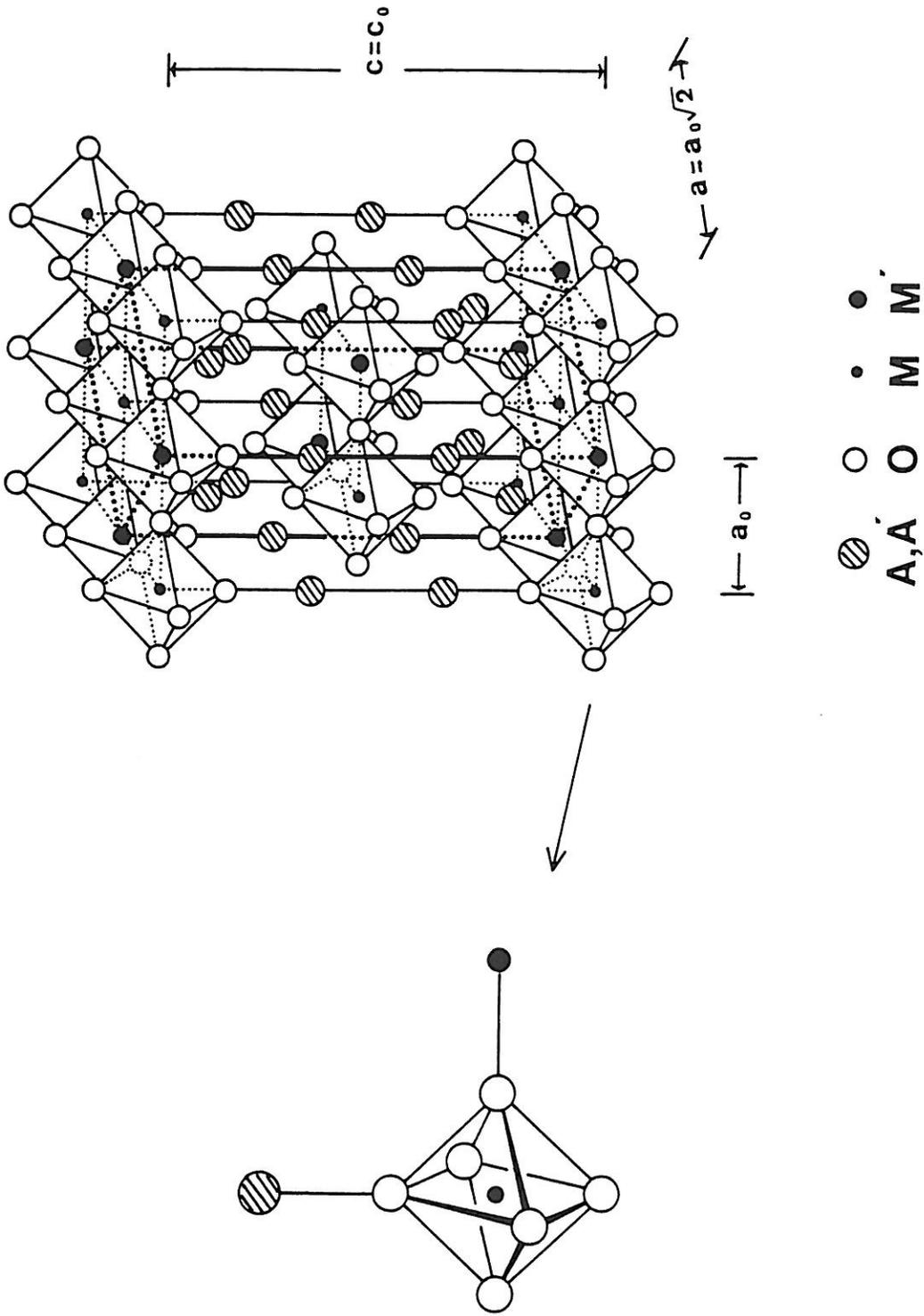


Fig. 1.  $K_2NiF_4$ -type structure and two types of competing bonds of the  $(MO_6)$  octahedron.

effective magnetic moment, only the low-spin ( $^1A_{1g}$ )  $\longrightarrow$  high-spin ( $^5T_{2g}$ ) transition is considered for trivalent cobalt ion in these oxides (5,6). Taking into account all the magnetic contributions to corresponding magnetic susceptibility and using SLICHTER and DRICKAMER's model, the LS  $\longrightarrow$  HS transition have been characterized (Table I). The difference in the  $\Delta H^\circ$  value can be attributed to the energy separation between  $^1A_{1g}$  and  $^5T_{2g}$  levels. Since  $^1A_{1g}$  term corresponds to an isotropic electronic configuration ( $t_{2g}^6 e_g^0$ ) and the high-spin configuration ( $t_{2g}^4 e_g^2$ ) induces only a small anisotropy on filling the  $t_{2g}$  orbitals, the LS  $\longrightarrow$  HS transition is not strongly dependent on the local elongation of the  $(CoO_6)$  octahedron. The change of the  $\Delta H^\circ$  value results from mainly the decrease of the local crystal-field energy when the (Mg-O) bond is replaced by the more covalent competing bond (Zn-O).

The purpose of the present study is to compare the influence of competing chemical bond along the c-axis with that in the xOy-plane on the spin state transition of cobalt(III). In order to vary the covalency and steric effects on such a  $^1A_{1g} \longrightarrow ^5T_{2g}$  transition,  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$  oxide was selected.

#### I-4-2/ PREPARATION OF $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co(III)_{0.50}O_4$ AND X-RAY

##### DIFFRACTION ANALYSIS

The stoichiometric mixture of barium, zinc, and cobalt nitrates and lanthanum acetate was slowly decomposed and heated at 900°C under the oxygen flow for 48 hours. The resulting powder was treated at 850°C under relatively low oxygen pressure (100 bar) for

	$\Delta H^\circ$ (cal/mole)	$\Delta S^\circ$ (cal/mole.deg.)	$\Gamma$ (cal/mole)
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	6170	4,07	-425
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	4960	3,68	-41

Thermodynamic parameters characterizing the spin-state  
 transition of Co(III) in  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$   
 ( $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) oxides

TABLE I

24 hours and finally at 800°C under 1 kbar of oxygen pressure for 24 hours. The last treatment was required to stabilize III+ state of cobalt ion.

The oxidation number of cobalt ion in the final product was determined by iodometric titration ( $3,05 \pm 0,03$ ).

The X-ray diffraction pattern for  $\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  powder could be indexed on the basis of a tetragonal  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type cell with  $a_0 \cong 3,877 \text{ \AA}$  and  $c_0 \cong 12,81 \text{ \AA}$ . No extra line was observed in its GUINIER film. Due to the charge and size differences ( $r_{\text{Co(III)}} = 0,545 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zn(II)}} = 0,74 \text{ \AA}$ ) (7), however, an 1/1 Zn/Co ordering can be expected in the perovskite-layer. The cell parameters of some cobalt oxides with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure are compared in Table II. The replacement of strontium ( $r = 1,31 \text{ \AA}$ ) by barium ( $r = 1,47 \text{ \AA}$ ) leads to a large expansion of the  $c_0$  parameter inducing some increase of the  $c_0/a_0$  ratio.

#### I-4-3/ MAGNETIC STUDY

The magnetic susceptibility of  $\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  phase has been measured from 4,2 to 800K using a susceptometer (DSM 8). The thermal variation of  $\chi'_M{}^{-1}$  after the diamagnetic correction illustrates a spin state transition (Fig. 2). On the  $\chi'_M{}^{-1} = f(T)$  curve, a maximum of  $\chi'_M{}^{-1}$  value is observed at about 200K. Compared with the thermal variation of the reciprocal magnetic susceptibility for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  (Fig. 3), the maximum value of  $\chi'_M{}^{-1}$  does not drastically change. Since the thermal variation of effective magnetic moment is too high and the  $c_0/a_0$  ratio too small for involving a contribution of the intermediate

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$a_0\sqrt{2}$ (Å)	$c_0/a_0$	$V(\text{Å}^3)$
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,844	12,58	5,436	3,27	185,29
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,877	12,81	5,483	3,30	192,55

Unit cell parameters of  $\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oxides  
with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure

TABLE II

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$a_0\sqrt{2}$ (Å)	$c_0/a_0$	$V(\text{Å}^3)$
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,844	12,58	5,436	3,27	185,29
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	3,877	12,81	5,483	3,30	192,55

Unit cell parameters of  $\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) oxides  
with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure

TABLE II

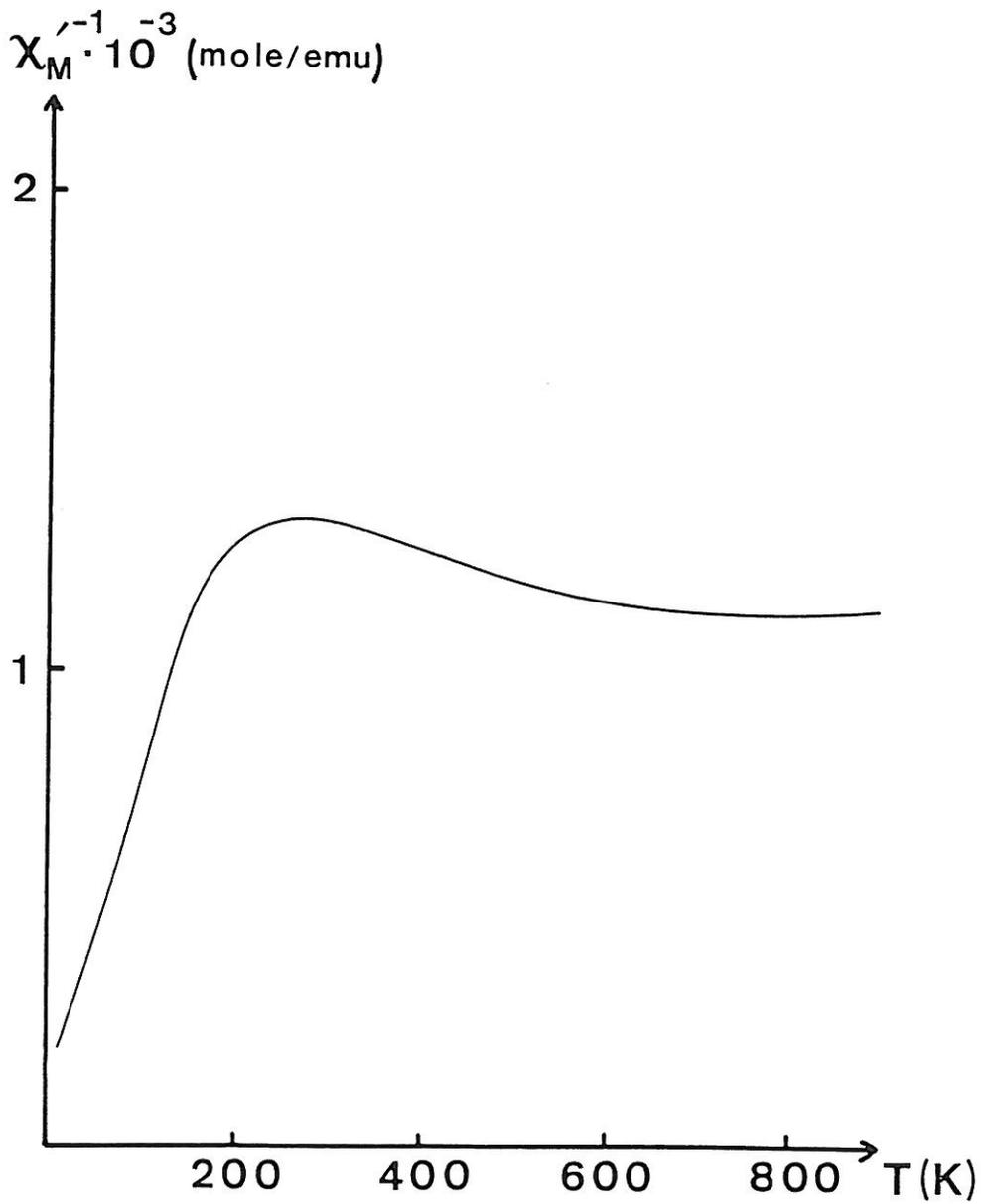


Fig.2. Thermal variation of the reciprocal molar magnetic susceptibility for  $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$ .

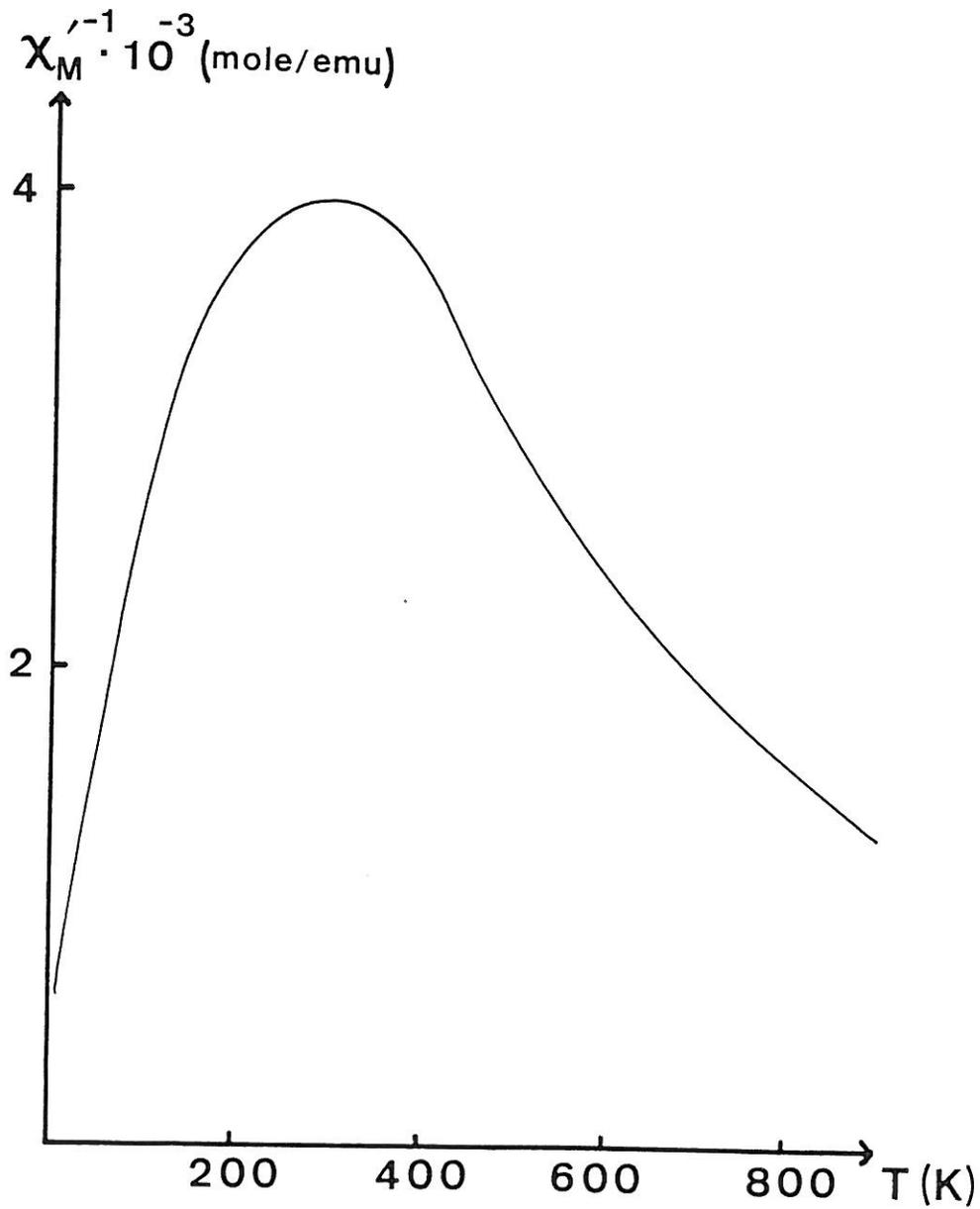


Fig.3. Thermal variation of the reciprocal molar magnetic susceptibility for  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$ .

$^3B_{2g}$  ( $^3T_{2g}$ ) term, the evolution of  $\chi_M'^{-1}$  vs. T can be associated to a low-spin ( $^1A_{1g}$ )  $\longrightarrow$  high-spin [ $^5E_g$  ( $^5T_{2g}$ )] transition. On the same basis developed for the fitting of magnetic curve of  $Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  oxide (6) the magnetic susceptibility of  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$  phase can be expressed as follows :

$$\chi_M = -100 \times 10^{-6} + 50 \times 10^{-6} + \frac{0,139}{T+16} + \frac{0,0151}{T} \times \frac{15 \exp(-401/kT)}{1+15 \exp(-401/kT)} + \frac{0,458}{T} \times C_{Co(III)} Y(T).$$

The first term is a diamagnetic contribution ( $\chi_{dia}$ ) of constituting ions.

The second one is the second order VAN VLECK-type constant  $N_\alpha$  characterizing Co(III) ion in the low-spin state ( $N_\alpha = 8\bar{N}k^2\beta^2/10Dq$ ).

The third is an impurity term involving the Curie-Weiss type behaviour attributed to some high-spin Co(III) ion stabilized by crystal defects.

The fourth represents a BOLTZMAN-type distribution between  $^1A_{1g}$  and  $^5T_{2g}$  levels of total multiplicities (1 and 15, respectively) for Co(III) cations belonging to the surface.

The last characterizes the thermal variation of the fraction of the high-spin state cobalt ions present in the bulk.

Figure 4 shows the thermal evolution of various magnetic contributions to the molar magnetic susceptibility  $\chi_M$  of  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$ .

The SLICHTER and DRICKAMER's model (8) gives the total free energy of a mixture of LS and HS species :

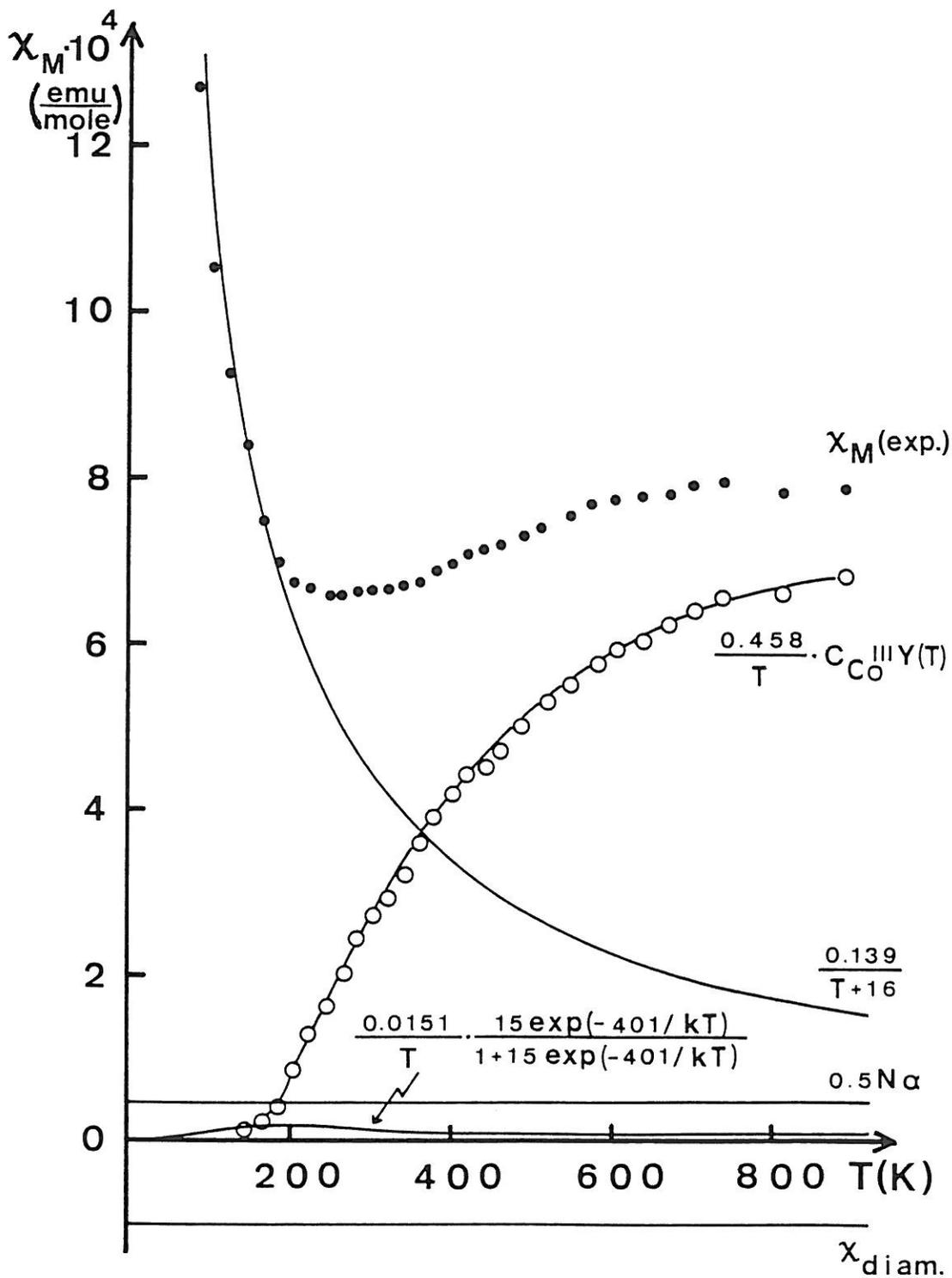


Fig.4. Various contributions to the molar magnetic susceptibility of  $\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$ .

$$G = x_{HS} G_{HS} + (1 - x_{HS}) G_{LS} + \Gamma x_{HS} (1 - x_{HS}) - TS_{mix.}$$

The  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Gamma$  (an interaction parameter between the neighbouring cobalt(III) ions in the oxygen lattice) describing the spin-state transition can be estimated from the evolution of  $\ln K$  vs.  $1/T$  [ $K$  is the equilibrium constant between  ${}^1A_{1g}$  and  ${}^5T_{2g}$  molar fraction,  $K = x_{HS}/(1 - x_{HS})$ ] (Fig. 5). The values of such parameters for  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$  are calculated in Table III.

For evaluating the bonding competition along the c-axis we have compared the  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  and  $\Gamma$  values for both oxides  $Sr_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$  and  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (Table III).

Two main differences can be observed from the strontium phase to the barium one : the strong decrease of the  $\Delta H^\circ$  value (4960 to 2973 cal/mole) and the modification of  $\Gamma$  value (-41 to -186 cal/mole).

The enthalpy change  $\Delta H$  represents the sum of different terms :

- the difference in internal energies  $\Delta U$  (essentially Madelung energy),
- the difference in electronic energy ( $E_{HS} - E_{LS} = \Delta E$ ) considered as the energy separation between  ${}^1A_{1g}$  and  ${}^5T_{2g}$  levels,
- the difference in vibrational energy of various modes of phonons ( $\Delta_{vib.}$ ).

The decrease of  $\Delta H^\circ$  associated with the replacement of the strontium by the barium ion as nine-coordinated cation is induced by mainly the dilatation of the lattice (Table II). Considering the average covalency of the axial competing bond, a small increase of

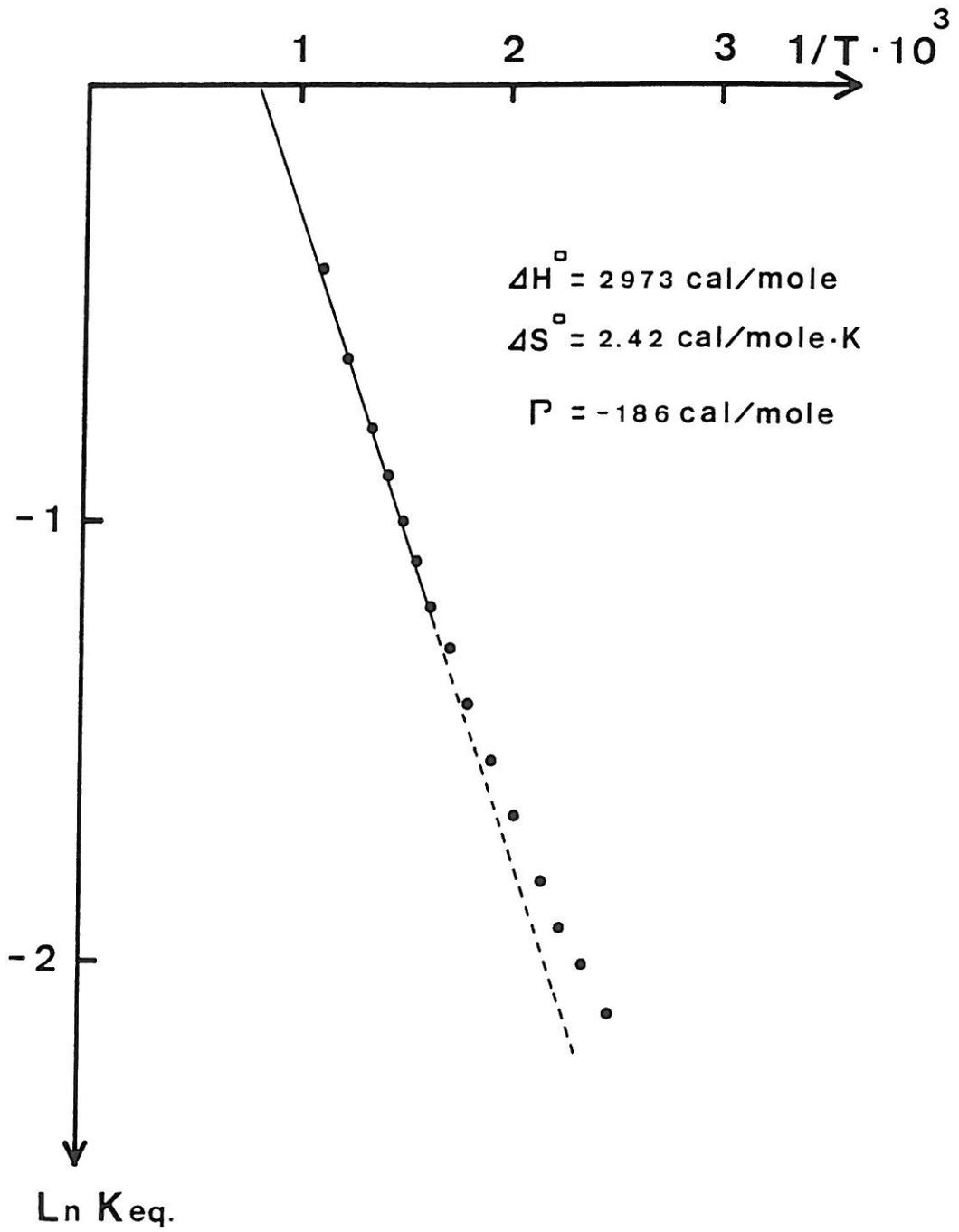


Fig.5. Variation of LnK vs.  $1/T$  for  $\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Zn}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$ .

	$T_t^*$ (K)	$\Delta H^\circ$ (cal/mole)	$\Delta S^\circ$ (cal/mole.deg.)	$\Gamma$ (cal/mole)
$Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$	500	6170	4,07	-425
$Sr_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$	300	4960	3,68	-41
$Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$	220	2973	2,42	-186

\* The spin-state transition temperature is referred following  
DEMAZEAU et al. (9)

The temperature and thermodynamic parameters characterizing  
the spin-state transition of Co(III) ion in

$A'_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $A' = Sr, Ba$  and  $M' = Mg, Zn$ ) oxides

TABLE III

the local crystal-field energy at Co(III) site could be expected by the replacement of  $[(\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75})-\text{O}]$  by  $[(\text{Ba}_{0.25}\text{La}_{0.75})-\text{O}]$  bond. The decrease of the starting temperature for the LS  $\longrightarrow$  HS transition (300 to 220K) underlines that the steric effect (increase of the ionic size  $r_{\text{Sr(II)}} = 1,31\text{\AA}$ ,  $r_{\text{Ba(II)}} = 1,47\text{\AA}$ ) (7) is likely to be predominant on the competing bonding effect on the local crystal-field energy  $Dq$ .

The  $\Delta S^\circ$  value does not greatly change within experimental errors, the entropy change  $\Delta S$  taking account of the spin multiplicity difference  $[(\Delta(R\text{Ln}|2S+1|))]$  and the multiplicities of the vibrational modes  $\Delta S_{\text{vib}}$ .

The more negative  $\Gamma$  value observed for the barium phase compared with that obtained for the strontium one can be associated with an increase of compression effect on the first cationic environment during the spin-state transition of Co(III) due to the steric effect of the barium.

#### I-4-4/ CONCLUDING REMARKS

If we compare the influence of the variation of environment in the xOy-plane with that along the c-axis (Table III) on the LS  $\longrightarrow$  HS transition for trivalent cobalt ion in an oxygen lattice of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type,  $(\text{A}',\text{A})_2\text{M}'_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{A}' =$  alkaline earth,  $\text{A} =$  lanthanum and  $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Zn}$ ), the different conclusions can be deduced. Replacing the magnesium ion in  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  lattice by the zinc one we observe a decrease of both the temperature ( $T_t$ ) and the enthalpy change characterizing the LS  $\longrightarrow$  HS transition. This result is attributed to a diminution of the

local crystal-field energy at Co(III) site. Such a variation of the Dq/B value can be induced by two factors :

- the expansion of the lattice,
- the increase of the covalency of the competing bonds in the xOy-planes.

If we do not consider the molar fraction of HS Co(III) at room temperature but only the cationic size, the difference between Mg(II) and Zn(II) sizes ( $r_{\text{Mg(II)}} = 0,72 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zn(II)}} = 0,74 \text{ \AA}$ ) is not sufficient to explain the strong  $\Delta H^\circ$  variation ( $\cong 20 \%$ ). Such a variation should be associated with the increase of the covalency of competing (M'-O) bond from (Mg-O) to (Zn-O) (PAULING's ionicity values are 0,70 and 0,56, respectively).

On the other hand, when we replace the strontium ion in  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  lattice by the barium one which is in competition along the c-axis, the  $\Delta H^\circ$  variation is very strong ( $\cong 40 \%$ ) and the transition temperature also changes from  $T_t \cong 300^\circ\text{C}$  to  $\cong 220^\circ\text{C}$ . These comparisons underline the lattice expansion effect on the spin-state transition of Co(III) ion, the variation of the covalency of competing [(A',La)-O] bond involving only 25 % of such an average bond (replacement of 0,5 Sr by 0,5 Ba ion).

Such comparative studies on the effects of competing bonds surrounding the  $(\text{CoO}_6)$  octahedron in  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type oxygen lattice on the LS  $\longrightarrow$  HS transition of Co(III) suggest that the covalency variation be the predominant factor in the perovskite layers, on the contrary, the steric effect be more important along the c-axis.

REFERENCES

- (1) G. DEMAZEAU, L.M. ZHU, L. FOURNES, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **72**, 31 (1988).
- (2) L.M. ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J.M. DANCE and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **78**, 46 (1989).
- (3) G. VILLENEUVE, T. ROJO, G. DEMAZEAU and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, **23**, 1787 (1988).
- (4) J.H. CHOY, G. DEMAZEAU and S.H. BYEON, *J. Solid State Chem.*, **80**, 40 (1989).
- (5) G. DEMAZEAU, S.H. BYEON, J.M. DANCE, J.H. CHOY, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, (in press).
- (6) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, L.M. ZHU and P. HAGENMULLER, *Z. anorg. alleg. Chem.*, **555**, 64 (1989).
- (7) R.D. SHANNON and C.T. PREWITT, *Acta Crystallogr.*, **B25**, 925 (1969).
- (8) C.P. SLICHTER and H.G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2142 (1972).
- (9) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **9**, 202 (1974).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1.  $K_2NiF_4$ -type structure and two types of competing bonds of the  $(MO_6)$  octahedron.

Figure 2. Thermal variation of the reciprocal molar magnetic susceptibility for  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$ .

Figure 3. Thermal variation of the reciprocal molar magnetic susceptibility for  $Sr_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$ .

Figure 4. Various contributions to the molar magnetic susceptibility of  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$ .

Figure 5. Variation of  $\ln K$  vs.  $1/T$  for  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$ .

CHAPITRE I

I-5

DISCUSSION DE LA TRANSITION SPIN FAIBLE  $\longrightarrow$  SPIN FORT  
DU COBALT(III) ( $d^6$ ) AU SEIN D'UN RESEAU OXYGENE  
DE TYPE  $K_2NiF_4$  EN FONCTION DES LIAISONS CONCURRENTIELLES  
ENTOURANT LE POLYEDRE ( $CoO_6$ )

---

DISCUSSION OF THE LOW-SPIN  $\longrightarrow$  HIGH-SPIN TRANSITION  
FOR COBALT(III) ( $d^6$ ) IN OXYGEN LATTICE  
WITH THE  $K_2NiF_4$ -TYPE STRUCTURE IN FUNCTION OF THE NATURE  
OF THE COMPETING BONDS SURROUNDING ( $CoO_6$ ) OCTAHEDRA

*Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*  
(soumis)

INFLUENCE DES LIAISONS CHIMIQUES SUR LA TRANSITION  
SPIN FAIBLE —> SPIN FORT DU COBALT(III) ( $3d^6$ )  
AU SEIN D'OXYDES DE TYPE  $K_2NiF_4$

---

G. DEMAZEAU, S. H. BYEON, J. H. CHOY\* and P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université BORDEAUX I,  
351, cours de la Libération - 33405 Talence Cedex (FRANCE)

\*Department of chemistry, College of Natural Sciences  
Seoul National University - Seoul 151-742 (KOREA)

---

ABSTRACT

It appears from a wide investigation of the LS —> HS transition of cobalt(III) based on a SLICHTER and DRICKAMER model that in an oxide lattice with  $K_2NiF_4$ -type structure, the influence of the cation size in C.N.9 sites is prevailing on that resulting from the competing bonds in the pervoskite-type layers.

RESUME

Sur la base d'une étude générale de la transition LS —> HS du cobalt trivalent utilisant un modèle de SLICHTER et DRICKAMER pour divers réseaux oxygénés de structure dérivée de  $K_2NiF_4$ , il apparait que la transition est plus sensible à la taille des cations en coordinence 9 qu'à l'influence sur la covalence des liaisons cobalt-oxygène de la compétition entre liaisons au sein des octaèdres des couches pervoskite.

Pour une population électronique  $3d^n$  les changements de configurations électroniques dépendent principalement de deux facteurs (1) :

- La distorsion locale du polyèdre de coordinence de l'ion de transition au sein de l'octaèdre ( $MO_6$ ). L'élongation ou la compression peut être évaluée pour une symétrie  $D_{4h}$  par le rapport

$$\theta = \frac{d(M-O)_{Oz}}{d(M-O)_{xOy}}$$

- Le champ cristallin moyen relatif ( $\overline{Dq}/B$ ) au site occupé par l'ion  $M^{n+}$ .

Au sein d'un réseau oxygéné du cobalt(III) de type  $K_2NiF_4$ , pour de faibles distorsions de l'octaèdre ( $CoO_6$ ), la transition Co(III) spin faible ( $^1A_{1g}$ )  $\longrightarrow$  spin fort  $^5E_g$  ( $^5T_{2g}$ ) est beaucoup moins affectée par la valeur de  $\theta$  que la transition Fe(IV) spin faible  $\longrightarrow$  Fe(IV) spin fort très sensible à l'effet Jahn-Teller (Fig. 1) (1).

Ce sont les variations locales du champ cristallin qui, pour le cobalt(III), joueront un rôle déterminant sur la transition  $^1A_{1g} \longrightarrow ^5E_g$  ( $^5T_{2g}$ ).

Le champ cristallin moyen  $\overline{Dq}/B$  au site M du cobalt dépend essentiellement de deux facteurs qui ne sont pas indépendants :

- l'expansion du réseau,
- la force des liaisons (Co-O) au sein de l'octaèdre ( $CoO_6$ ).

Si le premier facteur est lié à la taille des ions situés dans le proche environnement du cobalt, en revanche le second peut être corrélié à la nature des liaisons concurrentielles auxquelles est soumis le polyèdre ( $CoO_6$ ).

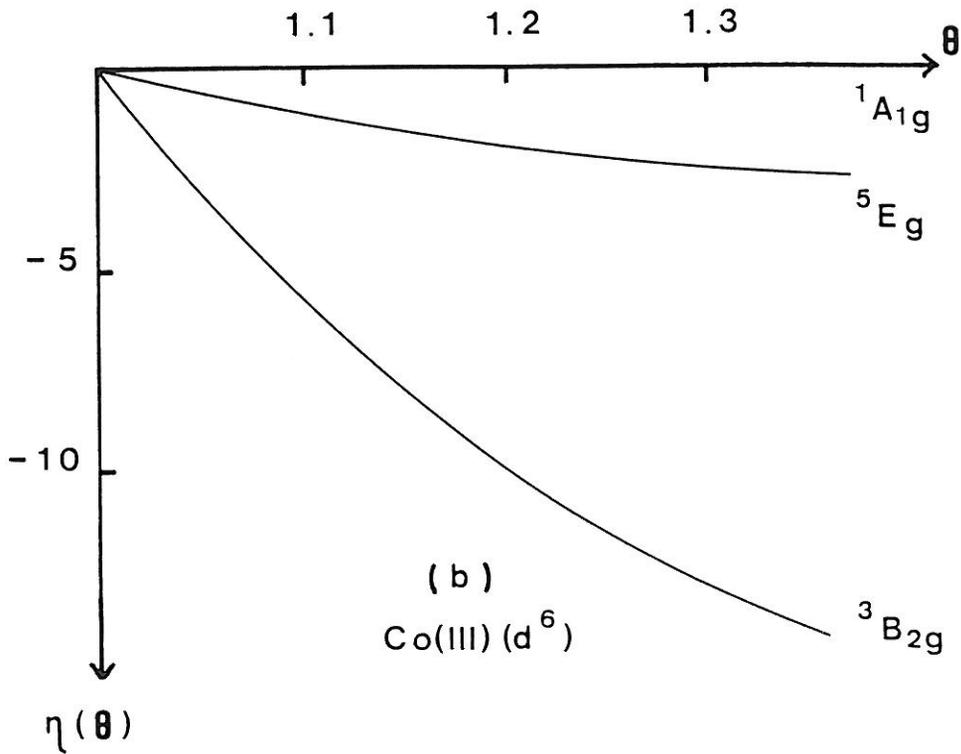
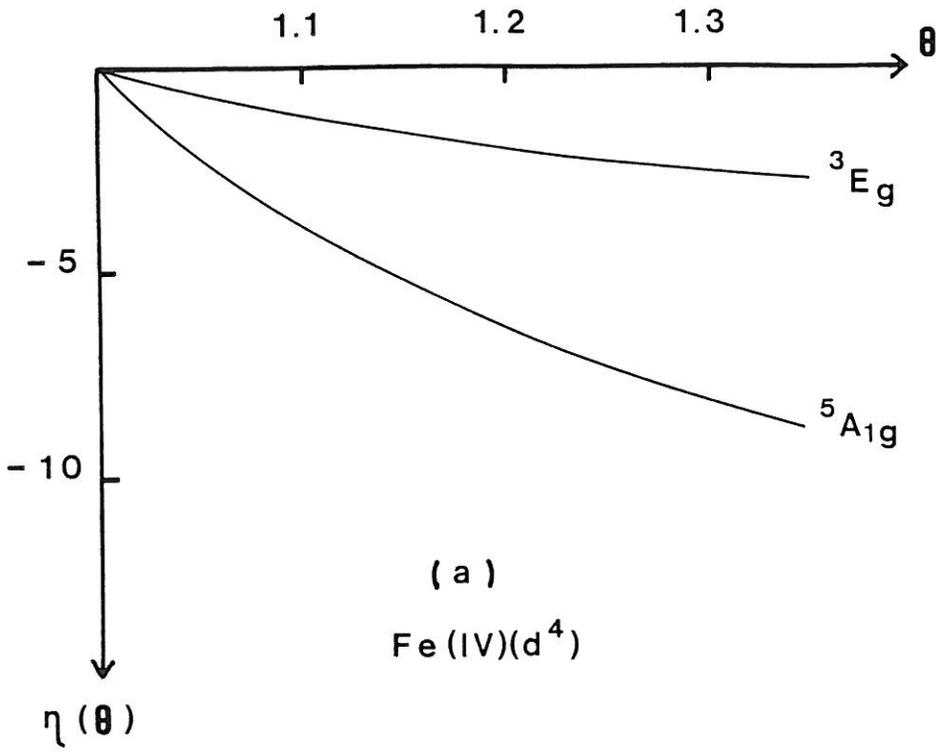


Fig. 1. Stabilisation énergétique évaluée en unités  $Dq/B$  des divers termes spectroscopiques qui caractérisent les ions  $d^4$ (a) et  $d^6$ (b) en fonction de la distorsion quadratique  $\theta$

Une étude antérieure (2,3) a montré qu'au sein d'un réseau  $K_2NiF_4$  deux types de liaisons concurrentielles pouvaient intervenir : celles qui apparaissent au sein des couches de type perovskite, celles existant le long de l'axe c (Fig. 2).

Des travaux récents ont souligné que les substitutions en coordinnence 9 le long de l'axe c semblaient principalement modifier la dilatation du réseau, alors que celles concernant les couches perovskite affectaient la covalence des liaisons (Co-O) (4,5).

Un tel résultat peut s'expliquer qualitativement par deux données caractéristiques du type structural  $K_2NiF_4$  :

- la différence de coordinnence entre les cations dans les plans xOy (CN.6) et ceux le long de l'axe c (CN.9) favorise pour ces derniers une prédominance de l'effet stérique,

- la différence du nombre de liaisons concurrentielles (quatre au sein du plan xOy et deux le long de c) implique une plus forte influence de la covalence au sein des couches de type perovskite.

Afin de mieux comprendre le rôle respectif que jouent ces deux types d'effets dans la transition de spin du cobalt(III) [ $^1A_{1g} \longrightarrow ^5E_g (^5T_{2g})$ ], nous nous sommes proposés d'étudier l'action simultanée de deux substitutions :

- l'accroissement de la covalence des liaisons concurrentielles au sein des plans xOy par accroissement du degré d'oxydation du contre-cation M',

- l'affaiblissement des liaisons concurrentielles en position apicale, le taux des liaisons élément alcalino-terreux-oxygène augmentant (la nature des ion A, A' demeure la même).

Nous avons alors sélectionné deux types de compositions :

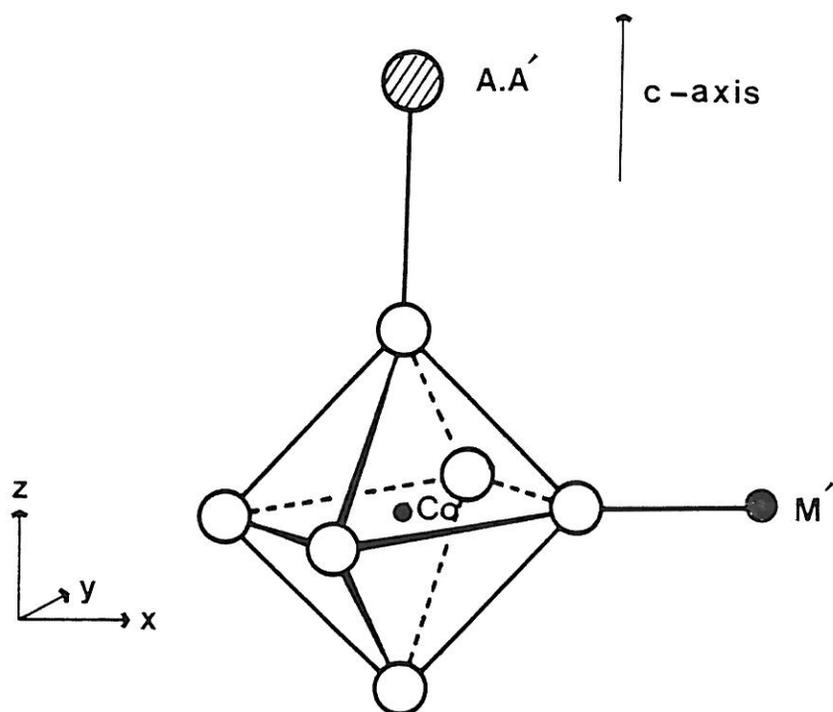


Fig. 2. Environnement structural de l'octaèdre ( $MO_6$ ) au sein d'un réseau  $(A,A')_2M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$  de structure  $K_2NiF_4$

-  $\text{SrLaM}'(\text{III})_{0,50}\text{Co}(\text{III})_{0,50}\text{O}_4$  (avec  $A = \text{La}$ ,  $A' = \text{Sr}$ ,  $\frac{A'}{A} = 1$ , et  $M' = \text{Al}$  ou  $\text{Ga}$ ) afin de faire évoluer la covalence des liaisons  $[\text{Co}(\text{III})-\text{O}]$  dans le plan  $x\text{Oy}$ ,

-  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{M}'(\text{IV})_{0,50}\text{Co}(\text{III})_{0,50}\text{O}_4$  (avec  $A = \text{La}$ ,  $A' = \text{Sr}$ ,  $\frac{A'}{A} = 3$ , et  $M' = \text{Ti}$ ) afin de comparer l'influence sur la configuration électronique de  $\text{Co}(\text{III})$  à celle observée pour les phases  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{M}'(\text{II})_{0,50}\text{Co}(\text{III})_{0,50}\text{O}_4$  ( $A = \text{La}$ ,  $A' = \text{Sr}$ ,  $\frac{A'}{A} = \frac{1}{3}$  et  $M'(\text{II}) = \text{Mg}$  ou  $\text{Zn}$ ).

### I/ PREPARATION DES OXYDES DE COBALT TRIVALENT

A/ Les phases  $\text{SrLaM}'_{0,50}(\text{III})\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  ( $M' = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ )

Les mélanges des nitrates correspondants pris en proportions stoechiométriques (ou de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  dans le cas du gallium) ont été lentement décomposés par accroissement de température à l'air.

Les produits résultants sont ensuite soumis, sous courant d'oxygène, à une chauffe de 48 heures à sensiblement  $900^\circ\text{C}$  pour la phase correspondant à  $M' = \text{Al}$ , et de 40 h à  $1000^\circ\text{C}$  pour celle contenant  $\text{Ga}$ . Ces traitements thermiques sont entrecoupés de broyages afin d'assurer une composition parfaitement homogène.

Pour la phase au gallium, l'étape suivante consiste en un traitement préliminaire sous faible pression d'oxygène (500 bar) à  $900^\circ\text{C}$  durant 24h. Pour chacun des deux éléments  $M'$  ( $M' = \text{Al}$ ,  $\text{Ga}$ ) le dernier traitement consistait en un recuit à  $800^\circ\text{C}$  sous pression d'oxygène élevée (1,5 kbar) pendant 24h.

B/ La phase  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$

Le mélange stoechiométrique des produits de départ (nitrates de strontium et de cobalt, acétate de lanthane et dioxyde

de titane) a été porté lentement à une température d'environ 600°C afin d'assurer d'une part la décomposition des nitrates et de l'acétate et de provoquer d'autre part un début de réaction.

Le produit réactionnel a été traité ensuite à 900°C pendant 40 h. sous courant d'oxygène à 850°C puis sous une pression statique de 1,5 kbar d'oxygène pendant 48 h. Ce dernier traitement thermique était destiné à stabiliser le degré d'oxydation +III du cobalt.

### C/ Détermination du degré d'oxydation du cobalt

Celui-ci a été déterminé par analyse chimique. Après dissolution dans une solution réductrice d'iodure de potassium l'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium.

Les résultats obtenus sont donnés au tableau I.

## II/ ETUDE DE CES PHASES PAR DIFFRACTION X

Les diffractogrammes de poudre sont analogues à ceux précédemment obtenus pour des matériaux de structure  $K_2NiF_4$  et de symétrie quadratique. Ils ont été indexés sur la base d'une maille simple  $a_0, c_0$ , aucune raie de surstructure n'ayant pu être décelée sur les spectres de GUINIER (tableau II).

La phase  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$  avait déjà été signalée par BLASSE (7). Le mode de préparation choisi (à l'air) donnant vraisemblablement naissance à des lacunes d'oxygène, les paramètres en diffèrent légèrement (tableau II).

La non-observation de raies de surstructure pourrait impliquer l'absence d'un ordre 1/1 (Co/M') à longue distance dans les couches de type perovskite lorsque la structure électronique des

	Degré d'oxydation du cobalt
$\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	$2.96 \pm 0.04$
$\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	$2.98 \pm 0.02$
$\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	$2.99 \pm 0.03$
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	$3.00 \pm 0.02$ *

\* Ref. (6).

Degré d'oxydation du cobalt déterminé par oxydo-réduction

TABLEAU I

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$c_0/a_0$
$Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$	3,837	12,54	3,27
$Sr_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$	3,844	12,58	3,27
$SrLaAl_{0.50}Co_{0.50}O_4$	3,774	12,54	3,32
$SrLaGa_{0.50}Co_{0.50}O_4$	3,821	12,56	3,29
$Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$	3,833	12,56	3,28
$Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4^*$	3,85	12,62	3,28

\* Selon G. BLASSE (7).

Paramètres de maille de quelques oxydes du  
nickel(III) de structure  $K_2NiF_4$

TABLEAU II

ions concernés diffère sensiblement. Si l'on compare ce résultat à ceux obtenus pour les phases  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  (avec  $\text{M}' = \text{Mg}$  ou  $\text{Zn}$ ) où un ordre 1/1 est observé, on est tenté d'en conclure que la différence de taille des cations en site octaédrique exerce une influence notable sur l'établissement de l'ordre (tableau III).

### III/ ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE

La figure 3 représente les spectres d'absorption Infra-Rouge à 300K relatifs aux phases  $\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$ ,  $\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  et  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$ .

Ces spectres sont comparés à celui de  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  où, sur la base du spectre de diffraction X, un ordre 1/1 (Mg/Co) est proposé dans le plan xOy.

La bande observée entre 600 et 300  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée aux modes de vibrations du polyèdre ( $\text{MO}_6$ ). En se basant sur la théorie des groupes une telle bande correspond aux modes actifs  $2A_{2u}$  et  $3E_u$ .

L'élargissement important de cette bande pour les phases  $\text{SrLaM}'_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}$ ) et  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  implique un recouvrement des modes de vibrations relatifs à  $(\text{CoO}_6)$  et  $(\text{M}'\text{O}_6)$  ( $\text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}$ ) ou  $(\text{TiO}_6)$ , ce que peut expliquer la proximité des masses des cations concernés.

La bande intense dans la région 710-665  $\text{cm}^{-1}$  semble apparaître à une fréquence trop élevée pour résulter d'une contribution des liaisons (Co-O). Nous l'avons attribuée aux diverses liaisons (A,A')-O (4,11). Le déplacement de cette bande vers des fréquences plus basses (tableau IV), lorsque croît la quantité de strontium occupant les sites de coordinence 9 ne dément

	$r_{\text{Co}}^*$ (Å)	$r_{\text{M}'}$ (Å)	$\Delta r$ (Å)	$\Delta(\text{charge})$ (M'/Co)	observation de raies de surstructure
$r_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	0,52	0,72	0,20	1	oui
$r_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	0,52	0,74	0,22	1	oui
$r_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	0,52	0,60	0,08	1	non
$r\text{LaAl}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	0,52	0,53	0,01	0	non
$r\text{LaGa}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	0,52	0,62	0,10	0	non

$r_{\text{Co}}$  est pris sur la base d'une configuration à spin faible

Rayons ioniques selon SHANNON et PREWITT (8)

TABLEAU III

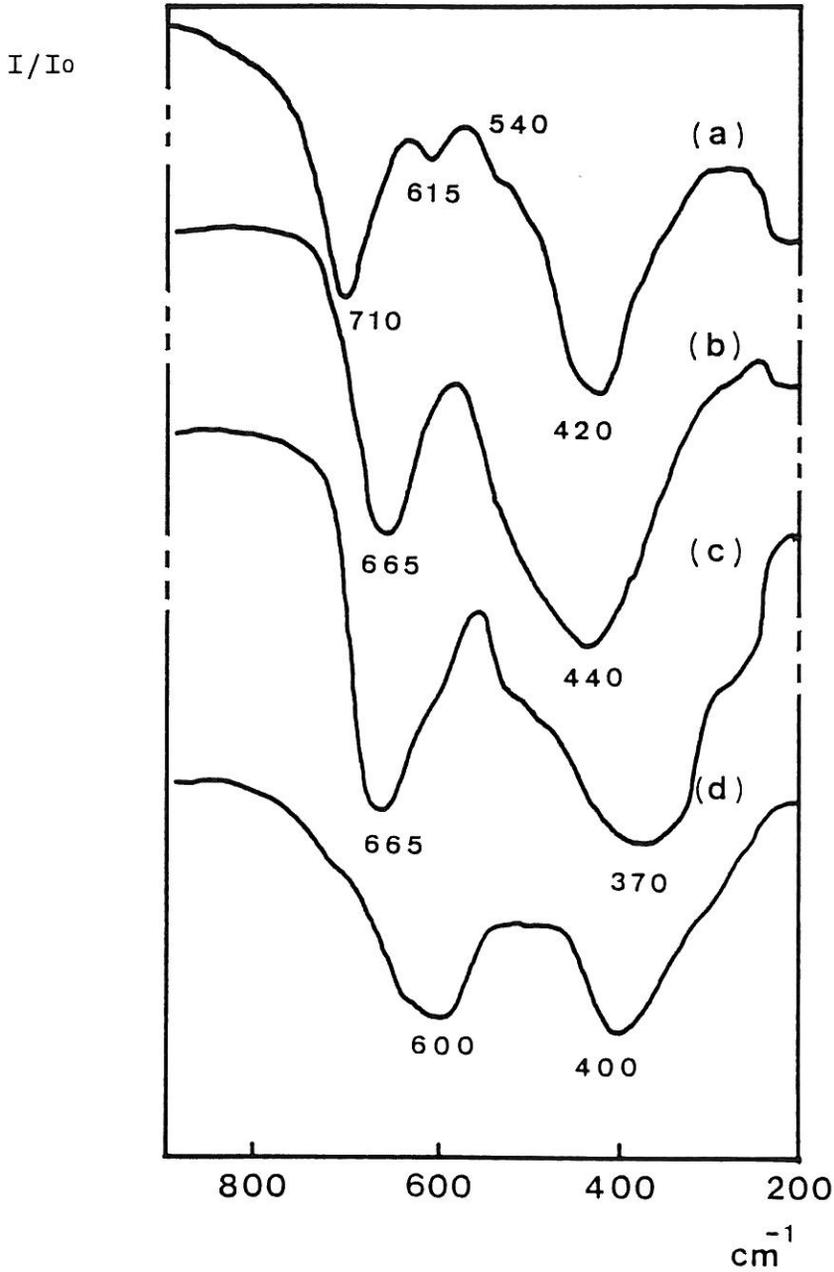


Fig. 3. Spectres d'absorption Infra-Rouge à 300K pour  
 $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Mg}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  (a),  $\text{SrLaAl}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  (b)  
 $\text{SrLaGa}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  (c) et  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$  (d)

pas cette interprétation, elle résulte sans doute d'un affaiblissement des liaisons Sr-O concernées.

#### IV/ ETUDE MAGNETIQUE

L'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique (corrigée de la susceptibilité diamagnétique des divers ions présents dans la matrice)  $\chi_M'^{-1}$  illustrée par les figures 4, 5 et 6 pour  $M' = \text{Al}$ , Ga et Ti caractérise le changement de configuration électronique du cobalt. On observe en effet une diminution continue de  $\Delta\chi_M'^{-1}/\Delta T$ , ce qui implique un accroissement progressif avec la température du moment magnétique effectif  $\mu_{\text{eff}}$  pour les trois courbes  $\chi_M'^{-1} = f(T)$ .

Lorsqu'on compare la variation thermique de  $\chi_M'^{-1}$  pour  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  et  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  (Fig. 7), deux remarques peuvent être formulées :

- Pour une même température la valeur de  $\chi_M'^{-1}$  est beaucoup plus faible pour la phase au titane. Il en découle que le moment effectif moyen  $\mu_{\text{eff}}$  est plus important pour  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  que pour  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$ . Un tel comportement implique, sur la base d'un changement de configuration électronique de Co(III), un plus faible pourcentage de l'état de spin  $S \neq 0$  pour le composé du titane.

Si pour l'oxyde de magnésium on observe un maximum pour la courbe  $\chi_M'^{-1} = f(T)$ , en revanche pour celle correspondant au titane aucune décroissance de  $\chi_M'^{-1}$  apparaît jusqu'à 800K environ (Fig. 7). Comme du fait de la différence de taille entre  $M'$  et Co (tableau III) c'est vraisemblablement pour la phase  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  qu'un ordre à courte distance (Ti, Co)

	$\nu_{[(A,A')-O]} (\text{cm}^{-1})$
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	710
$\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	665
$\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	665
$\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$	600

Fréquences des bandes d'absorption attribuées  
aux diverses liaisons (A,A')-O

TABLEAU IV



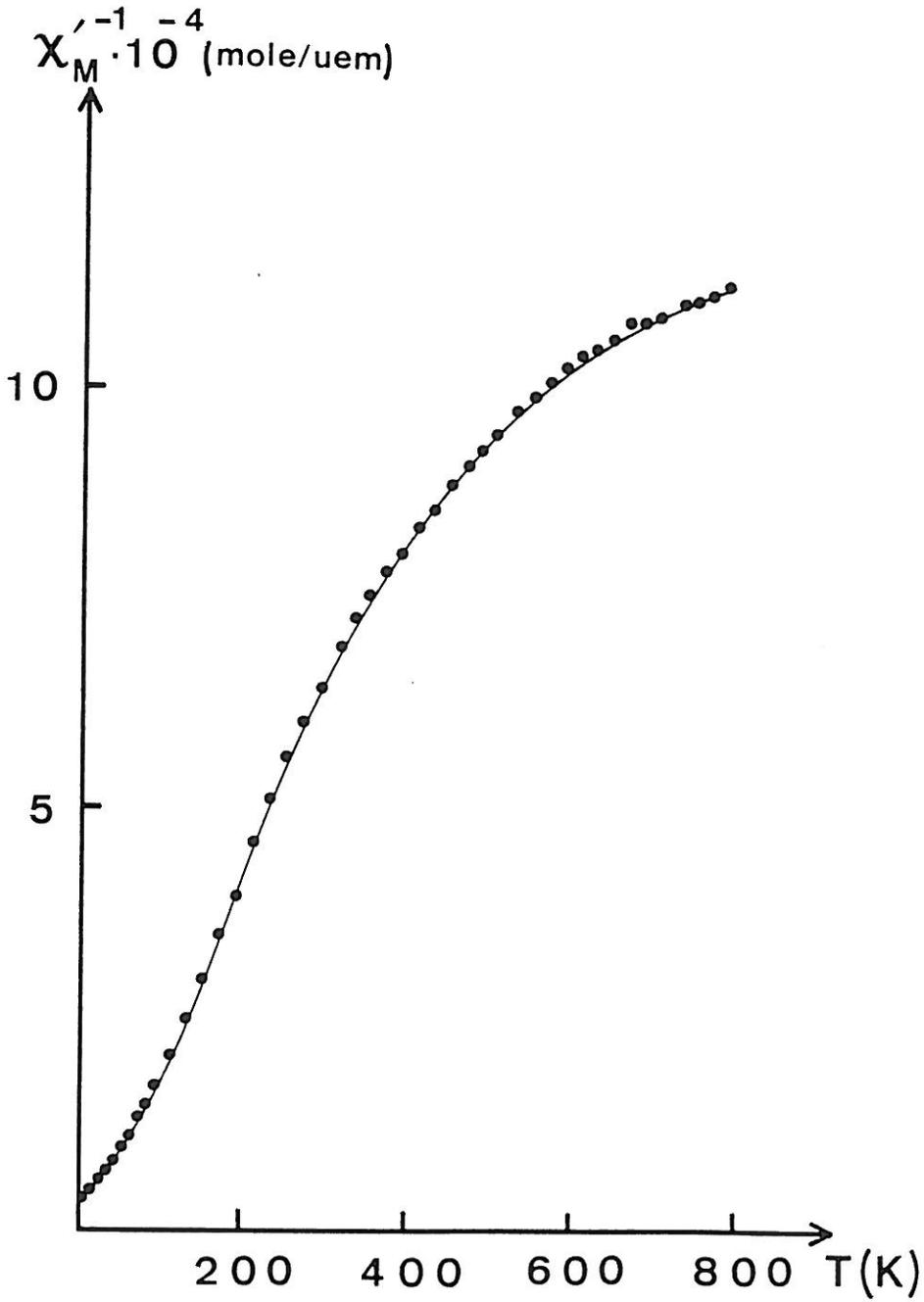


Fig. 4. Variation de  $\chi_M'^{-1} = f(T)$  pour  $\text{SrLaAl}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$

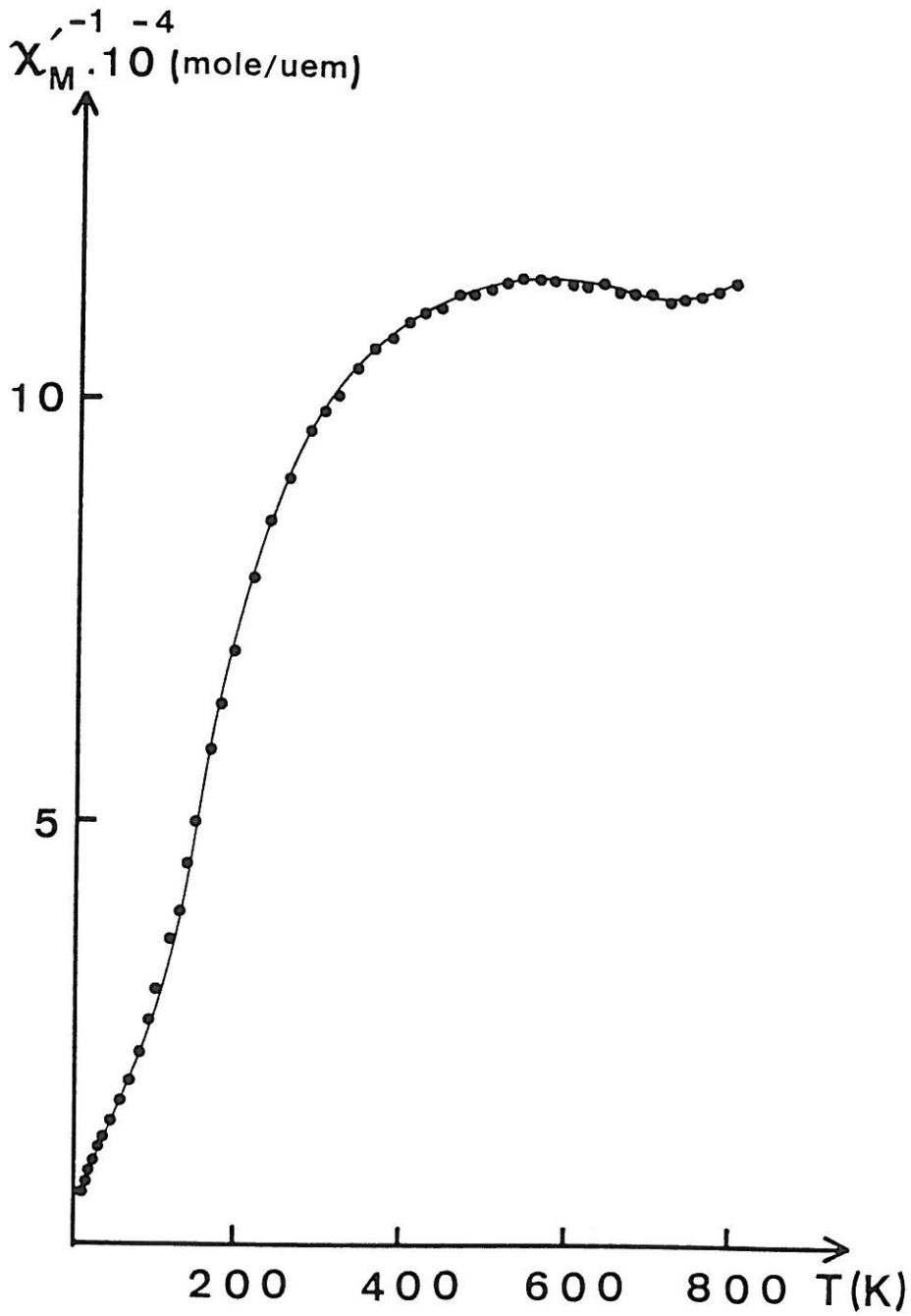


Fig. 5. Variation de  $\chi_M'^{-1} = f(T)$  pour  $\text{SrLaGa}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$

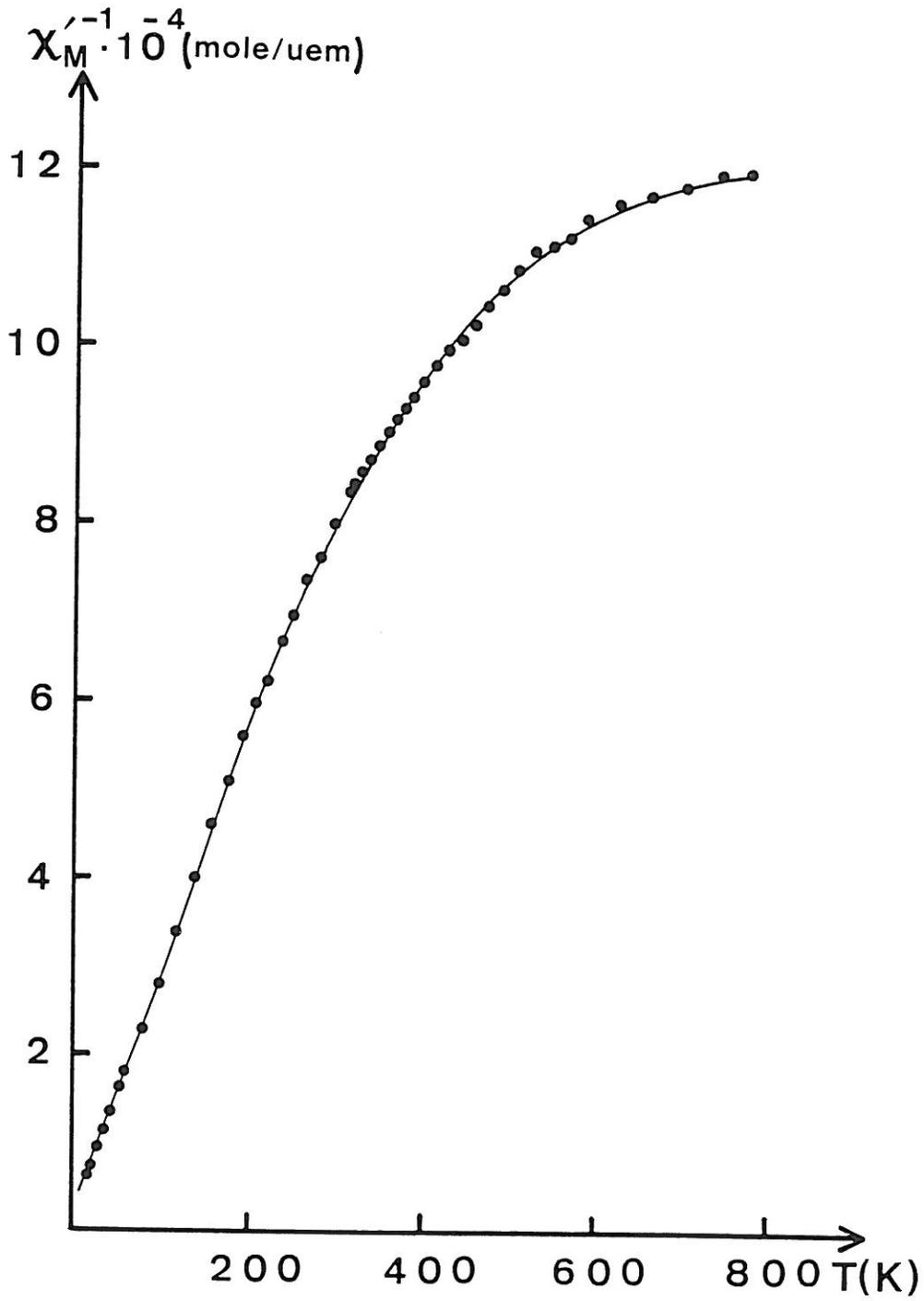


Fig. 6. Variation de  $\chi_M'^{-1} = f(T)$  pour  $\text{Sr}_{1,50}\text{La}_{0,50}\text{Ti}_{0,50}\text{Co}_{0,50}\text{O}_4$

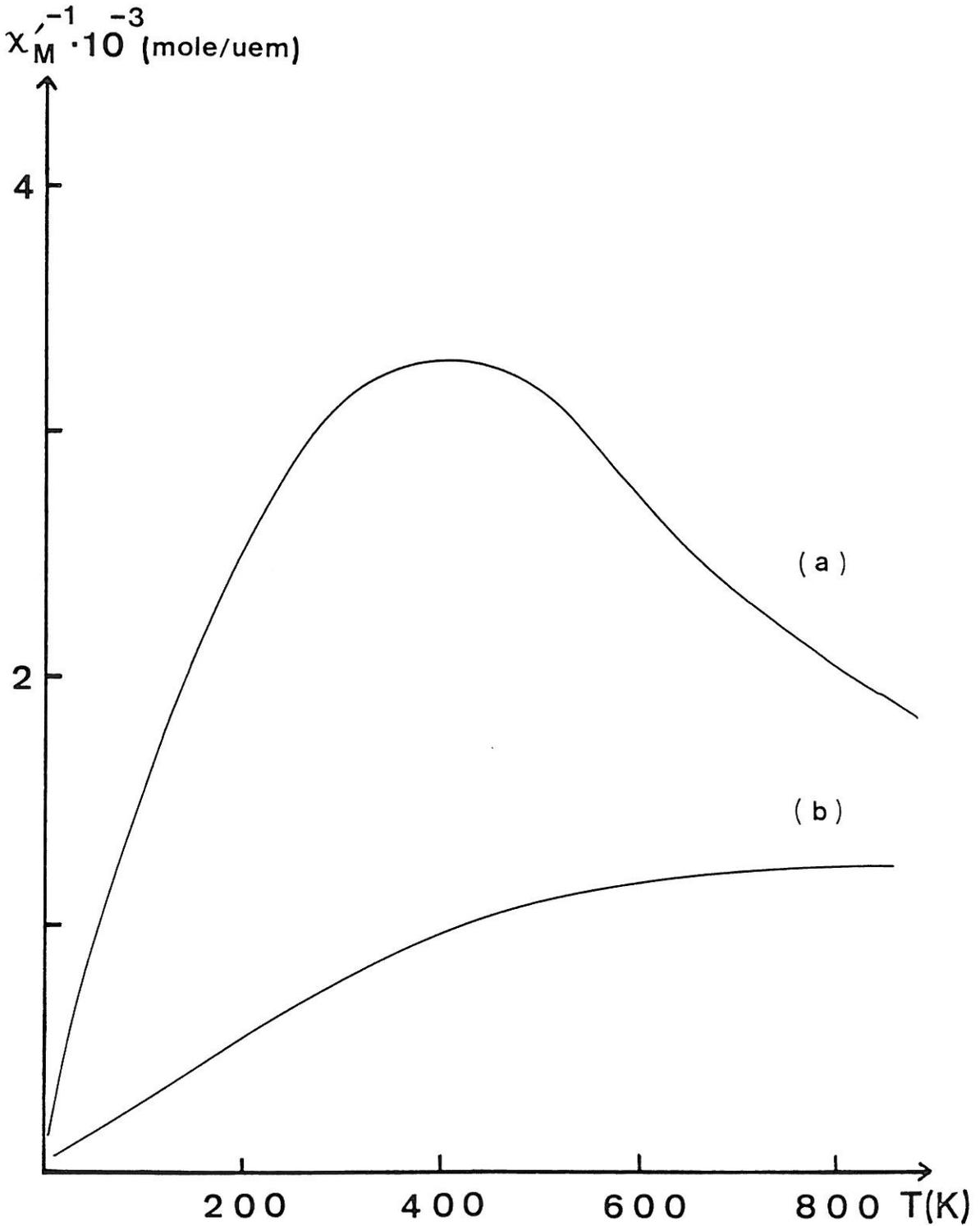


Fig. 7. Représentation simultanée des courbes  $\chi_M'^{-1} = f(T)$  pour  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  (a) et  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$  (b)

est le plus parfait, nous avons tenté de paramétrer la courbe magnétique correspondante.

La faible valeur du rapport  $c_0/a_0$  observée pour  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $c_0/a_0 \approx 3.28$ ) (tableau II), qui est proche de celle trouvée pour la phase  $Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $c_0/a_0 \approx 3.27$ ) suggère que la configuration de spin intermédiaire du cobalt(III) ( ${}^3B_{2g}$ ,  $S = 1$ ) ( $d_{yz}^2 d_{zx}^2 d_{xy}^1 d_z^1 d_{x-y}^0$ ) qui implique une importante distorsion de type JAHN-TELLER, ne participe pas de manière significative à la transition donnée.

Comme pour les phases  $(A,A')_2M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $A = Sr, Ba$  ;  $A' = La$  ;  $M' = Mg, Zn$ ) précédemment étudiées (4,6) la susceptibilité magnétique a été déconvoluée en plusieurs contributions :

$$\chi_M = \chi_{diam} + 0.50\alpha + \frac{3.38x_1}{T-\theta_p} + \frac{3.38x_2}{T} \cdot \frac{15\exp(-\Delta'/kT)}{1+15\exp(-\Delta'/kT)} + \frac{x_3}{T} C_{Co(III)} Y(T),$$

où  $\chi_{diam}$  est la contribution diamagnétique des ions présents ( $-88.10^{-6}$  uem.mole $^{-1}$ ).

$N\alpha$  est le terme de second ordre de VAN VLECK représentant le paramagnétisme constant qui caractérise le cobalt à spin faible :

$$N\alpha = 8Nk^2\beta^2/10Dq \text{ uem.mole}^{-1}.$$

Si le facteur de liaison  $k$  est supposé égal à 1 et si on estime le paramètre de champ cristallin  $10Dq$  à  $20\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $N\alpha$  est égal à  $50.10^{-6}$  uem pour  $0.50 \text{ Co(III)}$  à l'état spin faible.

Le troisième terme ( $A_3$ ) représente une contribution due à des impuretés magnétiques telles que des ions  $Co(III)$  à spin fort qui existeraient déjà à basse température par suite de défauts structuraux (par exemple des lacunes d'oxygène).

$$A_3 = \frac{C_1 x_1}{T-\theta}$$

La constante de Curie du cobalt(III) à spin fort  $C_1$  est supposée égale à 3.38 (12).

Sur la base de cette hypothèse, la valeur importante obtenue dans le second terme pour  $x_1$  pour la phase au titane ( $X_1 = 0.095$ ) suggère l'existence d'un plus grand nombre de défauts que pour l'oxyde de magnésium ( $X_1 = 0.016$ ), observation en accord avec le dosage chimique et son imprécision (tableau I).

Le quatrième terme ( $A_4$ ) caractérise la transition  ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^5E_g$  ( ${}^5T_{2g}$ ) pour les ions Co(III) près de la surface des cristallites :

$$A_4 = \frac{3.38x_2}{T} \cdot \frac{15\exp(-\Delta'/kT)}{1+15\exp(-\Delta'/kT)}$$

Pour  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$  les valeurs de  $x_2$  et de  $\Delta'$  sont respectivement  $x_2 \approx 0.0078$  et  $\Delta' \approx 280K$  (soit sensiblement  $195 \text{ cm}^{-1}$ ). Elles sont du même ordre de grandeur, aux erreurs expérimentales près, à celles obtenues pour la phase au magnésium ( $x_2 \approx 0.0069$  et  $\Delta' \approx 315K$ , soit  $219 \text{ cm}^{-1}$ ).

La fonction  $Y(T)$  correspond à la fraction  $x_3$  de cobalt(III) à l'état de spin fort obtenue par accroissement de température ( $x_3 = 0.50 - x_1 - x_2$ ).

Les variations thermiques des diverses contributions magnétiques à la susceptibilité molaire  $\chi_M$  sont données à la figure 8. Comme la courbe  $\chi_M^{-1} = f(T)$  ne présente pas, comme pour les phases renfermant dans les plans xOy le magnésium ou le zinc, un maximum bien défini, l'erreur sur le paramétrage de la courbe

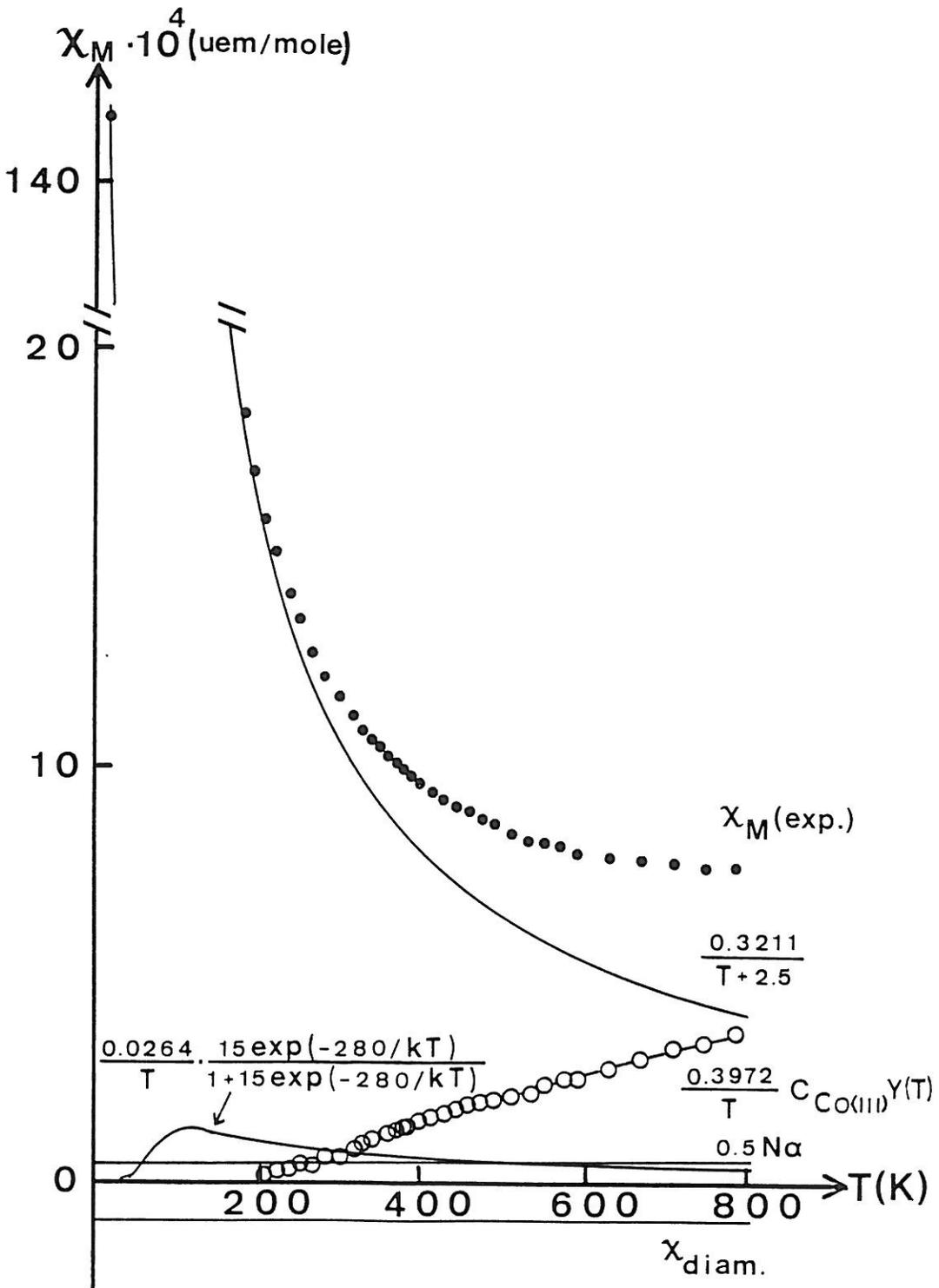


Fig. 8. Variations thermiques des diverses contributions magnétiques à la susceptibilité molaire  $\chi_M(\text{exp})$  pour les phases  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$

magnétique est probablement plus importante pour les nouveaux oxydes.

En utilisant le modèle de SLICHTER et DRICKAMER qui considère :

$$G = X_{HS} G_{HS} + (1-X_{HS}) G_{LS} + \Gamma X_{HS} (1-X_{HS}) - TS_{MIXT.}$$

où :

\*  $G_{HS}$  et  $G_{LS}$  sont les énergies libres molaires pour les ions à spin faible et à spin fort,

\*  $\Gamma$  est un paramètre d'interaction entre les ions voisins,

\*  $S_{mixt.}$  représente l'entropie de mélange des espèces à spin fort et à spin faible :

$$S_{mixt.} = R[x_{HS} \ln x_{HS} + (1-x_{HS}) \ln(1-x_{HS})]$$

A l'équilibre  $(\frac{\partial G}{\partial x_{HS}})_{P,T} = 0$  conduit à l'expression :

$$\ln\left(\frac{x_{HS}}{1-x_{HS}}\right) = - \frac{\Delta H + \Gamma(1-2x_{HS})}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

La variation de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  ( $K = \frac{x_{HS}}{1-x_{HS}}$ ) représentée à la figure 9, conduit aux valeurs de  $\Delta H$ ,  $\Gamma$  et  $\Delta S$  ( $\Delta H^\circ \approx 3746$  cal.mole<sup>-1</sup>,  $\Delta S^\circ \approx 2,08$  cal.mole<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>,  $\Gamma \approx -25$  cal.mole<sup>-1</sup>).

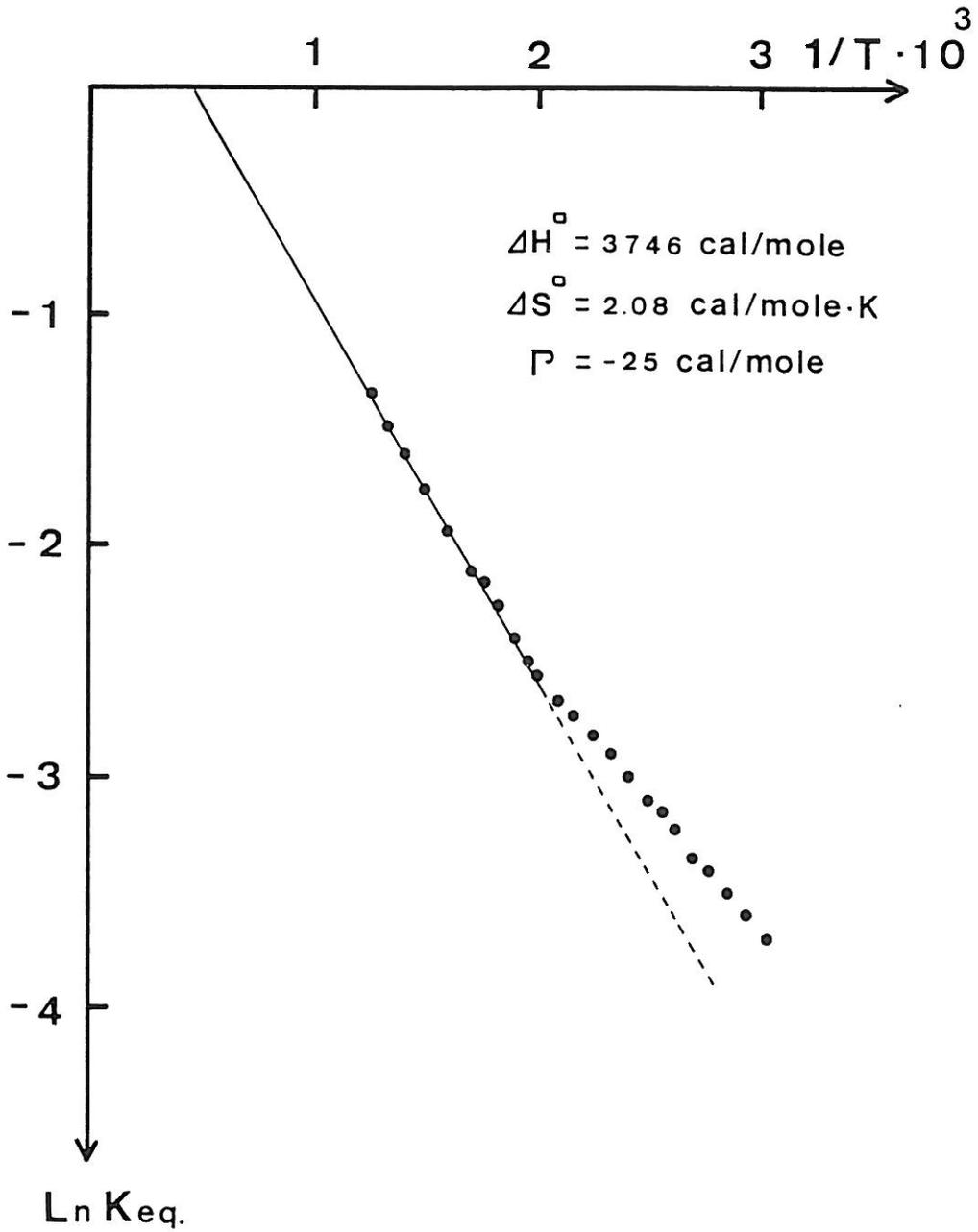


Fig. 9. Variation de LnK en fonction de  $1/T$  [ $K=x_{HS}/(1-x_{HS})$ ] pour la phase  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{O}_4$

V/ DISCUSSION DE LA TRANSITION DES SPINS EN FONCTION DE LA NATURE DES LIAISONS CONCURRENTIELLES

Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Gamma$  sont comparées à celles calculées pour divers oxydes de cobalt(III) de structure de type  $K_2NiF_4$  et présentant divers types de substitutions cationiques (tableau V).

$\Delta H^\circ$  correspond à la différence d'énergie entre les niveaux  ${}^1A_{1g}$  et  ${}^5E_g$  [terme issu de  ${}^5T_{2g}$  dans un environnement de symétrie  $D_{4h}$  (1)]. Toute diminution de  $\Delta H^\circ$  implique une décroissance de la valeur de  $\overline{Dq}/B$  au site du cobalt(III).

Une chute de  $\Delta H^\circ$  est effectivement observée soit par affaiblissement des liaisons (A,A')-O le long de l'axe c (cf.  $Sr_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$  et  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$ ), soit lors du renforcement de la liaison M'-O dans les plans perovskite (substitution de Mg par Zn au sein du réseau  $Sr_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$ ) (15).

On peut cependant noter que si dans le premier cas on observe une variation  $\Delta H^\circ/H^\circ$  de l'ordre de 40 %, en revanche elle n'est que de 20 % environ dans le second.

Si l'on considère le rayon moyen (A,A')  $(\bar{r}_{(A,A')}) = \frac{x r_A^{CN.9} + (2-x) r_{A'}^{CN.9}}{2}$  au sein de la phase  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $\bar{r} \approx 1.28_6 \text{ \AA}$ ) comme étant du même ordre de grandeur que celui calculé par l'oxyde  $Ba_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Co_{0.50}O_4$  ( $\bar{r} \approx 1.27_8 \text{ \AA}$ ), on constate une variation de  $\Delta H^\circ$  du même ordre (20 %) que celle observée précédemment (remplacement de Mg par Zn au sein de  $Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$ ). Il convient cependant de souligner que la différence de taille des ions M' est bien différente dans les deux cas :

	$\Delta H^\circ$ (cal.mole <sup>-1</sup> )	$\Gamma$ (cal.mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (cal.mole <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Ba <sub>0.50</sub> La <sub>1.50</sub> Zn <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> O <sub>4</sub>	2973	-186	2,42
Sr <sub>0.50</sub> La <sub>1.50</sub> Mg <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> O <sub>4</sub>	6170	-425	4,07
Sr <sub>0.50</sub> La <sub>1.50</sub> Zn <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> O <sub>4</sub>	4960	-41	3.68
Sr <sub>1.50</sub> La <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.50</sub> Co <sub>0.50</sub> O <sub>4</sub>	3746	-25	2,08

Paramètres thermodynamiques utilisés dans le modèle de Slichter et Drickamer et caractérisant la transition spin faible (<sup>1</sup>A<sub>1g</sub>) —> spin fort [<sup>5</sup>E<sub>g</sub> (<sup>5</sup>T<sub>2g</sub>)] du cobalt(III) dans un réseau oxygéné de structure dérivée du type K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>

TABLEAU V

$$\Delta r_1 (r_{Zn}^{CN.6} - r_{Mg}^{CN.6}) \approx 0.02 \text{ \AA}$$

$$\Delta r_2 (r_{Zn}^{CN.6} - r_{Ti}^{CN.6}) \approx 0.14 \text{ \AA}$$

Un tel phénomène suggère que l'expansion du réseau lié à la taille des ions en coordinence 9 exerce une influence prépondérante sur la valeur du champ cristallin au site du cobalt(III).

Le paramètre  $\Gamma$  caractérise l'influence de la transition spin faible  $\rightarrow$  spin fort sur le proche environnement. Il rend compte en particulier de l'effet de compression induit par l'accroissement de taille du cobalt(III) lors de la transition. Les ions Co(III) occupant les couches de type perovskite, c'est la nature des ions M' qui déterminera la valeur de  $\Gamma$ . Le remplacement de (Mg-O) par une liaison plus covalente (Zn-O) (valeurs respectives de l'ionicté selon PAULING : 0.70 et 0.56) conduit à une variation de  $\Gamma$  de -425 à -41 cal.mole<sup>-1</sup>.

Si l'on considère la substitution de Sr par Ba au sein de la matrice A'<sub>0.50</sub>La<sub>1.50</sub>Zn<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub>, le paramètre  $\Gamma$  varie de -41 à -186 cal.mole<sup>-1</sup>. Ce phénomène peut aussi s'expliquer par une dilatation du réseau qui tendrait à diminuer la covalence des liaisons concurrentielles (M'-O) dans les plans xOy, mais également celle des liaisons (Co-O).

Si on compare les phases Ba<sub>0.50</sub>La<sub>1.50</sub>Zn<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub> et Sr<sub>1.50</sub>La<sub>0.50</sub>Ti<sub>0.50</sub>Co<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub>, pour lesquelles la taille moyenne des ions A, A', est voisine (tableau IV), la variation de  $\Gamma$  de -186 à -25 cal.mole<sup>-1</sup> peut également être attribuée au renforcement des liaisons (M'-O) (la valeur de l'ionicté selon PAULING passant de 0.56 à 0.48 environ). La conséquence en est un affaiblissement des liaisons Co-O. Celui-ci expliquerait l'apparition à température plus

basse d'un nombre relativement important d'ions cobalt à spin fort précédemment relevé.

Au sein d'un réseau oxygéné de symétrie quadratique et de structure  $K_2NiF_4$ , il semble donc que la variation du champ cristallin associée au changement de taille des ions en coordinence 9 exerce sur la covalence des liaisons Co-O une influence plus importante que les effets de compétition au sein des couches perovskite. Il en résulte pour le cobalt(III) une transition spin faible ( ${}^1A_{1g}$ )  $\longrightarrow$  spin fort [ ${}^5E_g$  ( ${}^5T_{2g}$ )] à température plus basse.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), 93, 313 (1989).
- (2) L.M. ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J.M. DANCE et P. HAGENMULLER, J. Solid State Chem., 78, 46 (1989).
- (3) G. DEMAZEAU, High Pressure Chemical Synthesis. Editors. J. JURCZAK et B. BARANOWSKI, Chapitre 5, p. 101. ELSEVIER (Amsterdam, Oxford, New-York, Tokyo) (1989).
- (4) G. DEMAZEAU, S.H. BYEON, J.M. DANCE, J.H. CHOY, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Eur. J. Solid State Inorg. Chem., en cours de parution (1991).
- (5) S.H. BYEON, G. DEMAZEAU, L. FOURNES et J.H. CHOY, en cours de parution.
- (6) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, L.M. ZHU et P. HAGENMULLER, z. anorg. allg. chem., 555, 64 (1989).
- (7) G. BLASSE, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2683 (1965).
- (8) R.D. SHANNON et C.T. PREWITT, Acta Crystallogra, B25, 928 (1969).
- (9) G. BLASSE et A.F. CORSMIT, J. Solid State Chem., 6, 513 (1973).
- (10) A.F. CORSMIT, H.E. HOEFDRAAD et G. BLASSE, J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 3401 (1972).
- (11) J.H. CHOY, G. DEMAZEAU et S.H. BYEON, J. Solid State Chem., 80, 40 (1989).
- (12) G. BLASSE, J. Appl. Phys., 36, 879 (1965).
- (13) C.P. SLICHTER et H.G. DRICKAMER, J. Chem. Phys., 56, 2142 (1972).

(14) L. PAULING, The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed. Cornell Univ. Press (1960).

(15) S.H. BYEON et G. DEMAZEAU, J. Solid State Chem., en cours de parution.

LEGENDE DES FIGURES

Figure. 1. Stabilisation énergétique évaluée en unités  $Dq/B$  des divers termes spectroscopiques qui caractérisent les ions  $d^4$ (a) et  $d^6$ (b) en fonction de la distorsion quadratique  $\theta$

Figure. 2. Environnement structural de l'octaèdre  $(MO_6)$  au sein d'un réseau  $(A,A')_2M'_{0.50}Co_{0.50}O_4$  de structure  $K_2NiF_4$

Figure. 3. Spectres d'absorption Infra-Rouge à 300K pour

$Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (a),  $SrLaAl_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (b)  
 $SrLaGa_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (c) et  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (d)

Figure. 4. Variation de  $\chi'_M{}^{-1} = f(T)$  pour  $SrLaAl_{0.50}Co_{0.50}O_4$

Figure. 5. Variation de  $\chi'_M{}^{-1} = f(T)$  pour  $SrLaGa_{0.50}Co_{0.50}O_4$

Figure. 6. Variation de  $\chi'_M{}^{-1} = f(T)$  pour  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$

Figure. 7. Représentation simultanée des courbes  $\chi'_M{}^{-1} = f(T)$  pour

$Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (a) et  
 $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$  (b)

Figure. 8. Variations thermiques des diverses contributions magnétiques à la susceptibilité molaire  $\chi_M(\text{exp})$  pour les phases  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$

Figure. 9. Variation de  $\ln K$  en fonction de  $1/T$  [ $K=x_{HS}/(1-x_{HS})$ ] pour la phase  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Co_{0.50}O_4$

CHAPITRE II

INFLUENCE DES LIAISONS CHIMIQUES ENTOURANT UN OCTAEDRE ( $\text{NiO}_6$ )  
AU SEIN D'UN RESEAU OXYGENE DE TYPE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$   
SUR LA DISTORSION ET LA STABILISATION DU NICKEL(III) A SPIN FAIBLE

CHAPITRE II

II-1

LIAISONS CONCURRENTIELLES ET DISTORSIONS STRUCTURALES  
LOCALES AU SEIN D'OXYDES DU NICKEL(III)  
DE STRUCTURE  $K_2NiF_4$

---

COMPETING AND LOCAL DISTORSIONS IN NICKEL(III) OXIDES  
WITH  $K_2NiF_4$ -TYPE STRUCTURE

*European Journal of Solid State  
and Inorganic Chemistry  
(en cours de parution)*

**COMPETING BONDS AND LOCAL STRUCTURAL DISTORTIONS  
IN NICKEL(III) OXIDES WITH  $K_2NiF_4$  - TYPE STRUCTURE**

S-H. BYEON, G. DEMAZEAU, J-H. CHOY\* and J.M. DANCE

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cédex (FRANCE)

\* Department of Chemistry, College of Natural Sciences  
Seoul National University, 151-742 Seoul (KOREA)

ABSTRACT - Two new Ni(III) oxides with  $K_2NiF_4$ -type structure,  $A'_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  ( $A' = Ca$  and  $Ba$ ), were prepared using high oxygen pressure (1500 bar). The stabilization of Ni(III) was confirmed by the chemical titration and the magnetic susceptibility measurement. Through the results of EPR and IR spectroscopies the influence of the axial competing bond on the local distortion of  $(NiO_6)$  octahedron was discussed.

The unusual oxidation state Ni(III) has been stabilized and intensively studied these last fifteen years(1-8), mainly in perovskite(2,3,8) or  $K_2NiF_4$ -type oxygen lattices(4-7). Nickel (III) oxides present two main interests :

- the increase of the covalency in the Ni-O bond from Ni(II) to Ni(III) can induce strong modifications in physical properties,

- the possibility of two different electronic configurations; low-spin  $(t_{2g}^6 e_g^1)$  ( $S = 1/2$ ) and high-spin  $(t_{2g}^5 e_g^2)$  ( $S = 3/2$ ) states.

The stability of these spin-states depends on two sets of factors :

- those induced by the structural and chemical bonding conditions characterizing the lattice,

- those governing the formation of the lattice (pressure, temperature, etc.).

Concerning the first set, in a first approximation, five parameters can be selected :

- the Racah parameter B,
- the crystal-field energy  $Dq$ ,
- the transfer integral  $b$ ,
- the repulsion parameter  $U$ ,
- the last is dependent on the lattice structure. Such a parameter is important for governing the physical properties.

The pressure and temperature conditions are the principal factors for preparing the solid phases. For example the stabilization of an high oxidation state is strongly correlated to the oxygen pressures used for the synthesis(9).

A recent model(10) based on the Tanabe-Sugano diagrams(11) and the energy of d orbitals in different surroundings calculated by KRISHNAMURTHY and SCHAAP(12) has underlined the role played by the local  $D_{4h}$  distortion on the electronic configuration adopted by the d element.

In the  $K_2NiF_4$ -type structure the local distortion of the  $(MO_6)$  octahedron depends closely on the concurrential chemical bonding along the c axis as well as in the perovskite layer (Fig. 1). A recent study of  $La_2Li_{0.5}Ni_{0.5}O_4$ ,  $Sr_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  and  $Sr_{1.5}La_{0.5}Ti_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  oxides has shown, through EPR characterization of Ni(III), the correlation between the covalency of the chemical bonds surrounding  $(NiO_6)$  octahedra and their structural distortion (elongation or compression)(13). In this study the objective was to precise the influence of the covalency of the average axial chemical bond on the structural distortion of the  $(NiO_6)$  octahedra, the competing equatorial bond being constant. For this,  $A'_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni(III)_{0.5}O_4$  ( $A' = Ca$  and  $Ba$ ) compositions have been selected.

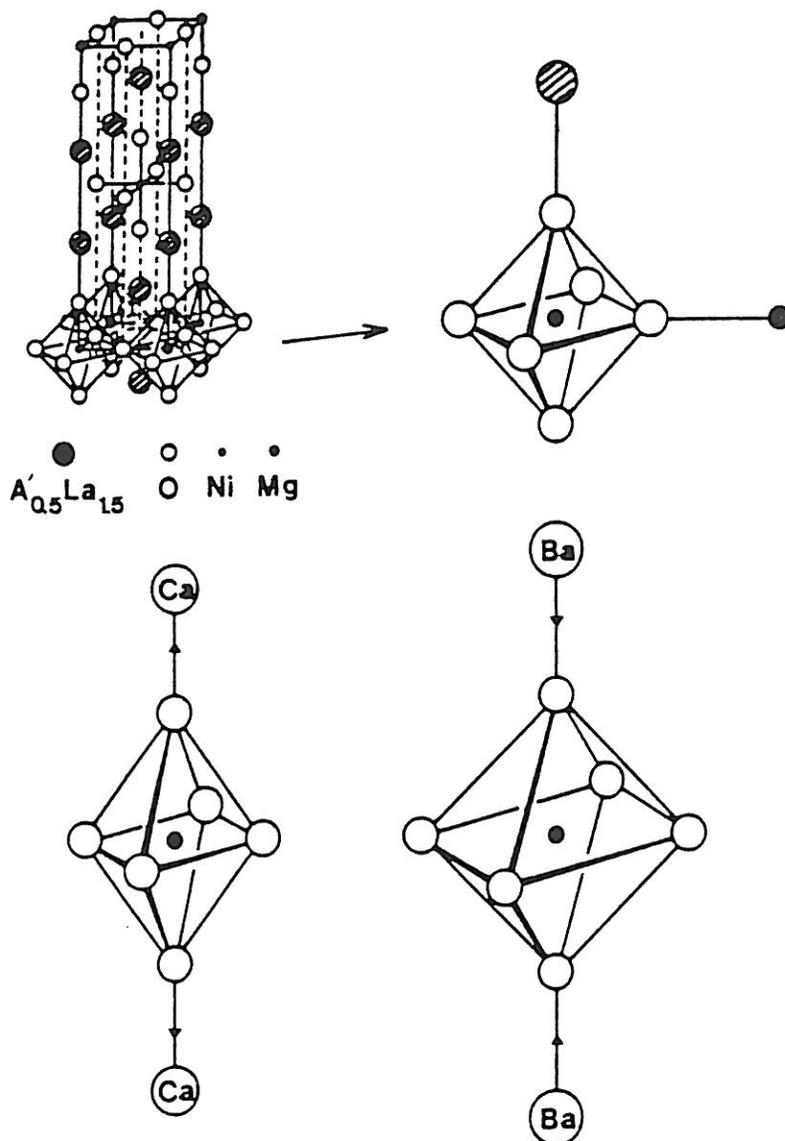


Fig. 1 :  $K_2NiF_4$  structure showing the influence of the chemical bonding environment on the local  $(NiO_6)$  octahedral distortion.

I - PREPARATION OF THE  $A'_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni(III)_{0.5}O_4$  ( $A' = Ca, Ba$ ) OXIDES

The stoichiometric mixture of  $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  (or  $Ba(NO_3)_2$ ),  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  and  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  was slowly decomposed in the air. The residue was ground and heated in the oxygen flow for 48 hours at  $1000^\circ C$  and for 80 hours at  $960^\circ C$  for  $A=Ca$  and  $Ba$ , respectively. Such high temperature treatments were periodically interrupted for regrindings. For the  $Ba$  phase a preliminary oxygen pressure treatment (100 bar) was required to obtain a

single phase. For both compounds, after the preparation of a single  $K_2NiF_4$ -type phase, a high oxygen pressure treatment ( $P \approx 1,5$  kbar) was applied in order to stabilize Ni(III), the heating temperatures being close to 850 and 750°C for  $Ca_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  and  $Ba_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$ , respectively.

The oxidation state of nickel ion was determined by chemical iodometric titration. The average oxidation number was  $3,02 \pm 0,04$  for the calcium phase and  $2,96 \pm 0,03$  for that with barium.

## II - X-RAY DIFFRACTION STUDY

X-ray diffraction patterns of both phases characterize a tetragonal  $K_2NiF_4$ -type structure. The unit cell parameters are given in Table I and compared with different isotypic oxides containing Ni(III). The weak line observed on the Guinier spectrum of  $Sr_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  oxide has led to an indexation with a multiple cell ( $a = a_0\sqrt{2}$ ,  $c = c_0$ )(13). Such a supercell attributed to a 1:1 Mg/Ni ordering in the perovskite layers has not been detected for the calcium and barium phases. Due to the size difference between Mg(II) ( $r = 0,72\text{Å}$ ) and Ni(III) ( $r = 0,56\text{Å}$ )(14) and the charge difference, however, an Mg/Ni ordering could be expected in both two phases.

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$c_0/a_0$
$La_2Li_{0,50}Ni_{0,50}O_4$	3,756	12,87	3,43
$Ca_{0,50}La_{1,50}Mg_{0,50}Ni_{0,50}O_4$	3,826	12,64	3,30
$Sr_{0,50}La_{1,50}Mg_{0,50}Ni_{0,50}O_4$	3,84	12,78	3,33
$Ba_{0,50}La_{1,50}Mg_{0,50}Ni_{0,50}O_4$	3,850	12,86	3,34
$Sr_{1,50}La_{0,50}Ti_{0,50}Ni_{0,50}O_4$	3,86	12,58	3,26

TABLE I - Unit cell parameters of various Ni(III) oxides with  $K_2NiF_4$ -type structure.

### III - EPR STUDY

EPR spectra at room and liquid helium temperatures for  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  and  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  are given in Fig. 2.

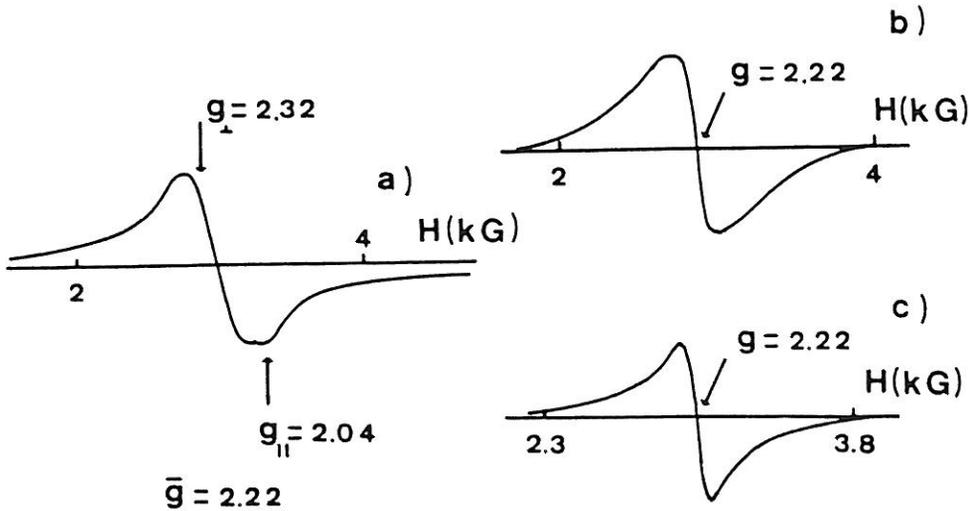


Fig. 2 : X-band EPR spectra of  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  at 4,2K (a) and  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  at room temperature (b) and 4,2K (c).

For the calcium phase no EPR signal was observed at room temperature and only a very broad signal was detected at low temperature. This phenomenon could be attributed to very short relaxation time. Comparing the spectra at 4,2K for both phases, if EPR signal corresponding to the calcium phase is anisotropic ( $g_{\perp} \simeq 2,32$  and  $g_{\parallel} \simeq 2,04$ ), on the contrary, that of the barium one is approximately isotropic ( $g = 2,22$ ). Supposing the absence of a dynamic Jahn-Teller effect at liquid helium temperature, such a difference could be attributed to the difference of the local structural distortion for  $(\text{NiO}_6)$  octahedra. The replacement of Ca-O bond by a weaker Ba-O one as competing bond along the c axis leads to an increase of the covalency of  $(\text{Ni(III)-O})_z$  bond

and consequently to a decrease of the structural elongation from the calcium to barium phase (Fig. 1). The same phenomenon has been observed in the strontium phase ( $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ ). This result is in good agreement with previous infra-red study of  $\text{A}'_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$  ( $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}$  and  $\text{Ba}$ )(15).

#### IV - IR STUDY

The IR spectra for polycrystalline samples  $\text{A}'_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  ( $\text{A}' = \text{Ca}$  and  $\text{Ba}$ ) given in Fig. 3 were obtained at room temperature.

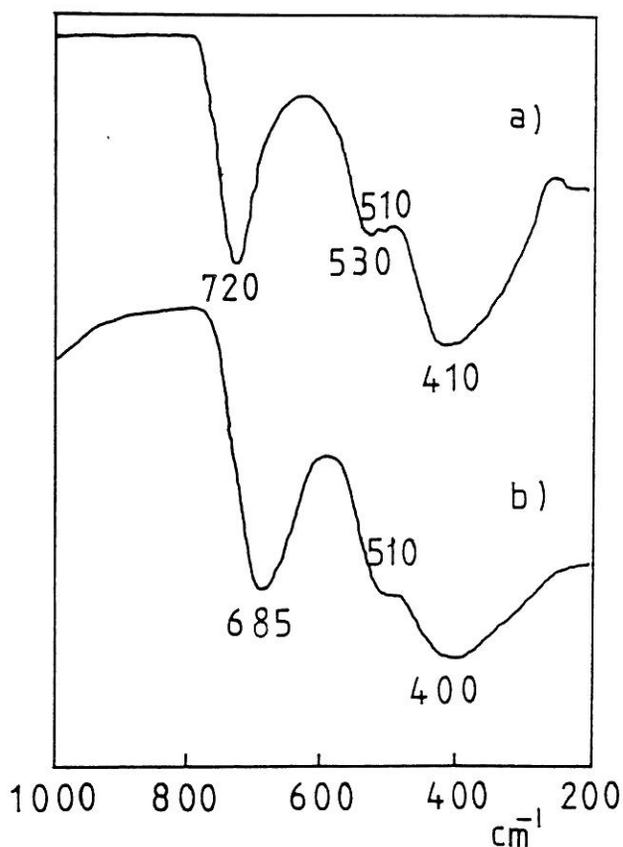


Fig. 3 : IR spectra for  $\text{A}'_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  with  $\text{A}' = \text{Ca}$  (a) and  $\text{Ba}$  (b) at room temperature.

The strong absorption band around 720 and 685  $\text{cm}^{-1}$  (for Ca and Ba phases, respectively) can be attributed to the  $(A'_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{-O})$  bonds along the c axis(15, 16). The decrease of the frequency from Ca to Ba can be due to weaker axial bonding. Such a weakening would induce a reinforcement of competing  $(\text{Ni-O})_z$  bonds leading to a smaller elongation of the  $(\text{NiO}_6)$  octahedron.

The relatively broad bands around 300-600  $\text{cm}^{-1}$  may be assigned to the vibrational modes of  $(\text{NiO}_6)$  octahedron(15). Group theoretical considerations for the elongated  $(D_{4h})$  and the undistorted  $(O_h)$   $(\text{NiO}_6)$  octahedron shows that lowering of the local symmetry will increase the number of infrared active mode. Thus IR spectroscopy study can evaluate the evolution of the local  $(\text{NiO}_6)$  distortion. For the calcium phase the band around 520  $\text{cm}^{-1}$  splits into doublet with components close to 520 and 510  $\text{cm}^{-1}$  for the barium compound. Whereas a single strong shoulder is observed at 510  $\text{cm}^{-1}$  for the barium compound. This difference suggests that the  $(\text{NiO}_6)$  octahedron is closer to a pure  $O_h$  symmetry in  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  than in  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . The two sets of IR bands confirm the EPR studies.

The slight increase of c/a ratio (3,30 to 3,34) from Ca to Ba phases could be the result of a compensation between the decrease of the elongation for  $(\text{NiO}_6)$  site and the increase of ionic radii ( $r(\text{Ca}^{2+})=1,18 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{Ba}^{2+})=1,37 \text{ \AA}$ ).

## V - MAGNETIC STUDY

Magnetic susceptibility measurements for these phases have been carried out from 4,2 to 300K using a Faraday balance. The thermal evolutions of the reciprocal molar magnetic susceptibilities corrected from diamagnetic contributions are very similar for both Ni(III) phases (Fig. 4 and Fig. 5).

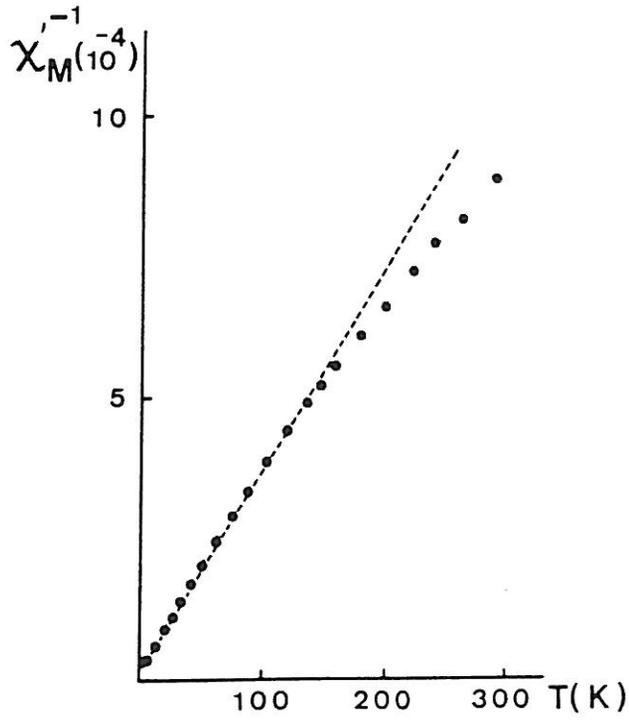


Fig. 4 : Thermal evolution of the reciprocal molar magnetic susceptibility for  $\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

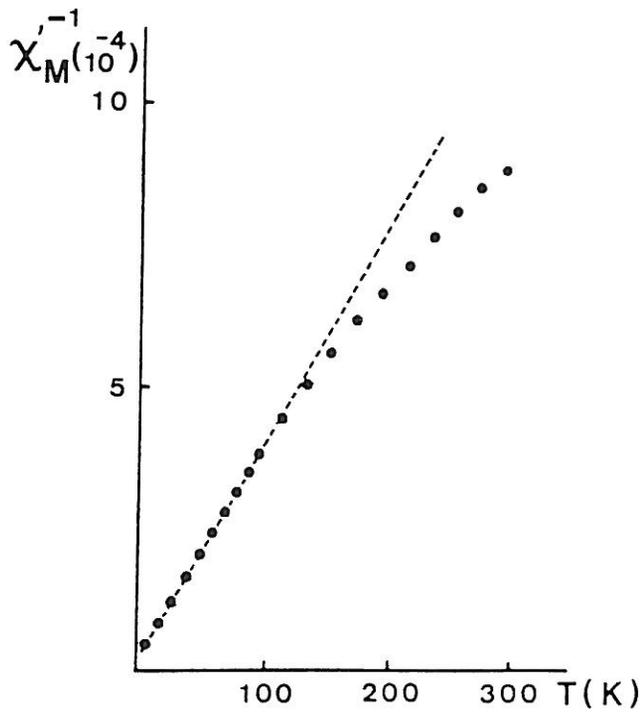


Fig. 5 : Thermal evolution of the reciprocal molar magnetic susceptibility for  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

If we assume that the low spin state ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) is stabilized (i.e.  ${}^2A_{1g} |D_{4h}|$ ) ground term issued from  ${}^2E_g |O_h|$  one), a Van Vleck corrective parameter  $N\alpha$  must be introduced ( $N\alpha = 2N\beta^2 k^2 / \Delta E$  for 0,5 Ni atoms)(16). The fit of the experimental curves ( $\chi_m' = C / (T - \theta_p) + N\alpha$ ) leads to Curie constant values close to 0,54 and 0,52 per one Ni(III) for the calcium and barium phases, respectively. The  $N\alpha$  parameter varies from  $140 \times 10^{-6}$  (Ca) to  $160 \times 10^{-6}$  emu(Ba). These magnetic parameters are very close to those observed for  $Sr_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  ( $C \approx 0,51$  and  $N\alpha = 140 \pm 10 \times 10^{-6}$ ).

### Conclusion

The chemical titration of the  $A'_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  ( $A' =$  Ca and Ba) phases confirms the stabilization of Ni(III) in both oxides. The magnetic measurement are in good agreement with the low-spin state configuration ( $t_{2g}^6 d_{z^2}^1$ ). EPR and IR studies underlined the decrease of the local structural elongation of the ( $NiO_6$ ) octahedron from the calcium phase to the barium one. Such an evolution phase can be explained on the basis of the influence of the competing chemical bond along the c axis in the tetragonal  $K_2NiF_4$ -type structure.

If we assume that the low spin state ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ) is stabilized (i.e.  ${}^2A_{1g} |D_{4h}|$ ) ground term issued from  ${}^2E_g |O_h|$  one), a Van Vleck corrective parameter  $N\alpha$  must be introduced ( $N\alpha = 2N\beta^2 k^2 / \Delta E$  for 0,5 Ni atoms)(16). The fit of the experimental curves ( $\chi_m' = C / (T - \theta_p) + N\alpha$ ) leads to Curie constant values close to 0,54 and 0,52 per one Ni(III) for the calcium and barium phases, respectively. The  $N\alpha$  parameter varies from  $140 \times 10^{-6}$  (Ca) to  $160 \times 10^{-6}$  emu(Ba). These magnetic parameters are very close to those observed for  $Sr_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  ( $C \approx 0,51$  and  $N\alpha = 140 \pm 10 \times 10^{-6}$ ).

### Conclusion

The chemical titration of the  $A'_{0.5}La_{1.5}Mg_{0.5}Ni_{0.5}O_4$  ( $A' =$  Ca and Ba) phases confirms the stabilization of Ni(III) in both oxides. The magnetic measurement are in good agreement with the low-spin state configuration ( $t_{2g}^6 d_{z^2}^1$ ). EPR and IR studies underlined the decrease of the local structural elongation of the ( $NiO_6$ ) octahedron from the calcium phase to the barium one. Such an evolution phase can be explained on the basis of the influence of the competing chemical bond along the c axis in the tetragonal  $K_2NiF_4$ -type structure.

### REFERENCES

- (1) J.B. GOODENOUGH, *Prog. Solid State Chem.*, 1971, **5**, p. 145.
- (2) G. DEMAZEAU, A. MARBEUF, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 1971, **3**, p. 582.
- (3) J.B. GOODENOUGH, N.F. MOTT, M. POUCHARD, G. DEMAZEAU and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 1973, **8**, p. 647.
- (4) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 1976, **18**, p. 159.
- (5) G. DEMAZEAU, J.L. MARTY, M. POUCHARD, T. ROJO, J.M. DANCE and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 1981, **16**, p. 47.
- (6) G. DEMAZEAU, J.L. MARTY, B. BUFFAT, J.M. DANCE, M. POUCHARD, P. DORDOR and B. CHEVALIER, *Mat. Res. Bull.*, 1982, **17**, p. 37.
- (7) R.A. MOHAN RAM, K.K SINGH, W.H. MADHUSUDAN, P. GANGULY and C.N.R. RAO, *Mat. Res. Bull.* 1983, **18**, p. 703.
- (8) J. K. VASSILIOU, M. HORNBOSTEL, R. ZIEBARTH and F.J. DISALVO, *J. Solid State Chem.*, 1989, **81**, p. 208.
- (9) G. DEMAZEAU, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Univ. Bordeaux I, (1973).
- (10) B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 1984, **93**, p. 313.
- (11) Y. TANABE and S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Jpn*, 1954, **9**, p. 753.
- (12) R. KRISHNAMURTHY and W.B. SCHAAP, *J. Chem. Educ.*, 1969, **46**, p. 799.
- (13) L.M. ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J.M. DANCE and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 1989, **78**, p. 46.
- (14) R.D. SHANNON, *Acta Cryst.*, 1976, **A32**, p. 751.
- (15) J.H. CHOY, G. DEMAZEAU and S.H. BYEON, *J. Solid State Chem.*, 1989, **80**, p. 40.
- (16) K.K. SINGH, P. GANGULY and J.B. GOODENOUGH, *J. Solid State Chem.*, 1984, **52**, p. 254.
- (17) B.N. FIGGIS, "Introduction to ligand field", Wiley-Interscience, New York (1973).

CHAPITRE II

II-2

ELABORATION ET PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES  
DE QUELQUES OXYDES DE NICKEL TRIVALENT

---

ELABORATION AND PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES  
OF SOME NICKEL(III) OXIDES

*Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*

312, série II, p. 37-42, 1991.

## Élaboration et propriétés physico-chimiques de quelques oxydes de nickel trivalent

Song-Ho BYEON, Gérard DEMAZEAU, Jin-Ho CHOY et Paul HAGENMULLER

**Résumé** – Le nickel trivalent a été stabilisé au sein des phases  $A'_{0,5}La_{1,5}Zn_{0,5}Ni_{0,5}O_4$  ( $A' = Sr$  et  $Ba$ ) de structure  $K_2NiF_4$ . La comparaison des spectres RPE pour  $Sr_{0,5}La_{1,5}M'_{0,5}Ni_{0,5}O_4$  ( $M' = Mg$  et  $Zn$ ) a montré l'influence du renforcement des liaisons concurrentielles  $M'-O$  au sein des couches de type perovskite sur la distorsion locale de l'environnement octaédrique du nickel à spin faible. Les spectres IR ont confirmé que la liaison  $(A'_{0,5}La_{1,5})-O$  le long de l'axe  $c$  était plus faible pour  $A' = Ba$ , entraînant un renforcement de la liaison  $(Ni-O)_c$  concurrentielle.

### Elaboration and physical-chemical properties of some nickel (III) oxides

**Abstract** – Trivalent nickel has been stabilized in the  $A'_{0,5}La_{1,5}Zn_{0,5}Ni_{0,5}O_4$  ( $A' = Sr$  and  $Ba$ ) lattices with  $K_2NiF_4$ -type structure. A comparison of the EPR spectra for  $Sr_{0,5}La_{1,5}M'_{0,5}Ni_{0,5}O_4$  ( $M' = Mg$  and  $Zn$ ) has shown the influence of the competing  $M'-O$  bonds in the perovskite-type planes on the local distortion of the  $(NiO_6)$  octahedral sites. IR spectroscopy confirmed that the  $(A'_{0,5}La_{1,5})-O$  bonds along the  $c$ -axis are weaker when  $A' = Ba$ , resulting in stronger  $(Ni-O)_c$  bonds.

En site octaédrique le nickel (III) ( $d^7$ ) est susceptible de présenter deux configurations électroniques : l'une à spin faible ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ), l'autre à spin fort ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ). Un modèle simple basé d'une part sur le diagramme de Tanabe-Sugano [1] pour un ion  $d^7$  en site  $O_h$ , d'autre part sur le calcul des énergies des orbitales  $d$  proposé par Krishnamurthy et Schaap [2] a montré qu'une distorsion de type  $D_{4h}$  (élongation-compression le long de l'axe  $c$ ) ne suffisait pas pour induire l'une ou l'autre configuration (fig. 1). La valeur du champ cristallin constitue en fait le facteur prédominant. Il est possible de réduire la valeur de  $10Dq$  au sein du polyèdre  $(NiO_6)$  de deux manières :

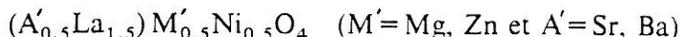
– soit en agissant sur le facteur stérique, c'est-à-dire en permettant au site offert au nickel (III) de se dilater;

– soit en établissant des liaisons fortes concurrentielles autour du polyèdre  $(NiO_6)$ .

Il a été montré antérieurement en effet que l'on favorisait l'apparition de la configuration à spin fort du nickel (III) soit en remplaçant au sein de  $SrLaNiO_4$  le strontium par le baryum plus volumineux ( $BaLaNiO_4$ ) soit en substituant partiellement  $Ni$  (III) à  $In$  (III) de taille beaucoup plus importante dans le réseau perovskite de  $Sr_2NbIn_{1-x}Ni_xO_6$  [3].

L'influence des liaisons concurrentielles sur la distorsion locale des octaèdres  $(NiO_6)$  a été étudiée au sein d'oxydes de structure  $K_2NiF_4$ . Il a été observé que l'on pouvait passer d'un octaèdre fortement allongé le long de l'axe  $c$  en présence de liaisons faibles  $Li-O$  au sein des couches perovskite [4] à un octaèdre beaucoup plus aplati lorsque cet environnement est constitué de liaisons fortes [5]. Récemment l'influence des liaisons concurrentielles le long de l'axe  $c$  sur la distorsion de l'octaèdre  $(NiO_6)$  dans un réseau  $K_2NiF_4$  a également été mise en évidence dans les oxydes isostructuraux  $A'_{0,5}La_{1,5}Mg_{0,5}Ni_{0,5}O_4$  ( $A' = Ca, Sr$  et  $Ba$ ) ([5], [6]), où le nickel trivalent demeure à l'état spin faible ( $t_{2g}^6 e_g^1$ ).

Cette Note a pour objet d'étudier au sein d'oxydes isostructuraux



l'influence des liaisons concurrentielles  $M'-O$  au sein des couches perovskite sur la distorsion de l'environnement octaédrique du nickel.

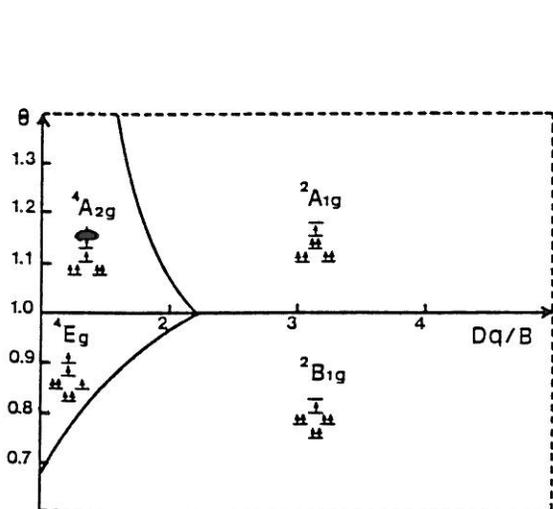


Fig. 1

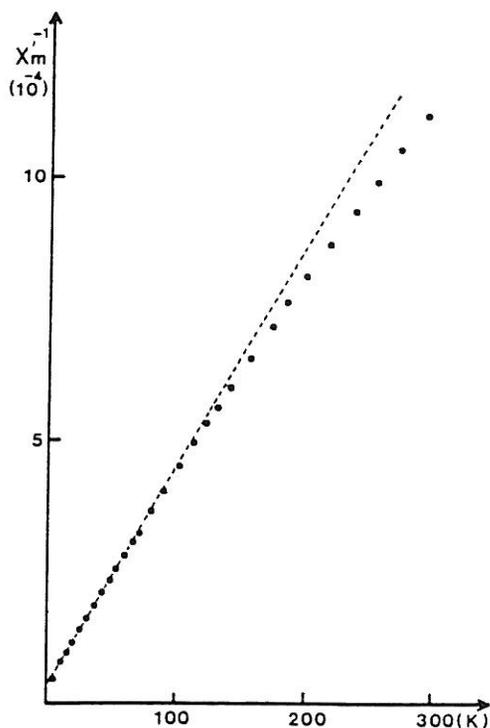


Fig. 2

Fig. 1. - Domaines de stabilité des termes fondamentaux en fonction de la distorsion  $\theta$  de l'octaèdre et du rapport  $Dq/B$ .

Fig. 1. - Ground state domains for  $d^7$  configuration as a function of the octahedron distortion  $\theta$  and of the  $Dq/B$  ratio.

Fig. 2. - Évolution thermique de  $\chi_M^{-1}$  pour  $Sr_{0.5}La_{1.5}Zn_{0.5}Ni_{0.5}O_4$ .

Fig. 2. - Variation of  $\chi_M^{-1}$  vs.  $T$  for  $Sr_{0.5}La_{1.5}Zn_{0.5}Ni_{0.5}O_4$ .

Les composés du zinc sont préparés en quatre étapes. Un mélange d'acétate de lanthane et de nitrates de zinc, de nickel et d'alcalinotereux, pris en proportions stœchiométriques, est calciné à l'air à  $600^\circ\text{C}$  puis chauffé sous courant d'oxygène à  $970^\circ\text{C}$  pendant 48 h. La troisième étape consiste en un traitement préliminaire du produit précédent sous faible pression d'oxygène (200 bar) à  $900^\circ\text{C}$  durant 24 h. La dernière étape, destinée à stabiliser le degré +III du nickel, est un recuit à  $850^\circ\text{C}$  sous haute pression d'oxygène (1 kbar environ) pendant 24 h. Pour la phase au baryum, étant donné son instabilité à haute température, le traitement sous courant d'oxygène se fait tout d'abord à  $850^\circ\text{C}$  pendant 3 h afin de décomposer totalement les nitrates puis la température est abaissée à  $800^\circ\text{C}$  pendant 40 h environ. Les conditions thermiques des traitements sous pression d'oxygène sont également plus douces ( $800^\circ\text{C}$  à 100 bar puis  $750^\circ\text{C}$  à 1 kbar).

Le degré d'oxydation du nickel est déterminé par oxydo-réduction. Après dissolution des phases dans une solution d'iodure de potassium, l'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium en présence d'empois d'amidon. Les résultats obtenus sont donnés au tableau I.

Les spectres de diffraction X des deux phases révèlent une isotypie avec celui de  $K_2NiF_4$  de symétrie quadratique. Les paramètres cristallins sont donnés au tableau II et comparés à ceux d'oxydes isostructuraux renfermant du Ni(III) dont la préparation a été discutée antérieurement ([4], [5], [6]).

TABLEAU I

Degré d'oxydation du nickel déterminé par oxydo-réduction.  
Oxidation state of nickel ion determined by redox titration.

	Degré d'oxydation du nickel
$\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .	$2,97 \pm 0,02$
$\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .	$2,96 \pm 0,03$

TABLEAU II

Paramètre de quelques oxydes du nickel (III) de structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .  
Lattice parameters for some nickel(III) oxides with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure.

	$a_0$ ( $\pm 0,002 \text{ \AA}$ )	$c_0$ ( $\pm 0,01 \text{ \AA}$ )	$c_0/a_0$	Réf.
$\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .	3,756	12,87	3,43	[4]
$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .	3,825	12,64	3,30	[6]
$\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .	3,84	12,78	3,33	[5]
$\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .	3,850	12,86	3,34	[6]
$\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .	3,851	12,80	3,34	-
$\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ . . . . .	3,863	12,92	3,34	-

Les valeurs de  $c_0/a_0$  sont voisines de celles observées pour les phases homologues où la liaison concurrentielle au sein des plans perovskite est  $\text{Mg}-\text{O}$ , mais bien inférieures à celle mentionnée pour  $\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  du fait de la faiblesse des liaisons  $\text{Li}-\text{O}$  qui entraînent une contraction dans le plan  $xOy$ .

Pour les deux phases  $\text{A}'_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  ( $\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) les courbes représentant l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique  $\chi_M^{-1}$  sont données aux figures 2 et 3. Si l'on considère que le Ni (III) est à spin faible avec un terme fondamental  ${}^2\text{A}_{1g}(\text{D}_{4h})$ , un terme correctif de type Van-Vleck ( $\text{N}_m$ ) intervient dans l'expression de la susceptibilité globale :

$$\chi_M' = C/(T - \theta_p) + N_m$$

où  $C$  est la constante de Curie,  $\theta_p$  la température de Curie avec  $\text{N}_m = 2\text{N}\beta^2 k^2/\Delta E$  pour 0,5 ion Ni (III) [7]. Le paramétrage des courbes conduit alors aux valeurs de  $C$  et de  $\text{N}_m$  mentionnées au tableau III.

Les valeurs de la constante de Curie sont voisines de celle calculée pour la phase  $\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  ( $C = 0,466$ ) et légèrement inférieures à celles mentionnées pour les oxydes  $\text{A}'_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$  ( $C = 0,54$  (Ca),  $C = 0,51$  (Sr),  $C = 0,52$  (Ba)); elles se rapprochent de la valeur théorique correspondant au nickel (III) à spin faible ( $t_{2g}^6 d_{3z^2-2}^1$ ) ( $C = 0,375$ ). Les termes correctifs  $\text{N}_m$  sont également du même ordre de grandeur pour les phases au zinc et au magnésium [ $140 \cdot 10^{-6}$  (Ca),  $140 \cdot 10^{-6}$  (Sr),  $160 \cdot 10^{-6}$  (Ba)] ([5], [6]).

Afin de confirmer la présence de nickel (III) à spin faible d'une part et de corréler la distorsion locale de l'octaèdre ( $\text{NiO}_6$ ) à la nature des liaisons concurrentielles d'autre part, une étude RPE a été menée à deux températures (4,2 et 300 K). Les spectres sont donnés à la figure 4. Les signaux observés ( $g_{\perp} \neq g_{\parallel}$ ) caractérisent une configuration électronique anisotrope. Les valeurs respectives de  $g_{\perp}$  et  $g_{\parallel}$  sont données au tableau IV.

Les valeurs moyennes calculées ( $\bar{g}$ ) confirment la configuration à spin faible de Ni (III). La décroissance de la différence ( $g_{\perp} - g_{\parallel}$ ) observée pour un même type de liaisons

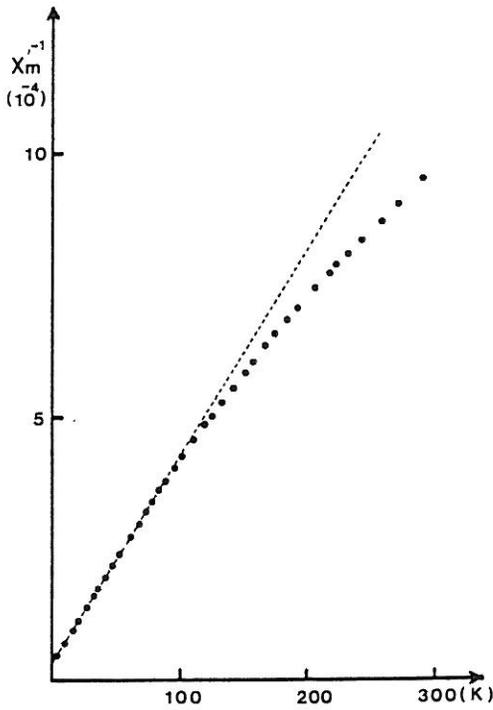


Fig. 3

Fig. 3. - Évolution thermique de  $\chi_M^{-1}$  pour  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

Fig. 3. - Variation of  $\chi_M^{-1}$  vs.  $T$  for  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ .

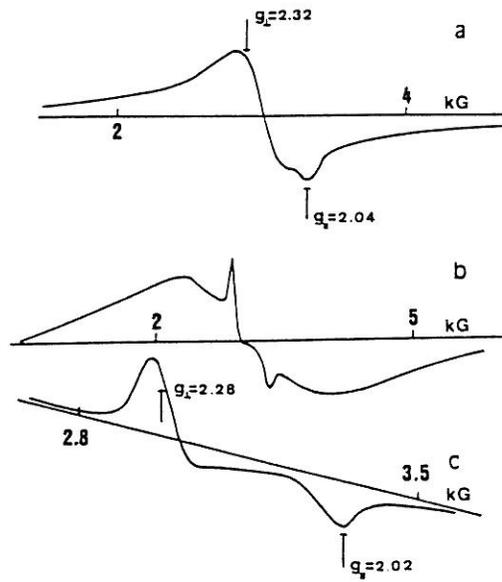


Fig. 4

Fig. 4. - Spectres RPE des oxydes  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  à 4,2 K (a) et  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  à 8,0 K (b et c). (\* Le spectre c est un agrandissement du spectre b.)

Fig. 4. - EPR spectra of  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  at 4.2 K (a) and  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (b and c). (\* Spectrum c corresponds to magnification of spectrum b.)

TABLEAU III

Paramètres magnétiques déterminés à partir des courbes de susceptibilité.

Magnetic parameters determined by corresponding curve fitting.

	C pour 1 Ni (III)	$\theta_p$ (K)	$N_m$ ( $10^{-6}$ uem)
$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . . . . .	0,47	-7,8	90
$\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . . . . .	0,48	-7,4	160

TABLEAU IV

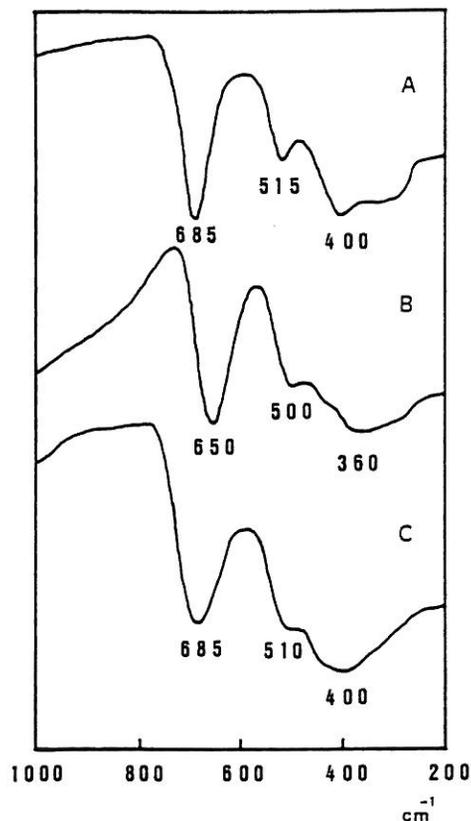
Valeurs de  $g$  pour quelques oxydes de Ni(III).

$g$ -values for some Ni(III) oxides.

	T (K)	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\bar{g}$ (* )	$g_{\perp}-g_{\parallel}$	Réf.
$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . . . . .	4,2	2,32	2,04	2,22	0,28	[6]
$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . . . . .	4,2	2,32	2,04	2,22	0,28	-
	300	-	-	2,19	-	[5]
$\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . . . . .	4,2	-	-	2,22	-	[6]
	300	-	-	2,22	-	[6]
$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ . . . . .	8,0	2,28	2,02	2,20	0,26	-

(\* )  $\bar{g} = \sqrt{(2g_{\perp}^2 + g_{\parallel}^2)}/3$ .

Fig. 5. - Spectres d'absorption IR des phases  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (A),  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (B) et  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (C).  
 Fig. 5. - IR absorption spectra of  $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (A),  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (B) and  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (C).



concurrentielles dans le plan  $xOy$  lorsqu'on accroît l'ionicté de la liaison concurrente à  $\text{Ni}-\text{O}$  le long de l'axe  $c$  dénote une diminution de l'élongation de l'octaèdre ( $\text{NiO}_6$ ).

Les spectres d'absorption IR à 300 K des oxydes polycristallins de formule  $\text{A}'_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{M}'_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (fig. 5) sont constitués de trois bandes principales. Celle relativement large entre 300 et 600  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée aux divers modes des vibrations de l'octaèdre ( $\text{NiO}_6$ ). La comparaison des spectres des phases  $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{M}'_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) montre que la liaison  $\text{Ni}-\text{O}$  est plus faible dans le cas où  $\text{Zn}-\text{O}$  est concurrentielle. Pour les phases au zinc (spectres A et B), la modification de la bande au-dessus de 600  $\text{cm}^{-1}$  pour les phases renfermant le strontium (685  $\text{cm}^{-1}$ ) et le baryum (650  $\text{cm}^{-1}$ ) implique une liaison concurrentielle plus faible et un renforcement de la liaison ( $\text{Ni}-\text{O}$ ) le long de l'axe  $c$  dans le cas de la phase au baryum.

Au sein d'un réseau oxygéné la configuration électronique du nickel(III) dépend principalement de la taille du site local, mais dans une moindre mesure de sa symétrie. Dans un réseau de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  le choix des liaisons concurrentielles tant au sein des couches perovskite que le long de l'axe  $c$  influence sensiblement la distorsion quadratique du site ( $\text{NiO}_6$ ).

Note remise le 5 novembre 1990, acceptée le 26 novembre 1990.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Y. TANABE et S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, 1954, p. 753.  
 [2] R. KRISHNAMURTHY et W. B. SCHAAP, *J. Chem. Educ.*, 46, 1969, p. 799.  
 [3] G. DEMAZEAU, J. L. MARTY, B. BUFFAT, J. M. DANCE, M. POUCHARD, P. DORDOR et B. CHEVALIER, *Mat. Res. Bull.*, 17, 1982, p. 37.

- [4] G. DEMAZEAU, J. L. MARTY, M. POUCHARD, T. ROJO, J. M. DANCE et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 16, 1981, p. 47.
- [5] L. M. ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J. M. DANCE et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 78, 1989, p. 46.
- [6] S. H. BYEON, G. DEMAZEAU, J. H. CHOY et J. M. DANCE, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (en cours de parution), 1990.
- [7] B. N. FIGGIS, *Introduction to Ligand Field*, Wiley-Interscience, New York, 1973.
- [8] J. H. CHOY, G. DEMAZEAU et S. H. BYEON, *J. Solid State Chem.*, 80, 1989, p. 40.

---

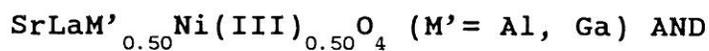
S.-H. B., G. D. et P. H. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I.*  
351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex:

J.-H. C. : *Department of Chemistry, College of Natural Sciences,*  
*Seoul National University, Seoul 151-742, Korea.*

CHAPITRE II

II-3

PREPARATION AND PHYSICAL CHARACTERIZATIONS OF THE

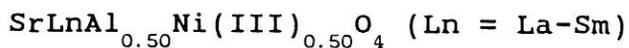
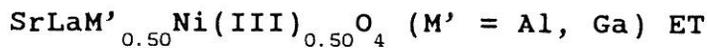


$\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni(III)}_{0.50}\text{O}_4$  (Ln = La-Sm) OXIDES WITH THE

$\text{K}_2\text{NiF}_4$ -TYPE STRUCTURE

---

PREPARATION ET CARACTERISATIONS PHYSIQUES D'OXYDES DU NICKEL(III) :



DE STRUCTURE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$

*Materials Letters*

(Soumis)

PREPARATION AND PHYSICAL CHARACTERIZATIONS OF THE

$\text{SrLaM}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Al, Ga}$ ) AND  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$ )

OXIDES WITH THE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -TYPE STRUCTURE

Song-Ho BYEON and Gérard DEMAZEAU

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS

and Interface Hautes Pressions

ENSCP, Université Bordeaux I

351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

---

ABSTRACT

In the general study of oxides  $(\text{A,A}')_2\text{M}'_{0.50}\text{Ni(III)}_{0.50}\text{O}_4$  with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure, some Ni(III) oxides  $\text{SrLaM}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Al, Ga}$ ) and  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$ ) have been prepared under high oxygen pressure (1,5 kbar). On the basis of the differences in ionic sizes and Pauling's ionicities of chemical bonds, the properties of these oxides have been investigated through XRD, EPR, magnetic susceptibility and electrical conductivity measurements.

RESUME

Dans le cadre d'une étude générale des oxydes de formulation générale  $(A',A)_2M'_{0.50}Ni(III)_{0.50}O_4$  et de structure de type  $K_2NiF_4$ , les phases  $SrLaM'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  ( $M' = Al, Ga$ ) et  $SrLnAl_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  ( $Ln = Nd, Sm$ ) ont été préparées sous hautes pressions d'oxygène (1.5 kbar). En utilisant diverses techniques de caractérisation (diffraction X, R.P.E., mesures de susceptibilité magnétique et de conductivité), les propriétés de ces oxydes ont été interprétées sur la base de la taille des cations ( $A', A, M'$ ) et de l'ionicité des liaisons concurrentielles.

---

The stabilization of the low-spin Ni(III) being enhanced by the elongation or compression of the  $(NiO_6)$  octahedron, previous studies on  $K_2NiF_4$ -type lattice  $(A,A')_2M'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  ( $A =$  rare earth,  $A' =$  alkaline earth,  $M' = Mg(II), Zn(II), Ti(IV)$ ) (1-3) have underlined the covalency effect induced by the change of competing bond (along the c-axis and in the perovskite layers) on the local distortion of Ni(III) site.

In order to stabilize the high-spin state ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ) it was needed to decrease (i) the local crystal-field energy  $D\bar{q}/B$  of the Ni(III) site and (ii) the structural distortion of the  $(NiO_6)$  polyhedron.

The replacement of the strontium ion by the barium one along the c-axis in  $SrLaNiO_4$  matrix has induced in particular a

large expansion of the lattice leading to partial stabilization of the high-spin Ni(III) (4).

In the present study our objective was to decrease the local crystal-field energy by reinforcing the covalency of the competing (M'-O) bond in the xOy-plane through the replacement of Mg(II) or Zn(II) by Al(III) or Ga(III), being due to a strong decrease of (M'-O) Pauling's ionicity (Table I). In addition, for SrLaAl<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub> phase, the lanthanum ion was substituted by smaller rare-earth elements in order to investigate the effect of a stronger competing bond along the c-axis on the (NiO<sub>6</sub>) distortion.

I/ PREPARATION OF SrLaM'<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub> (M' = Al, Ga) AND

SrLnAl<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub> (Ln = Nd, Sm)

The stoichiometric mixture of corresponding nitrates (and Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for corresponding phases) was slowly decomposed in the air. The resulting powders were heated at 950°C under the oxygen flow for 48 hours interrupted by several grindings for homogenizing the composition. For the gallium phase a preliminary oxygen pressure treatment (100 bar, 900°C) for 24 hours was needed to get a single phase. For all the phases the last step consisted of a high oxygen pressure treatment (1,5 kbar, 800°C) for 48 hours in order to stabilize trivalent nickel ion.

For the determination of the oxidation state of the Ni ion the final compounds were dissolved in acidified KI solution. Resulting iodine was then titrated by a standard sodium thiosulfate solution. The experimental value of the oxidation state of the nickel ion for corresponding oxide is in any case very close to 3 (Table II).

Bond	Ionicity
Li(I) - O	0,78
Mg(II) - O	0,70
Zn(II) - O	0,56
Al(III) - O	0,42
Ga(III) - O	0,49
Ti(IV) - O	0,48

Calculated Pauling's ionicities for some chemical bonds

TABLE I

Phases	Oxidation State
$\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	$3,01 \pm 0,03$
$\text{SrNdAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	$3,01 \pm 0,02$
$\text{SrSmAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	$2,99 \pm 0,03$
$\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	$3,03 \pm 0,02$

Oxidation state of nickel ions in some oxides  
with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure

TABLE II

## II/ X-RAY DIFFRACTION STUDY

X-ray diffraction patterns of all obtained powders are characteristic of a tetragonal  $K_2NiF_4$ -type structure. No extra diffraction lines, resulting from a long range ordering in the perovskite-type planes between  $M'(III)$  (Al, Ga) and Ni(III), was detected on corresponding Guinier films even after a long exposure time. As for the cobalt(III) phases with the same  $K_2NiF_4$ -type structure ( $SrLaM'_{0.50}Co_{0.50}O_4$  with  $M' = Al, Ga$ ) (5), such an absence of ordering can be attributed to the same charge (III+ state for both cations in the xOy-planes) as well as the small size difference between  $M'(III)$  (7) and LS Ni(III) ions (6).

The cell parameters are given in Table III. Figure 1 shows the evolution of cell parameters for  $SrLnAl_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  phases versus the ionic radius of Ln(III) cations (7). As previously observed for  $SrLnNiO_4$  phases (8), if  $a_0$  value does not strongly vary, on the contrary,  $c_0$  parameter decreases significantly from Ln = La to Nd.

## III/ EPR STUDY

EPR spectra at 300K for both phases  $SrLaM'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  ( $M' = Al, Ga$ ) are characteristic of the low-spin Ni(III) ion ( $\bar{g} \approx 2.20$ ) with an anisotropic signal and  $g_{\perp} > g_{\parallel}$  (Fig. 2 - Table IV) (9). This experimental result is in agreement with an elongation of the  $(NiO_6)$  octahedron. This structural distortion seems lower than that previously detected for  $La_2Li_{0.50}Ni_{0.50}O_4$ , in which the ionicity of competing  $(M'-O)$  bond is higher (Table I). Compared with  $SrLaNiO_4$ , where a quasi-isotropic signal was attributed to the delocalization of the  $e_g$  electron (4), the

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$c_0/a_0$
$\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3,793	12,63	3,33
$\text{SrNdAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3,756	12,35	3,29
$\text{SrSmAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3,748	12,36	3,30
$\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3,817	12,67	3,32
$\text{SrLaNiO}_4$	3,826	12,45	3,25
$\text{SrNdNiO}_4$	3,786	12,26	3,24
$\text{SrSmNiO}_4$	3,777	12,25	3,24
$\text{SrGdNiO}_4$	3,768	12,23	3,24

Unit cell parameters of various Ni(III) oxides  
with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure

TABLE III

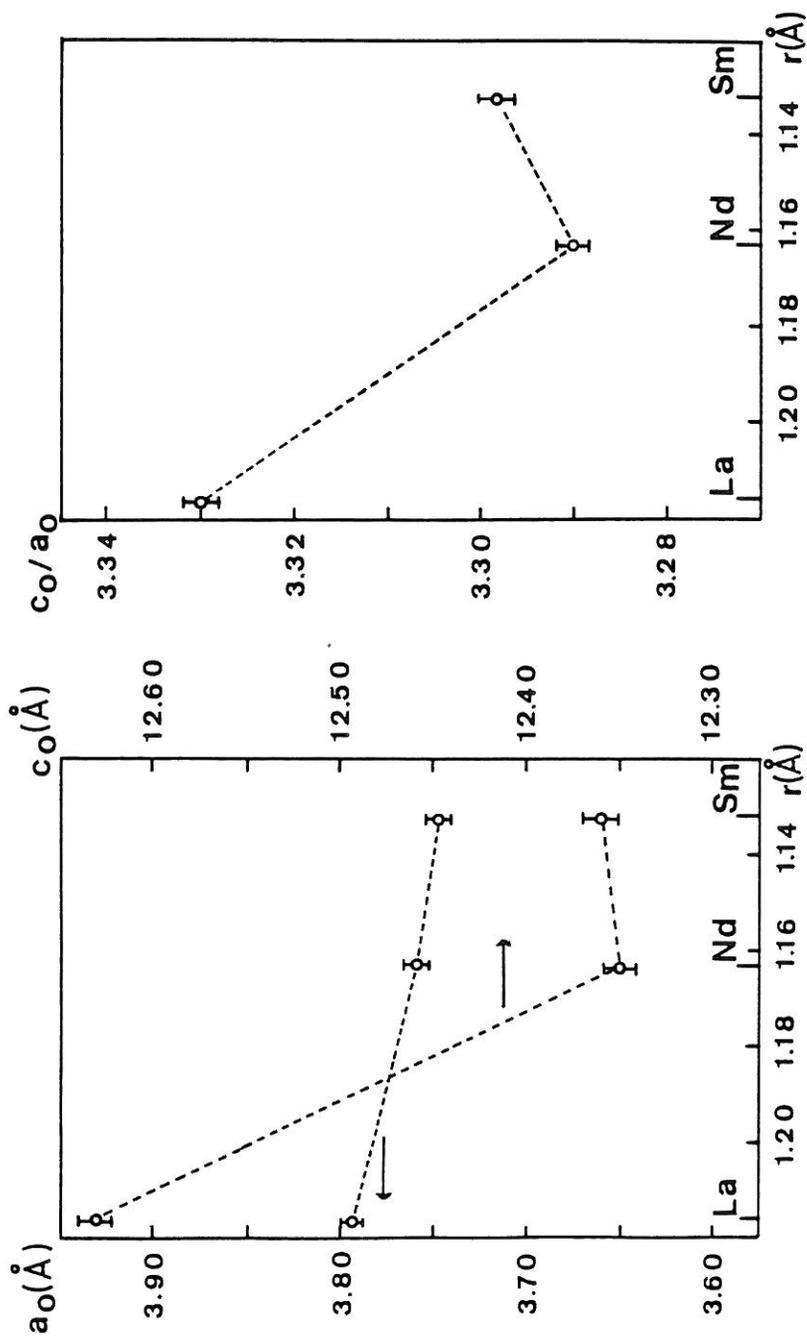


Fig.1. Variation of lattice parameters and  $c_0/a_0$  ratio as a function of the ionic radii of Ln(III) for  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( Ln = La, Nd, Sm ).

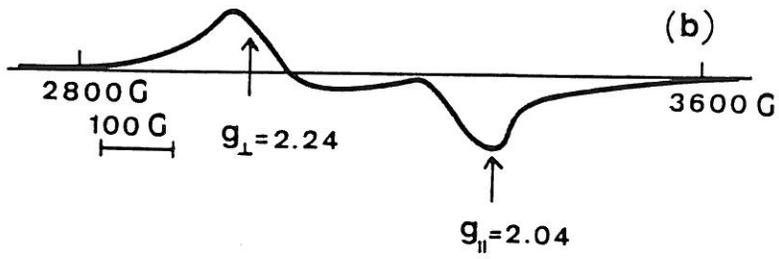
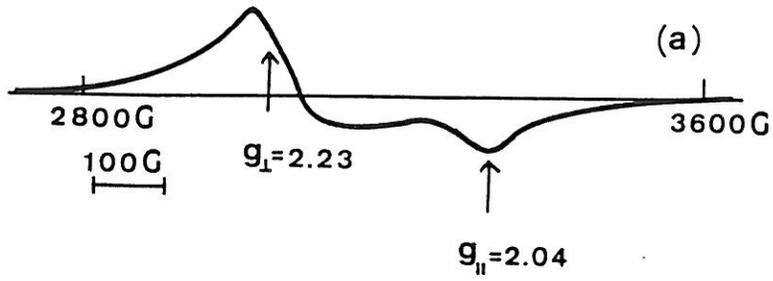


Fig.2. X-band E.P.R. spectra at 300K of  $\text{SrLaAl}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$  (a) and  $\text{SrLaGa}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$  (b).

	T(K)	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\bar{g}$
$\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	300	2,23	2,04	2,17
$\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	300	2,24	2,04	2,18
$\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	300	2,28	2,04	2,20
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	300			2,19
	4,2	2,32	2,04	2,22
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	300			2,22
	4,2			2,22
$\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	300	2,13	2,28	2,18

g-values for various Ni(III) oxides

TABLE IV

anisotropic one observed for  $\text{SrLaM}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $M' = \text{Al, Ga}$ ) suggests that the partial replacement of Ni(III) by Al(III) or Ga(III) leads to an electronic localization. No E.P.R. signal was observed at room temperature for  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$ ) phases. This absence could be attributed to magnetic interactions between Ni(III) and Ln(III) ions.

#### IV/ MAGNETIC SUSCEPTIBILITY AND ELECTRICAL MEASUREMENT

The thermal variation of the reciprocal molar magnetic susceptibility for  $\text{SrLaM}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $M' = \text{Al, Ga}$ ) are shown in Figs. 3 and 4, respectively.

If we suppose that the structural distortion of the ( $\text{NiO}_6$ ) octahedron is able to stabilize the low-spin Ni(III) ( ${}^2A_{1g}$  ( $D_{4h}$ ) ground term issued from the  ${}^2E_g$  ( $O_h$ ) term), a Van-Vleck corrective parameter  $N_\alpha$  must be introduced :  $N_\alpha = 2\bar{N}\beta^2k^2/\Delta E$  for 0,50 Ni(III) (10). Some tentatives of fitting for the experimental magnetic curves,  $\chi'_M = C/(T-\theta_p) + N_\alpha$ , have led to quite high values of  $N_\alpha$  (660 to  $680 \cdot 10^{-6}$  emu), much higher than those calculated for some other nickel(III) oxides (Table V) (1,11). Corresponding Curie constant values, on the contrary, are lower than the theoretical one for LS Ni(III) :  $C = 0.375$ . A similar behavior has been observed for  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  and attributed to the absence of long-range (Ti/Ni) 1/1 ordering in the perovskite-type layers, inducing magnetic interactions in Ni(III) clusters (1).

Electrical measurements were carried out as a function of temperature for  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd}$ ) phases (Fig. 5). At the same temperature a strong increase of the electrical

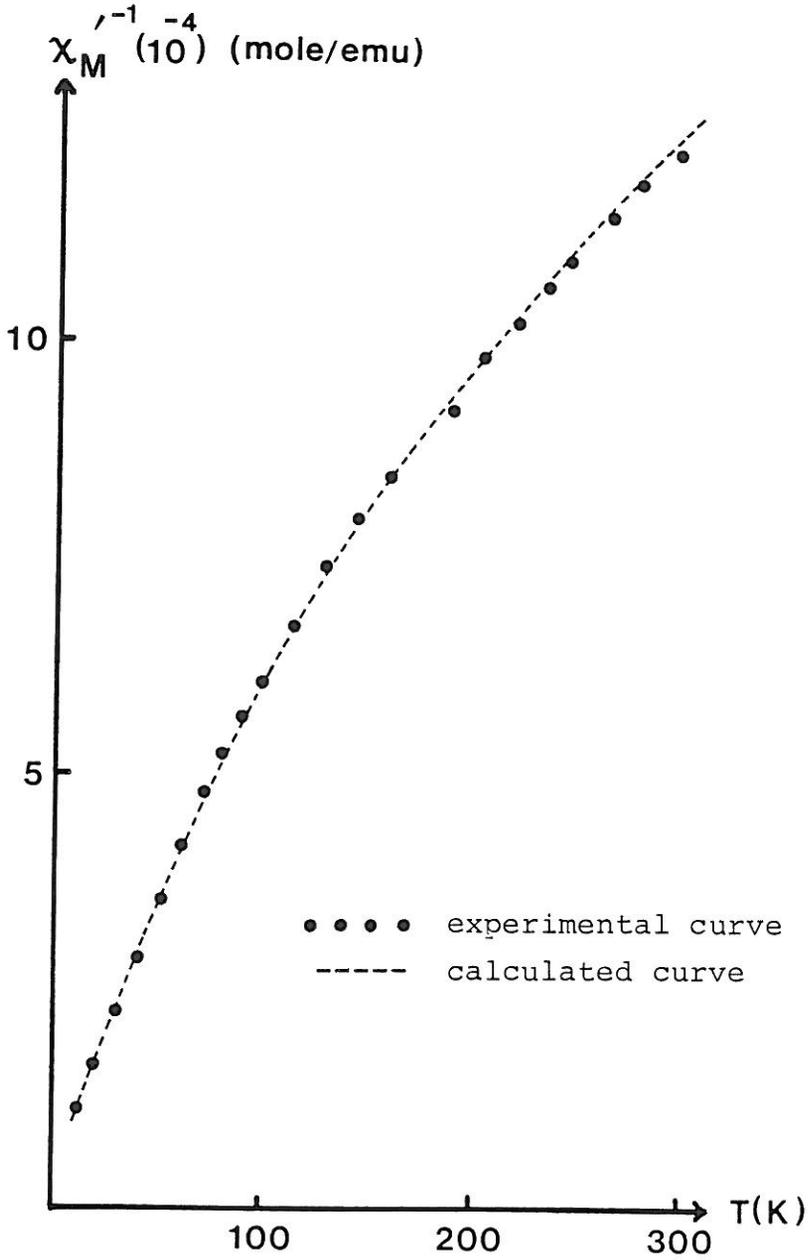


Fig.3. Reciprocal molar magnetic susceptibility vs. temperature for  $\text{SrLaAl}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ .

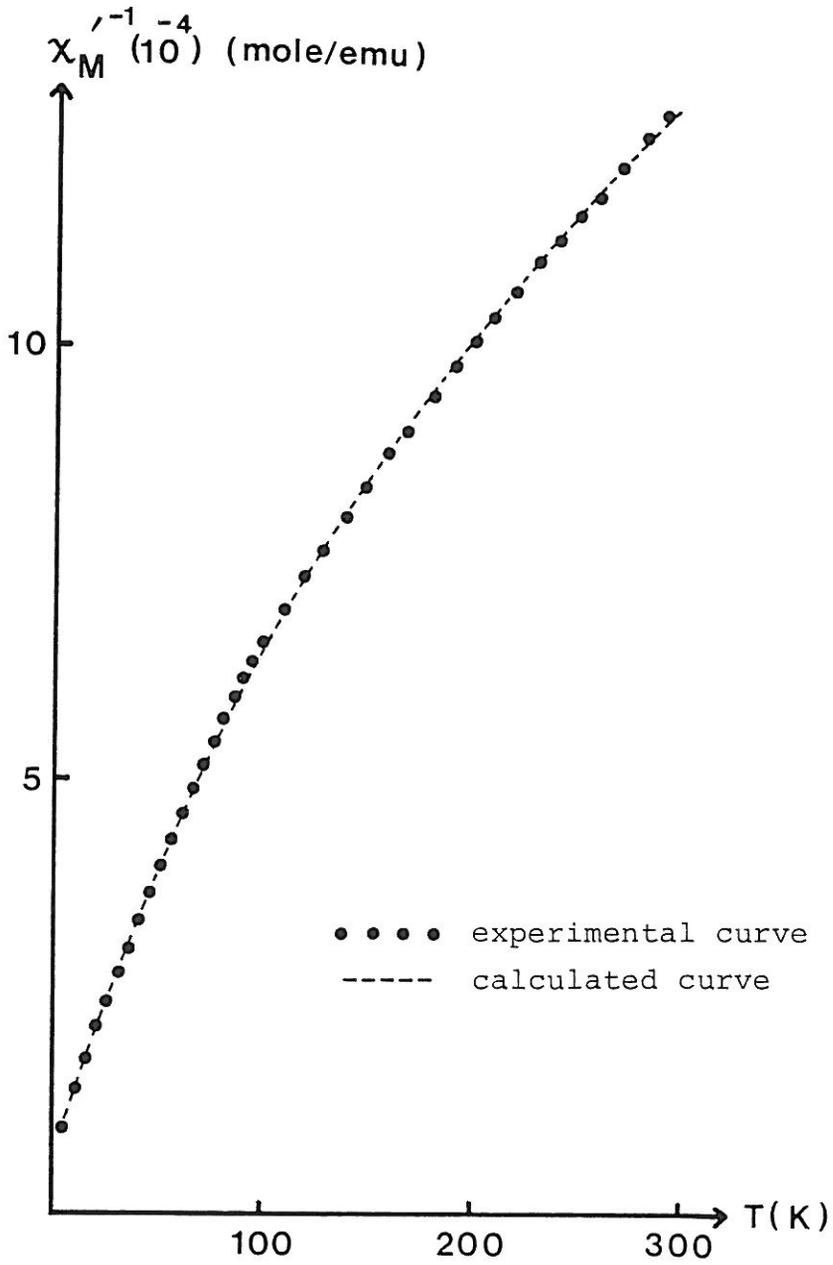


Fig.4. Reciprocal molar magnetic susceptibility vs. temperature for  $\text{SrLaGa}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$ .

	C per 1 Ni(III)	$N_{\alpha}$ ( $10^{-6}$ emu)
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	0,51	140
$\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	0,286	660
$\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	0,274	680
$\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	0,466	50

Curve fitting data of  $\chi_M'^{-1}$  vs. T for some Ni(III) oxides

TABLE V

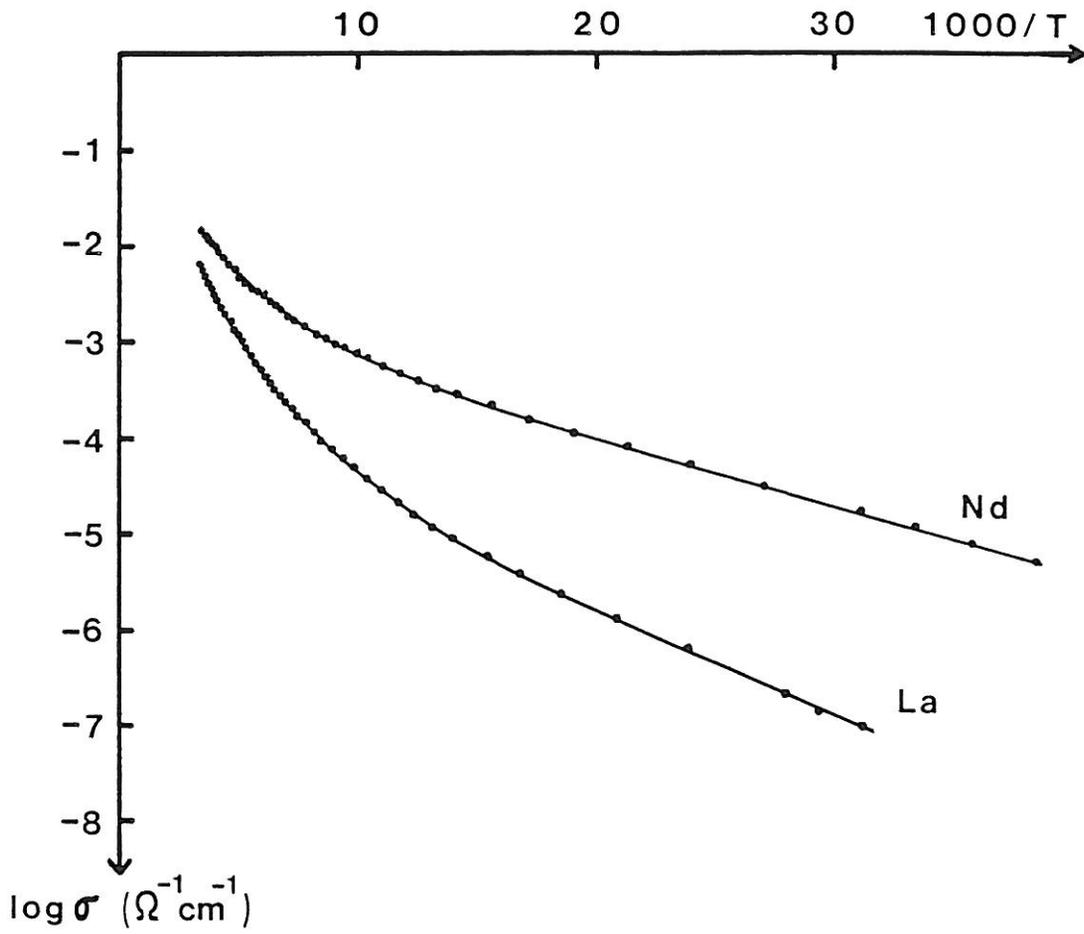


Fig.5. Electrical conductivity vs. reciprocal temperature for  $\text{SrLnAl}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$  with Ln = La and Nd.

conductivity is observed from Ln = La to Nd phase. This behavior is in agreement with the decrease of the  $c_0$  and  $c_0/a_0$  values suggesting a reduction of the electronic localization for the Ni(III)  $e_g$  electron. For other neodymium compounds containing Ni(III), for instance  $\text{SrNdAl}_{0.98}\text{Ni}_{0.02}\text{O}_4$ , EPR study has suggested strong modification of local structural distortion ( $g_{\parallel} > g_{\perp}$  with  $g_{\parallel} = 2.030$  and  $g_{\perp} = 2.007$ ) (12).

### V/CONCLUSION

Unlike in  $\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  and  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  phases, no 1/1 M'/Ni ordering exists in the perovskite-type layers of the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure of  $\text{SrLaM}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Al}, \text{Ga}$ ) and  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$ ) oxides. This behavior seems to result from the small difference in size and charge between M' and Ni ions.

On the basis of EPR signals for  $\text{SrLaM}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$ , the ( $\text{NiO}_6$ ) octahedron at room temperature is elongated ( $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ) but less than in  $\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$ . A previous study (1) has suggested an isotropic ( $\text{NiO}_6$ ) octahedron at room temperature in  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  lattice and a compressed one in  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  oxide (Table IV). Considering that the variation trend of ionicities of the (M'-O) bonds in the xOy-planes are not consistent with that of the ( $\text{NiO}_6$ ) distortion (Table VI), such a variation could be the result of the influence of the competing [(A,A')-O] bonds along the c-axis.

The isotropic E.P.R. signal observed at 300K for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  (but anisotropic at 4.2K) (1,3) and at 300K as well as 4.2K for  $\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  (Table IV) (2)

Bond	average ionicity	average ionic radius (Å)
La - O	0,76	1,21 <sub>4</sub>
(Sr <sub>0.25</sub> La <sub>0.75</sub> ) - O	0,77	1,23 <sub>8</sub>
(Sr <sub>0.50</sub> La <sub>0.50</sub> ) - O	0,78	1,26 <sub>2</sub>
(Sr <sub>0.75</sub> La <sub>0.25</sub> ) - O	0,78	1,28 <sub>6</sub>
Mg(II) - O	0,70	0,72
Al(III) - O	0,42	0,53 <sub>5</sub>
Ga(III) - O	0,49	0,62
Ti(IV) - O	0,48	0,60 <sub>5</sub>

Average ionic radius and Pauling's ionicities for comparison of the chemical environment of the (NiO<sub>6</sub>) octahedron along the c-axis and in the peroskite planes

TABLE VI

could result from a lattice expansion at higher temperature or be induced by a larger A' cation along the c-axis, favouring a dynamic Jahn-Teller effect of the nickel(III).

Compared with the cobalt(III) oxides with the same  $K_2NiF_4$ -type structure (5), due to the large energy difference between the low-spin state  ${}^2A_{1g}$  ( ${}^2E_g$ ) term and the high-spin  ${}^4A_{2g}$  ( ${}^4T_{1g}$ ) one of the Ni(III) in oxygen lattice (13), the covalency effect of the [(A,A')-O] bond on the  $(NiO_6)$  octahedron seems predominant on expansion effects induced by the size difference.

REFERENCES

- (1) L.M. ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J.M. DANCE and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem*, **78**, 46 (1989).
- (2) S.H. BYEON, G. DEMAZEAU, J.H. CHOY and J.M. DANCE, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, in press, (1991).
- (3) S.H. BYEON, G. DEMAZEAU, J.H. CHOY and P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci. Paris*, t.312, série II, 37 (1991).
- (4) G. DEMAZEAU, J.L. MARTY, B. BUFFAT, J.M. DANCE, M. POUCHARD, P. DORDOR and B. CHEVALIER, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 37 (1982).
- (5) G. DEMAZEAU, S.H. BYEON, J.H. CHOY and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* (submitted).
- (6) G. DEMAZEAU, A. MARBEUF, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **3**, 582 (1971).
- (7) R.D. SHANNON and C.T. PREWITT, *Acta Crystallogra*, **B25**, 925 (1965).
- (8) G. DEMAZEAU, M. POUCHARD and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, **18**, 159 (1976).
- (9) P. GANGULY, K. SREEDHER, A.R. RAYU, G. DEMAZEAU and P. HAGENMULLER, *J. Phys. C., Condensed Matter*, **1**, 213 (1989).
- (10) B. N. FIGGIS, *Introduction to Ligand Field*, Wiley-Interscience, New York, (1973).
- (11) G. DEMAZEAU, J.L. MARTY, M. POUCHARD, T. ROJO, J.M. DANCE and P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 47 (1981).

(12) P. GANGULY, Thèse d'Université, Bordeaux (1984).

(13) P. GANGULY and G. DEMAZEAU (private communication).

FIGURES CAPTIONS

Figure 1. Variation of lattice parameters and  $c_0/a_0$  ratio as a function of the ionic radii of Ln(III) for  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$ .

Figure 2. X-band EPR spectra at 300K of  $\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  (a) and  $\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  (b).

Figure 3. Reciprocal molar magnetic susceptibility vs. temperature for  $\text{SrLaAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$ .

Figure 4. Reciprocal molar magnetic susceptibility vs. temperature for  $\text{SrLaGa}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$ .

Figure 5. Electrical conductivity vs. reciprocal temperature for  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  with Ln = La and Nd.

CHAPITRE II

II-4

ETUDE DE LA DISTORSION LOCALE DE L'OCTAEDRE ( $\text{NiO}_6$ )  
AU SEIN D'OXYDES DU NICKEL TRIVALENT DE STRUCTURE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$

---

INVESTIGATION OF THE LOCAL STRUCTURAL DISTORTION  
OF THE ( $\text{NiO}_6$ ) OCTAHEDRON IN Ni(III) OXIDES  
WITH THE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -TYPE STRUCTURE

*Journal of Solid State Chemistry*

(Soumis)

INVESTIGATION OF THE LOCAL STRUCTURAL  
DISTORTION OF THE  $(\text{NiO}_6)$  OCTAHEDRON IN Ni(III) OXIDES  
WITH THE  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -TYPE STRUCTURE

Song-Ho BYEON, Gérard DEMAZEAU, Jin-Ho CHOY\* and Paul HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS  
Université Bordeaux I

351 cours de la Libération, 33405 TALENCE Cedex (FRANCE)

\* Department of Chemistry, College of Natural Sciences  
Seoul National University, 151-742 SEOUL (KOREA)

---

RESUME

Grâce à l'emploi de plusieurs techniques de caractérisations physiques : analyse structurale, spectroscopie I.R. et mesure R.P.E., la distorsion locale de l'octaèdre  $(\text{NiO}_6)$  a pu être évaluée au sein d'oxydes du nickel(III) de structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  et de formule générale  $(\text{A}',\text{A})_2\text{M}'_{0,50}\text{Ni(III)}_{0,50}\text{O}_4$  ( $\text{A}' =$  élément alcalino-terreux,  $\text{A} =$  terre rare,  $\text{M}' = \text{Mg, Zn, Ti, Al, Ga}$ ).

La diversité observée des distorsions locales s'explique sur la base de la covalence et de la longueur des liaisons axiales  $[(\text{A}',\text{A})-\text{O}]$  et équatoriales  $(\text{M}'-\text{O})$  qui se trouvent en compétition avec les liaisons  $(\text{Ni}-\text{O})$  des octaèdres  $(\text{NiO}_6)$ .

ABSTRACT

Using some physical characterizations : structural analysis, I.R. spectroscopy and E.P.R. measurements, the local distortion of the  $(\text{NiO}_6)$  octahedron has been investigated in different nickel(III) oxides with the  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure  $(\text{A}',\text{A})_2\text{M}'_{0,50}\text{Ni(III)}_{0,50}\text{O}_4$  ( $\text{A}' =$  alkaline earth,  $\text{A} =$  rare earth and  $\text{M}' = \text{Mg, Zn, Ti, Al, Ga}$ ).

The observed different distortions are explained on the basis of covalency and respective length of the axial  $[(\text{A}',\text{A})-\text{O}]$  and

equatorial (M'-O) bonds surrounding the (NiO<sub>6</sub>) octahedron in such a K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type lattice. They are related to the structural tolerance factor and the E.P.R. spectra.

The K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type layer structure favors the local distortion of the (MO<sub>6</sub>) octahedron (i.e. either elongation or compression).

In an oxide lattice with general formula (A',A)<sub>2</sub>(M'<sub>0.50</sub>M<sub>0.50</sub>)O<sub>4</sub> [A' = alkaline earth, A = rare earth, M' = Mg(II), Zn(II), Ti(IV), Al(III), Ga(III), M = Ni(III)] such distortions of the (NiO<sub>6</sub>) octahedron can be related to the covalency of the competing bonds along the c-axis [(A',A)-O] and in the perovskite-type layers (M'-O) (Fig. 1).

In previous investigations of the A<sub>0.50</sub>La<sub>1.50</sub>Mg<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub> (A' = Ca, Sr, Ba) oxides, we have already pointed out, using EPR measurements and I.R. spectroscopy, the decrease of the (NiO<sub>6</sub>) elongation versus the enhancement of the ionic radius of the alkaline earth A' cation along the c-axis (1,2).

A similar study has emphasized the influence of the competing (M'-O) bonds in the xOy planes in the Sr<sub>0.50</sub>La<sub>1.50</sub>M'<sub>0.50</sub>Ni<sub>0.50</sub>O<sub>4</sub> phases (M' = Mg, Zn) (3). The elongation of the (NiO<sub>6</sub>) octahedron decreases when the PAULING's ionicity factor of the (M'-O) bond is dropping from (Mg-O) to (Zn-O) (3).

As for the ABO<sub>3</sub> oxides with the perovskite structure, POIX has defined a tolerance factor t for the A<sub>2</sub>BO<sub>4</sub> compounds with the K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>-type structure (4). This factor can be calculated from the parameters  $\Psi_A$  and  $\beta_B$  associated respectively to the  $\overline{A-O}$  and  $\overline{B-O}$  distances in 9- and 6- fold coordination polyhedra ( $t = \Psi_A / \beta_B \cdot \sqrt{2}$ ) (5). The tetragonal K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> structure is assumed to be stable within a 0,85 < t < 1.02 range. As for the perovskite-type structure, if

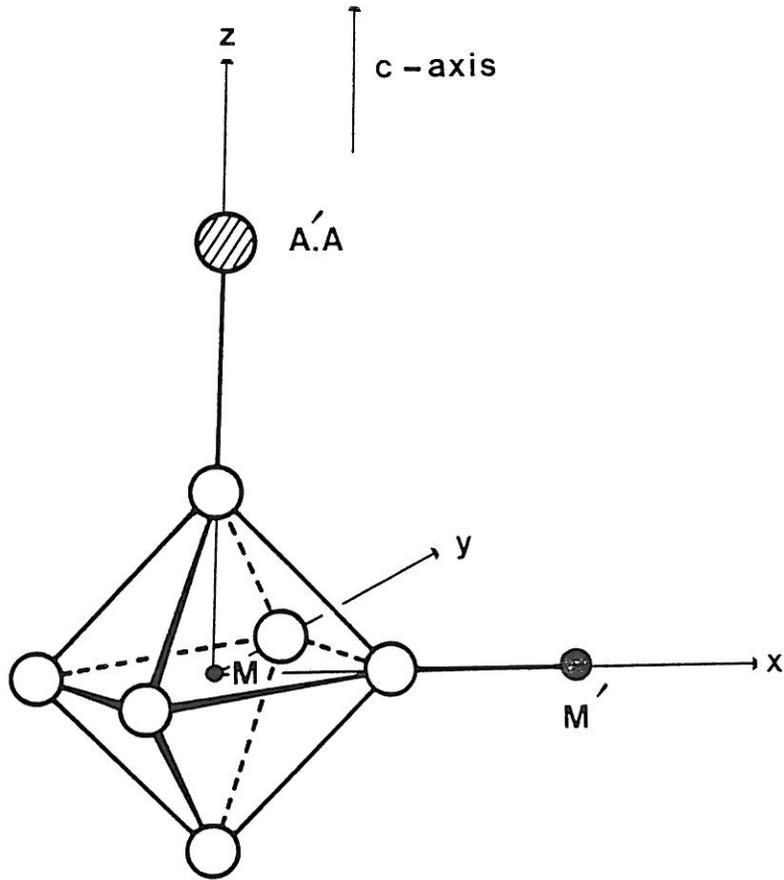


Fig.1. Chemical bonding environment of the  $(MO_6)$  octahedron in  $(A',A)_{2M'}O_{0,50}M'_{0,50}O_4$  oxide with tetragonal  $K_2NiF_4^-$  type structure.

the  $t$  value is equal to 1, a perfect matching of the  $(\overline{M'-O-M})$  and  $(\overline{A'-O-A})$  distances appears in the  $(A',A)_2M'_{0.50}M_{0.50}O_4$  lattice. On the contrary when  $t$  is smaller than 1, there is a compression effect on the  $(M'-O-M)$  bonds within the  $xOy$  planes. It tends to reduce the cation-anion distance giving rise to a tetragonal elongation of the  $(MO_6)$  octahedron along the  $c$ -axis.

In Table I we have listed the  $t$  values calculated from the unit-cell volume  $V$  using the POIX's formula :

$$\beta_B + \sqrt{2} \Psi_A = 0.99615 \sqrt[3]{V},$$

for various Ni(III) oxides with the  $K_2NiF_4$ -type structure (5,6).

The purpose of this study was to correlate the results obtained from I.R. spectroscopy, E.P.R. measurements to the corresponding tolerance factors.

### I/ I.R. ABSORPTION INVESTIGATION

All nickel(III) oxides have been prepared under oxygen pressure (1-1,5 kbar) according to the previously reported method (1-3). The oxidation state of nickel has been checked by chemical iodometric titration and magnetic measurements (Curie-constant value).

The I.R. absorption spectra for the polycrystalline samples have been recorded in the 200-1000  $cm^{-1}$  region at room temperature.

The tetragonal  $K_2NiF_4$ -type structure belongs to the  $I_{4/mmm}$  space group ( $D_{4h}^{17}$ ). Normal mode analysis for this space group leads to  $2A_{1g}$ ,  $2E_g$ ,  $3A_{2u}$ ,  $4E_u$  and  $B_{2u}$  symmetry phonon modes. Only the  $3A_{2u}$  and  $4E_u$  modes are I.R. active. Since one  $A_{2u}$  and one  $E_u$  mode correspond to translational vibrations, we may expect only five peaks in the I.R. absorption spectra for  $K_2NiF_4$ -type oxides.

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$c_0/a_0$	$t^*$
$\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3.756	12.87	3.43	0.88
$\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3.826	12.64	3.30	0.91
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3.84	12.78	3.33	0.91
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3.850	12.86	3.34	0.92
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3.851	12.80	3.34	0.90
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3.863	12.92	3.34	0.91
$\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	3.86	12.58	3.34	0.97

Unit cell parameters and tolerance factor ( $t$ )  
for various Ni(III) oxides with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure

\* The tolerance factor  $t$  is calculated from POIX's formula :

$$\beta_B + \sqrt{2} \psi_A = 0.99615 \sqrt[3]{V} \quad (4)$$

TABLE I

SINGH and GANGULY (7), in their I.R. spectroscopic study of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  and  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ , have proposed that the highest frequency band, observed around  $660\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ , may be correlated with the (La-O) bond stretching along the c-axis.

They have also assigned the bands at  $508$  and  $375\text{ cm}^{-1}$  in the  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  I.R. spectrum to the  $E_u$  stretching and  $A_{2u}$  deformation modes, respectively.

Such assignments have been actually confirmed by ODIER et al. (8) who have related the interatomic distances to the I.R. absorption spectra of orthorhombic and tetragonal  $\text{La}_2\text{NiO}_4$ .

In order to apply such assignments to the Ni(III) oxides with  $(A',A)_2 M'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  general formula ( $A'$  = alkaline earth,  $A$  = rare earth,  $M'$  = Al, Ga, Mg, Zn, Ti), an I.R. spectroscopy study has been carried out for various oxides.

The variation of the tetragonal unit cell parameters ( $a_0, c_0$ ) and I.R. spectra are given respectively in figures 2 and 3 for the  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  oxides ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ). These phases seem only to differ by a modification of the bond lengths along the c-axis. This change can be illustrated by the strong decrease of the  $c_0$  parameter from La to Nd and Sm.

The band at the highest frequency shifting from  $670$  to  $710\text{ cm}^{-1}$  if one replaces La by Sm ion can be assigned to the average (Sr-O) and (La-O) bond  $[(\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.50})\text{-O}]$ .

Despite the strong differences in the values of the  $c_0$ -parameters on the contrary the broad band around  $460\text{ cm}^{-1}$  is essentially independent on the nature of the rare earth. This result suggests that the lower frequency band corresponds to the in-plane  $E_u$  stretching modes. Compared with the I.R. pattern of  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  (7,8) the wide broadening of this band could result from the random

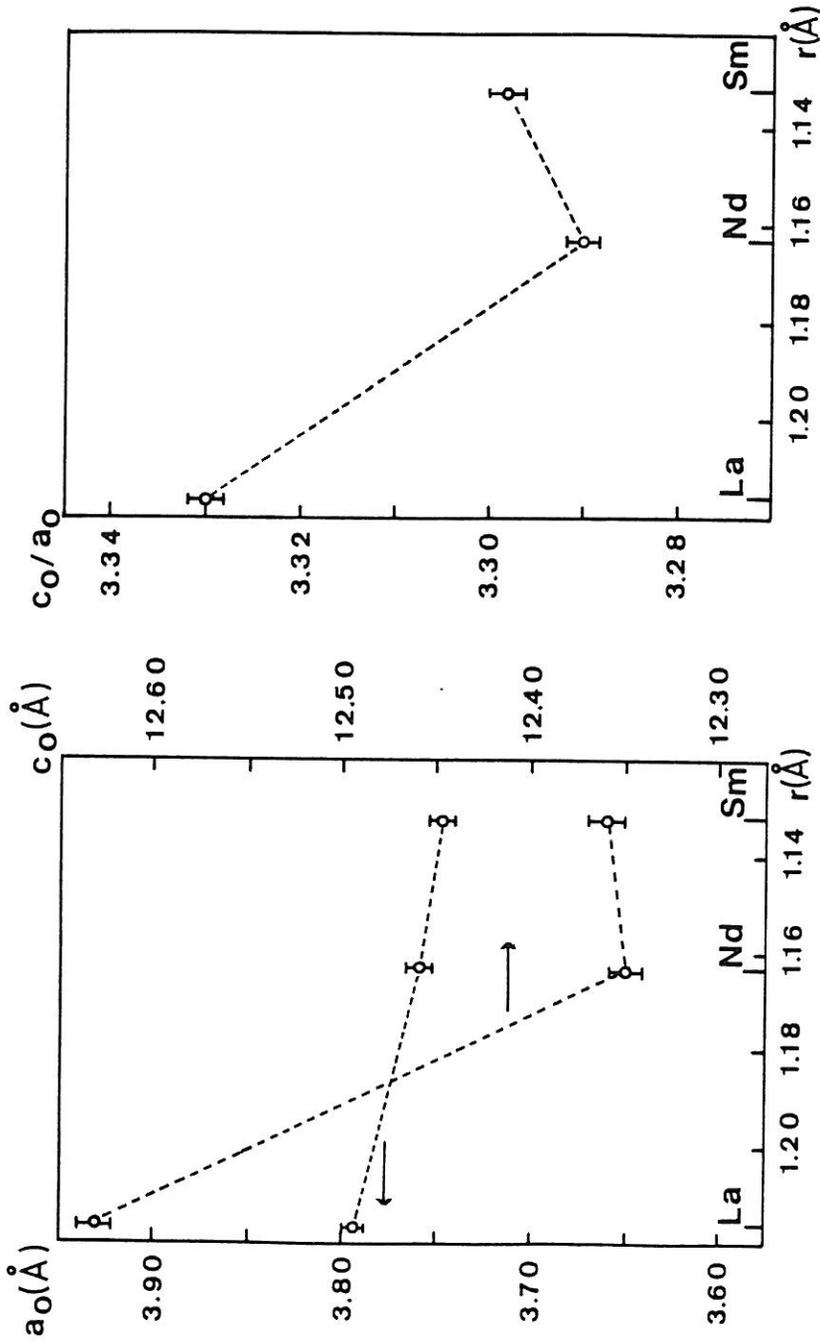


Fig.2. Variation of lattice parameters and  $c_0/a_0$  ratio as a function of the ionic radius of Ln(III) for  $\text{SrLnAl}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( Ln = La, Nd, Sm ) oxides with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure.

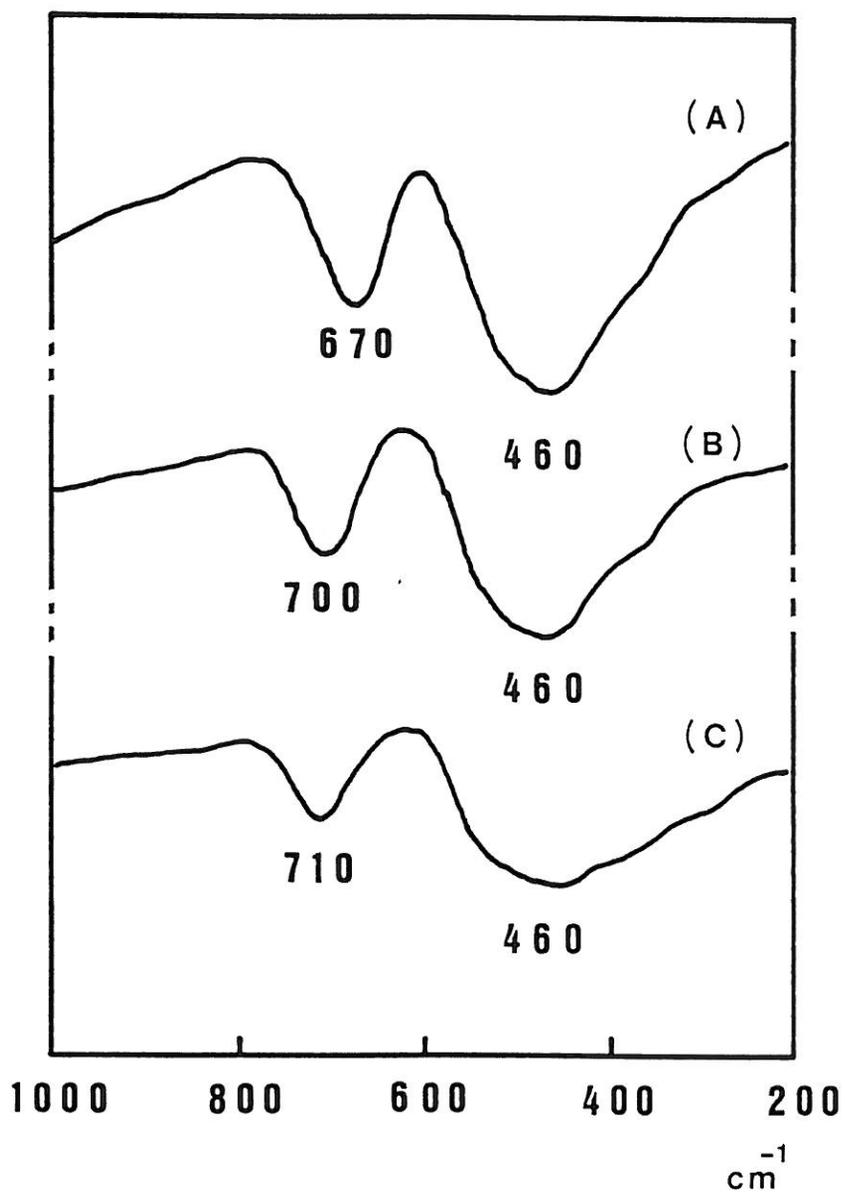


Fig.3. I.R. absorption spectra for the Ni(III) oxides:  
 $\text{SrLnAl}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$  with Ln = La(A), Nd(B) and Sm(C).

distribution of  $(AlO_6)$  and  $(NiO_6)$  octahedra in the perovskite layers.

Such a conclusion is confirmed by the I.R. patterns of the  $(SrLa) M'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  ( $M' = Al, Ga$ ) oxides (Fig. 4), in which only the competing bonds within the perovskite layers differ from each other.

The band assigned to the average  $[(Sr_{0.50}La_{0.50})-O]$  bond along the c-axis which should not be influenced by the substitution is actually constant ( $670\text{ cm}^{-1}$ ) while the broad band in the low frequency region shifts from  $460\text{ (Al)}$  to  $365\text{ cm}^{-1}\text{ (Ga)}$ . Such a shift is in agreement with the increase of the  $a_0$  parameter from the  $(Al, Ni)$  oxide ( $a_0 = 3.793\text{ \AA}$ ) to the  $(Ga, Ni)$  one ( $a_0 = 3.817\text{ \AA}$ ).

## II/ DISCUSSION OF THE LOCAL DISTORTIONS IN THE $(A', A)_2$

### $M'_{0.50}Ni(III)_{0.50}O_4$ OXIDES WITH THE $K_2NiF_4$ -TYPE STRUCTURE

In ordered  $A_2M'MO_6$  perovskites, a shift of oxygen toward the more highly charged M cation has been observed (9-13). A strongly covalent  $(MO_6)$  octahedron has been reported to behave largely as an independent species (14,15).

Since the  $K_2NiF_4$ -type structure contains perovskite layers a similar conclusion can be applied to  $(MO_6)$  octahedra involved in such perovskite sheets.

For the  $A'_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  with  $A' = Ca, Sr, Ba$  and  $M' = Mg, Zn$ , due to the high covalency of the  $[Ni(III)-O]$  bonds compared to the competing  $(M'-O)$  bonds, the oxygen ions in the  $xOy$  planes are expected to move towards Ni(III) atoms. Although an exact I.R. analysis should be carried out using a full crystal group approach (16), in such ordered  $(M', Ni)$  layers we may assume that the binding forces in the  $(NiO_6)$  octahedra differ sufficiently from

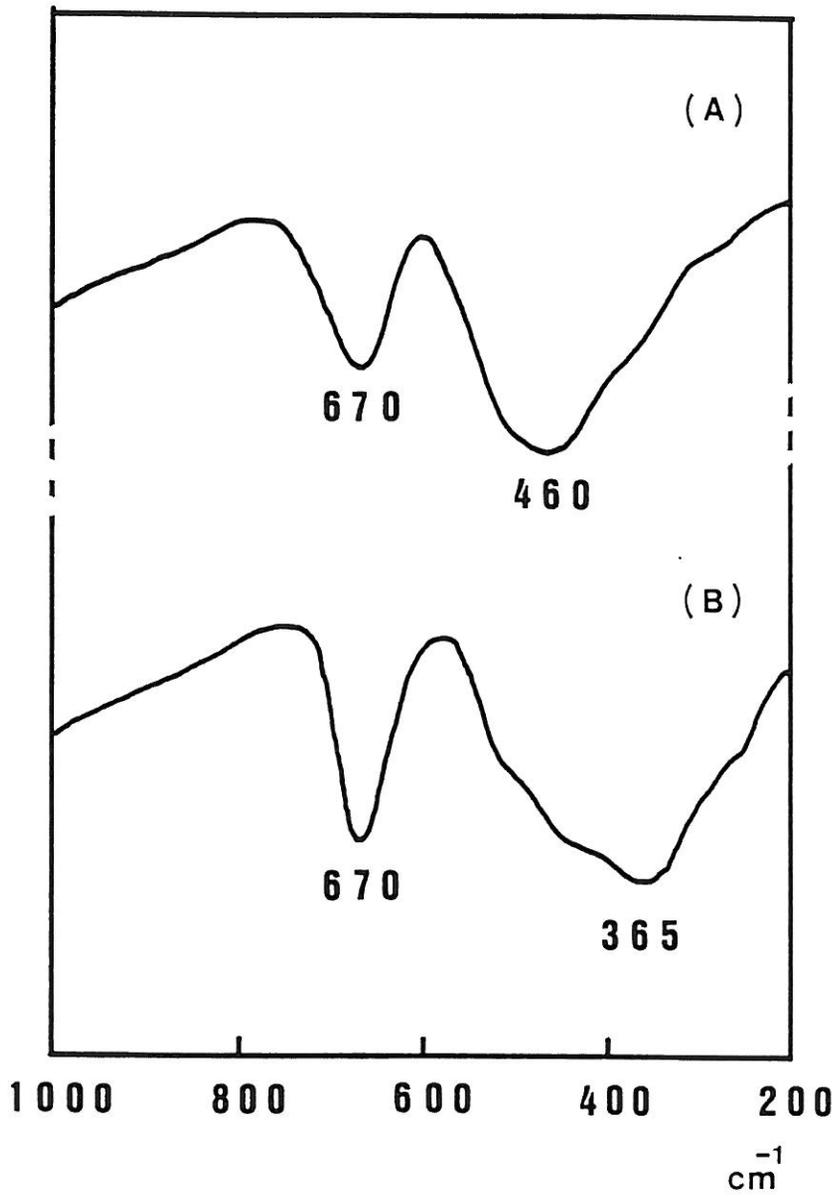


Fig.4. I.R. absorption spectra for the Ni(III) oxides:  
 $\text{SrLaM}'_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$  with  $\text{M}' = \text{Al(A)}$  and  $\text{Ga(B)}$ .

those of the  $(\text{MgO}_6)$  or  $(\text{ZnO}_6)$  ones to give rise to separation of internal and external  $(\text{NiO}_6)$  modes.

The I.R. absorption spectra of  $\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{A}' = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) and  $\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ba}$ ) are given in figures 5 and 6 respectively.

As previously emphasized (2,3), due to similar composition of the perovskite-type layers, the variation of the phonon mode frequency should mainly result from the chemical bonding difference along the c-axis. The strong absorption band around  $650\text{-}720\text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the average  $[(\text{A}'_{0.25}\text{La}_{0.75})\text{-O}]$  bonds along the c-axis.

On the basis of E.P.R. measurements at 300K (Table II) (2), the variation of the signals from an anisotropic ( $g_{\perp} = 2.32, g_{\parallel} = 2.04$ ) in  $\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  to an isotropic one ( $g = 2.22$ ) in  $\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  has confirmed the modification of the  $(\text{NiO}_6)$  elongation. As a consequence, the shift of the high energy I.R. band from the calcium phase ( $720\text{ cm}^{-1}$ ) to the barium one ( $685\text{ cm}^{-1}$ ) for the  $(\text{Ni/Mg})$  phases (Fig. 5) and from  $685\text{ cm}^{-1}$  (Sr) to  $650\text{ cm}^{-1}$  (Ba) for the  $(\text{Ni/Zn})$  oxides (Fig. 6) results from the weakening of the average  $[(\text{A}'_{0.25}\text{La}_{0.75})\text{-O}]$  bond from  $\text{A}' = \text{Ca}$  to  $\text{A}' = \text{Ba}$ . Such evolution leads to reinforce the competing  $(\text{Ni-O})$  axial bonds.

According to SINGH and GANGULY (7) and ODIER et al. (8), the band around  $500\text{-}530\text{ cm}^{-1}$  may be assigned to the  $(\text{Ni-O})$  in-plane ( $E_u$ ) stretching mode. The small shift of this band for the  $\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  from  $530\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}' = \text{Ca}$ ) to  $510\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}' = \text{Ba}$ ) (Fig. 5) and for the  $\text{A}'_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  from  $515\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}' = \text{Sr}$ ) to  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{A}' = \text{Ba}$ ) (Fig. 6) is probably the consequence of a slight increase of the  $\overline{\text{Ni-O}}$  distance in perovskite-layers. Such an evolution is in agreement with the small

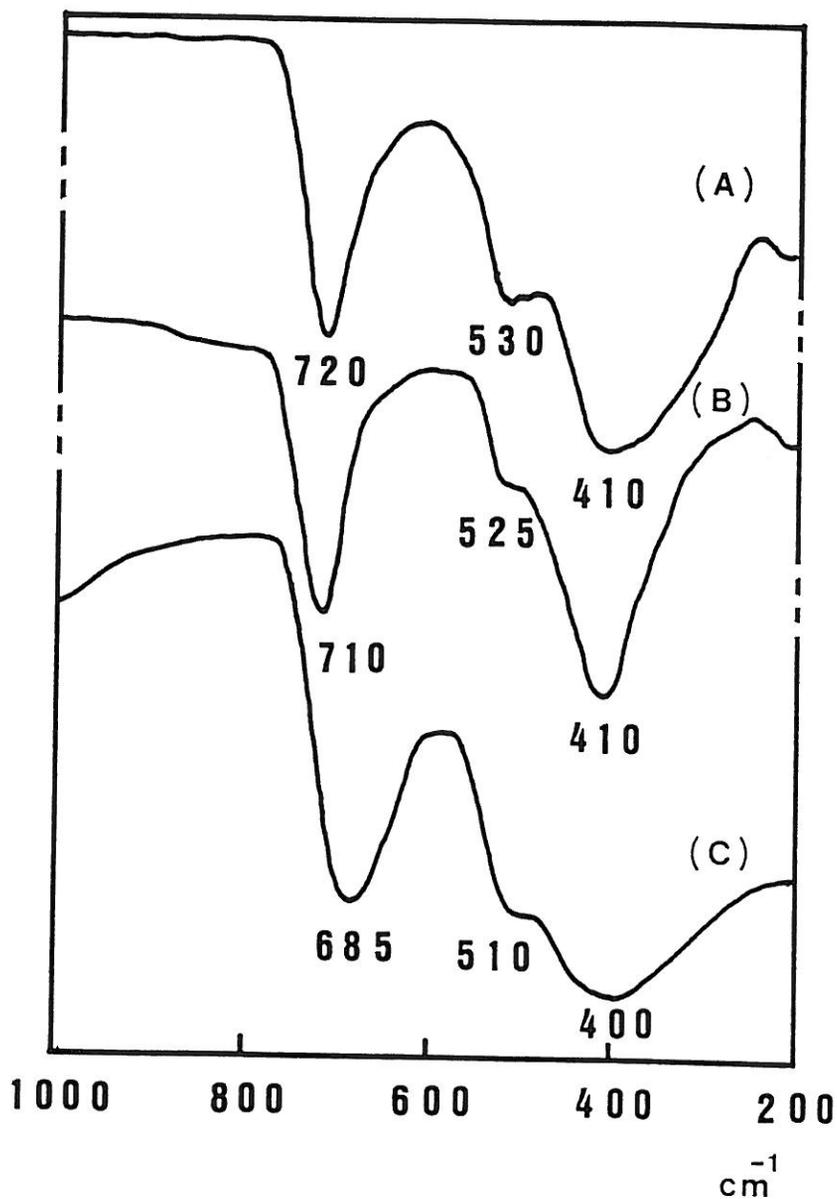


Fig.5. I.R. absorption spectra for the Ni(III) oxides:  
 $A'_{0,50}La_{1,50}Mg_{0,50}Ni_{0,50}O_4$  with  $A' = Ca(A), Sr(B)$   
and  $Ba(C)$ .

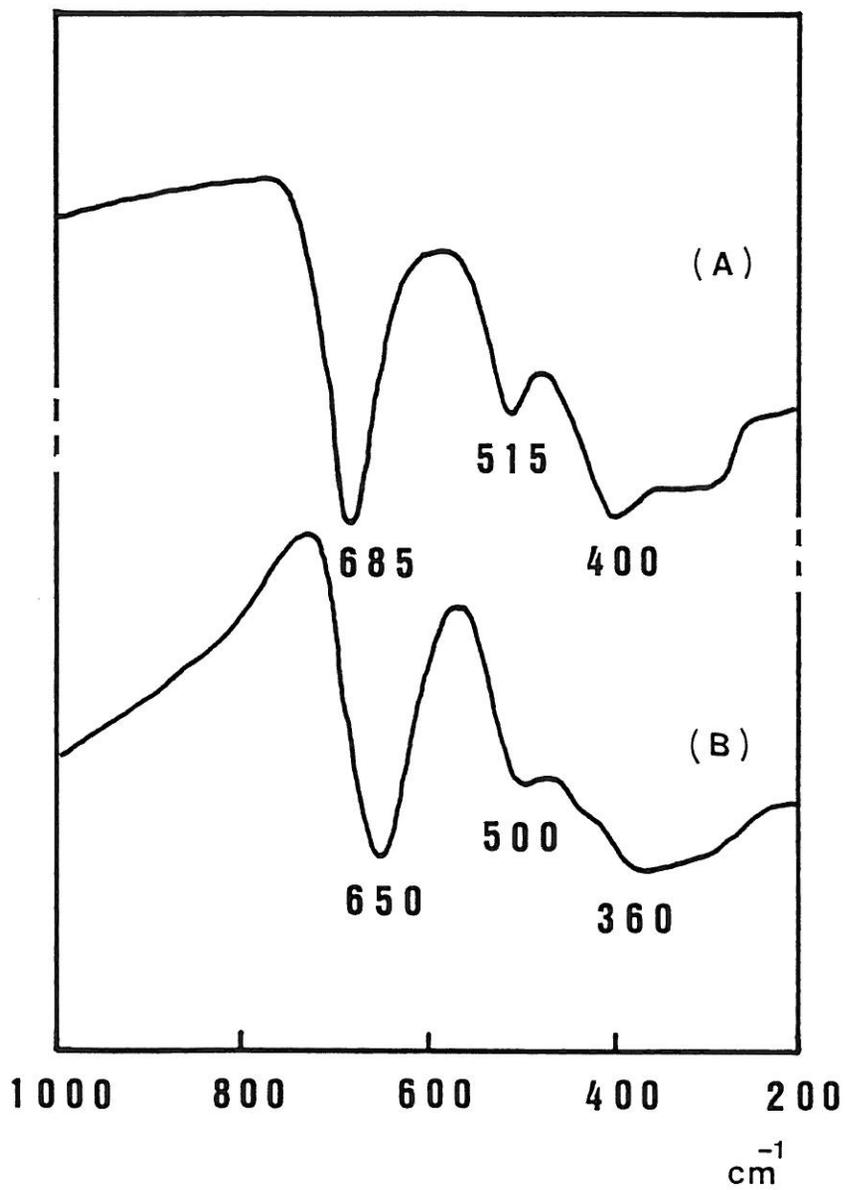


Fig.6. I.R. absorption spectra for the Ni(III) oxides:  
 $A'_{0,50}La_{1,50}Zn_{0,50}Ni_{0,50}O_4$  with  $A' = Sr(A)$  and  $Ba(B)$ .

	T(K)	$g_{\perp}$	$g_{\parallel}$	$\bar{g}$
$\text{Ca}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	4,2	2,32	2,04	2,22
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	4,2	2,32	2,04	2,22
	300			2,19
$\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	4,2			2,22
	300			2,22
$\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Zn}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$	8,0	2,28	2,02	2,20

g-values obtained by E.P.R. measurements for some  
 $(A', A)_2 M'_{0.50} \text{Ni(III)}_{0.50} \text{O}_4$  oxides.

TABLE II

enhancement of the t-value when the A' alkaline earth ion becomes larger.

The assignment of the broad band around 200-400  $\text{cm}^{-1}$  is not straightforward. Such a band can be attributed to the deformation bending of the  $(\text{NiO}_6)$  and  $(\text{M}'\text{O}_6)$  ( $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) octahedra as well as to  $(\text{A}'_{0.25}\text{La}_{0.75})\text{O}$  NaCl-type layer related modes.

In order to compare the influence of the competing bond in the perovskite layer on the local distortion of the  $(\text{NiO}_6)$  octahedra, the I.R. absorption spectra of  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  and  $\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) are compared in figures 7 and 8 respectively.

The shift of the highest frequency band, attributed to the average  $[(\text{A}'_{0.25}\text{La}_{0.75})-\text{O}]$  ( $\text{A}' = \text{Sr}$  or  $\text{Ba}$ ) bond stretching along the c-axis, from 710 to 685  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{A}' = \text{Sr}$  (Fig. 7) and from 685  $\text{cm}^{-1}$  to 650  $\text{cm}^{-1}$  for  $\text{A}' = \text{Ba}$  (Fig. 8) points out that the  $(\text{NiO}_6)$  octahedron is less elongated along the c-axis by replacing  $\text{Mg}(\text{II})$  by  $\text{Zn}(\text{II})$  in the xOy planes.

Such a weaker local structural distortion at the  $\text{Ni}(\text{III})$  site results clearly from the stronger covalency of the competing  $(\text{M}'-\text{O})$  bond from  $\text{M}' = \text{Mg}$  to  $\text{M}' = \text{Zn}$  (PAULING's ionicity values are respectively 0.70 and 0.56).

Indeed the frequency of the  $\text{E}_u$  stretching mode related with the equatorial  $(\text{Ni}-\text{O})$  bond is lowered from 525  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Mg}$ ) to 515  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Zn}$ ) for the  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  phases (Fig. 7) and from 510  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Mg}$ ) to 500  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{Zn}$ ) for the  $\text{Ba}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  oxides (Fig. 8).

This evolution of the  $(\text{NiO}_6)$  distortion is in agreement with the previous E.P.R. investigation on the  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{M}'_{0.50}$

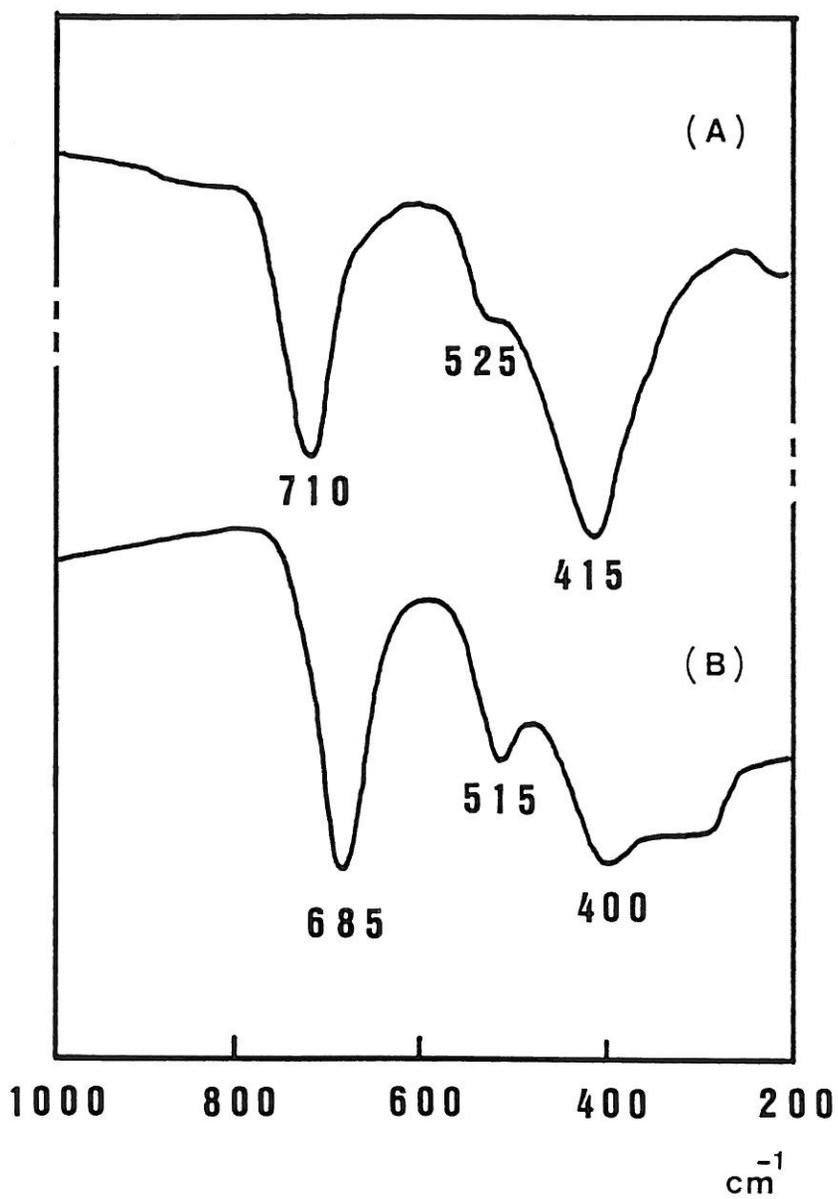


Fig.7. I.R. absorption spectra for the Ni(III) oxides:  
 $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{M}'_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$  with  $\text{M}' = \text{Mg}$ (A) and  $\text{Zn}$ (B).

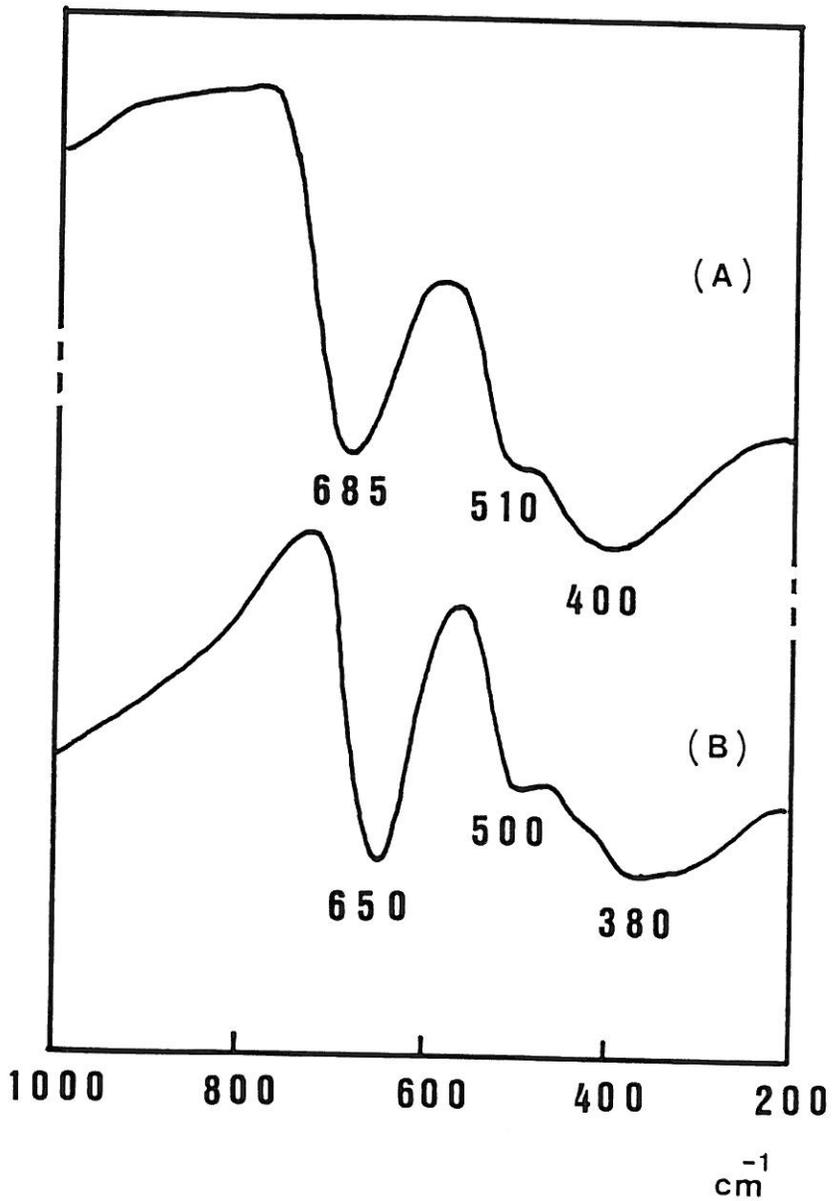


Fig.8. I.R. absorption spectra for the Ni(III) oxides:  
 $\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{M}'_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{O}_4$  with  $\text{M}' = \text{Mg}$ (A) and  $\text{Zn}$ (B).

$\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $M' = \text{Mg}, \text{Zn}$ ) phases (3), the difference between the  $g_{\perp}$  and  $g_{\parallel}$  values being higher for the  $M' = \text{Mg}$  than for  $M' = \text{Zn}$ .

The  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  oxide is characterized by a random distribution of (Ti, Ni) in the xOy planes. On the contrary for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  the existence of weak additive diffraction lines points out a 1/1 Mg/Ni ordering in the perovskite-type layers.

E.P.R. measurements at 300K (1) confirm the low-spin configuration of nickel(III) and suggest that  $(\text{NiO}_6)$  octahedron is compressed in the first phase ( $g_{\parallel} > g_{\perp}$ ) and isotropic in the second one ( $g_{\perp} \approx g_{\parallel}$ ).

In figure 9 the I.R. spectra of both phases are compared. For  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  the strong absorption band around  $710 \text{ cm}^{-1}$  is not observed, only two weak broad bands being detected at lower energy ( $575 \text{ cm}^{-1}$  and  $400 \text{ cm}^{-1}$ ).

The absence of this high frequency band around  $710 \text{ cm}^{-1}$  may be explained by the fact that the average  $[(\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75})-\text{O}]$  bond is so weak that the corresponding frequency becomes close to those of the  $(M'\text{O}_6)$  ( $M' = \text{Ti}$ ) or  $(\text{MO}_6)$  ( $M = \text{Ni}$ ) octahedra (around  $575 \text{ cm}^{-1}$ ).

From the structural analysis, it appears that the  $c_0$ -parameter of the titanium compound ( $c_0 = 12.58 \text{ \AA}$ ) is significantly smaller than that of the magnesium phase ( $c_0 = 12.78 \text{ \AA}$ ). On the other hand the average  $[(\text{Sr}_{0.75}\text{La}_{0.25})-\text{O}]$  bond ( $2.68_6 \text{ \AA}$ ) is larger than the  $[(\text{Sr}_{0.25}\text{La}_{0.75})-\text{O}]$  ( $2.63_8 \text{ \AA}$ ) one.

One may deduce therefore that the axial (Ni-O) bond length should be smaller in  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  than for  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$ . Such an observation is in agreement with the results of the E.P.R. study (1).

Such a difference of the  $(\text{NiO}_6)$  distortion for both

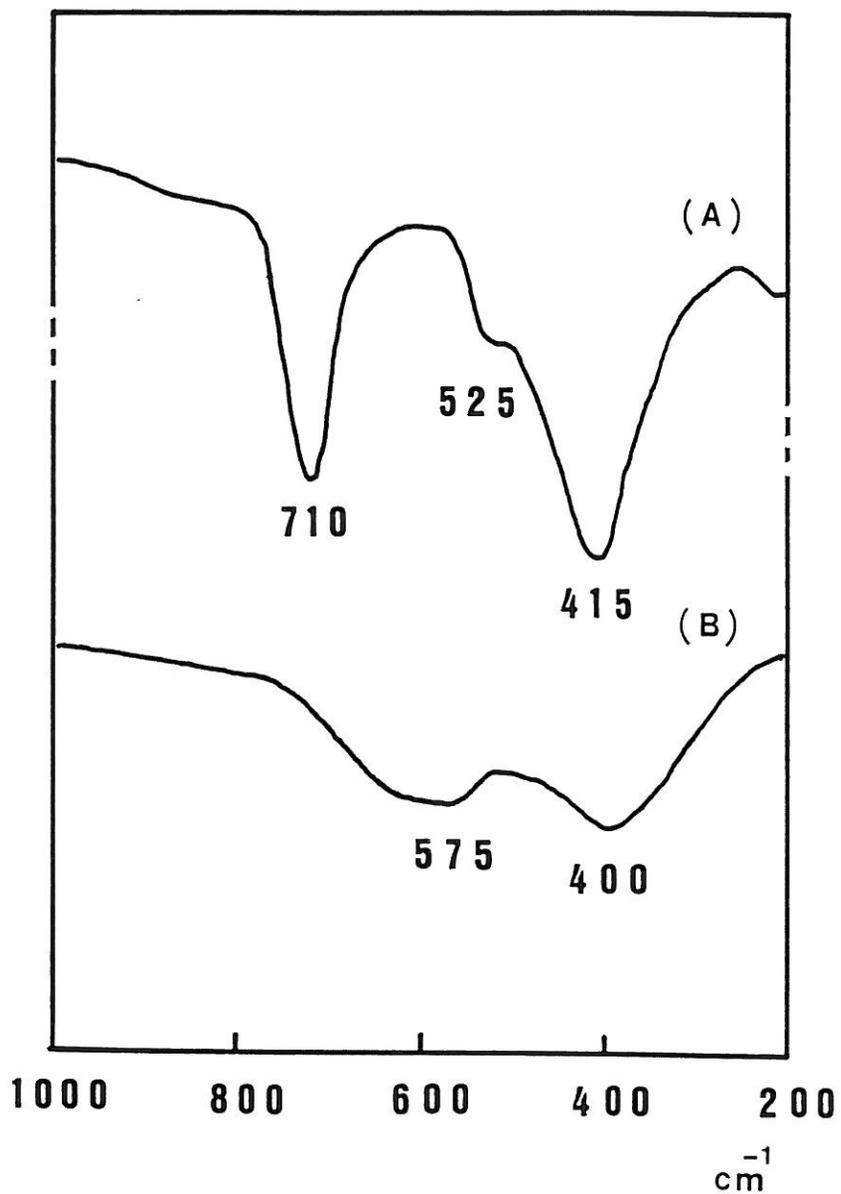
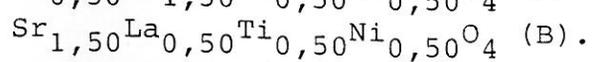
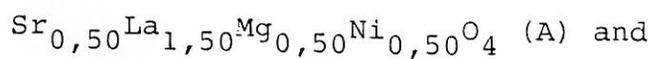


Fig.9. I.R. absorption spectra for the Ni(III) oxides:



Ni(III) phases can be also pointed out by value of the tolerance factor  $t$ . As illustrated in Table I, a much higher  $t$  value (0.97) of the  $\text{Sr}_{1.50}\text{La}_{0.50}\text{Ti}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  oxide with respect to that of  $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{1.50}\text{Mg}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  ( $t \approx 0.91$ ) is expected to correspond to lowering of the compression effect on the perovskite-type layers. Hence the equatorial (Ni-O) bonds may be longer for the titanium phase, suggesting a rather compressed octahedron for  $(\text{NiO}_6)$  despite cationic disorder in the  $xOy$  planes.

Using structural analysis, E.P.R. measurements and I.R. spectra, the local distortion of the  $(\text{NiO}_6)$  octahedron may be pointed out in the  $(\text{A}',\text{A})_2\text{M}'_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$  phases ( $\text{A}' =$  alkaline earth,  $\text{A} =$  rare earth,  $\text{M}' = \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Ti}, \text{Al}, \text{Ga}$ ) of  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type structure.

The differences observed for the local structural distortion of the  $(\text{NiO}_6)$  octahedra can be explained on the basis of the covalency strength and lengths of the competing equatorial ( $\text{M}'\text{-O}$ ) and the axial  $[(\text{A}',\text{A})\text{-O}]$  bonds.

REFERENCES

- (1) L.M. ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J.M. DANCE and P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 78, 46 (1989).
- (2) S.H. BYEON, G. DEMAZEAU, J.H. CHOY and J.M. DANCE, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, in press, (1991).
- (3) S.H. BYEON, G. DEMAZEAU, J.H. CHOY and P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 312, Série II, 37 (1991).
- (4) P. POIX, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 274, Série c, 620 (1972).
- (5) P. POIX, *J. Solid State Chem.*, 31, 95 (1980).
- (6) P. POIX, *C.R. Acad. Sc. Paris*, 268, Série c, 1139 (1969).
- (7) K.K. SINGH and P. GANGULY, *Spectrochimica Acta*, 40A, 539 (1984).
- (8) P. ODIER, M. LEBLANC and J. CHOISNET, *Mat. Res. Bull.*, 21, 787 (1986).
- (9) E.G. STEWARD and H.P. ROOKSBY, *Acta Cryst.*, 4, 503 (1951).
- (10) D.E. COX, G. SHIRANE and B.C. FRAZER, *J. Appl. Phys.*, 38, 1459 (1967).
- (11) C.P. KHATTAK, D.E. COX and F.F.Y. WANG, *AIP Conf. Proc.*, No.10, 674 (1973).
- (12) C.P. KHATTAK, D.E. COX and F.F.Y. WANG, *J. Solid State Chem.*, 13, 77 (1976).
- (13) C.P. KHATTAK, D.E. COX and F.F.Y. WANG, *J. Solid State Chem.*, 17, 323 (1976).
- (14) A.F. CORSMIT, H.E. HOEFDRAAD and G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3401 (1972).
- (15) G. BLASSE and A.F. CORSMIT, *J. Solid State Chem.*, 6, 513 (1973).
- (16) T. SHIMANOUCI, M. TSUBOI and T. MIYAZAMA, *J. Chem. Phys.*, 35, 1597 (1961).

FIGURE CAPTIONS

Figure 1. Chemical bonding environment of the  $(MO_6)$  octahedron in  $(A',A)_2M'_{0.50}M_{0.50}O_4$  oxide with tetragonal  $K_2NiF_4$ -type structure.

Figure 2. Variation of lattice parameters and  $c_0/a_0$  ratio as a function of the ionic radius of Ln(III) for  $SrLnAl_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  (Ln = La, Nd, Sm) oxides with  $K_2NiF_4$ -type structure.

Figure 3. IR absorption spectra for the Ni(III) oxides :  $SrLnAl_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  with Ln = La (A), Nd (B) and Sm (C).

Figure 4. IR absorption spectra for the Ni(III) oxides :  $SrLaM'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  with  $M' = Al$  (A) and  $Ga$  (B).

Figure 5. IR absorption spectra for the Ni(III) oxides ;  $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  with  $A' = Ca$  (A),  $Sr$  (B) and  $Ba$  (C).

Figure 6. IR absorption spectra for the Ni(III) oxides :  $A'_{0.50}La_{1.50}Zn_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  with  $A' = Sr$  (A) and  $Ba$  (B).

Figure 7. IR absorption spectra for the Ni(III) oxides :  $Sr_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  with  $M' = Mg$  (A) and  $Zn$  (B).

Figure 8. IR absorption spectra for the Ni(III) oxides :  $Ba_{0.50}La_{1.50}M'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  with  $M' = Mg$  (A) and  $Zn$  (B).

Figure 9. IR absorption spectra for the Ni(III) oxides :  $Sr_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  (A) and  $Sr_{1.50}La_{0.50}Ti_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  (B).

### CONCLUSIONS

1947-1948

1948-1949

1949-1950

Les conditions  
(pressions d'air  
issement du champ  
ation Z augmente au

## CONCLUSIONS

La nature du degré d'oxydation ou de la configuration électronique d'un élément de transition est un facteur déterminant pour les propriétés physico-chimiques des matériaux. La stabilisation de degrés d'oxydation ou de configurations inusuels des éléments de transition au sein de réseaux oxygénés a fait l'objet d'un certain nombre d'études ces vingt dernières années. Il est de plus en plus important d'orienter "a priori" le degré d'oxydation ou la configuration électronique par un choix judicieux d'un certain nombre de paramètres gouvernant localement la structure du site de l'ion de transition et la valeur du champ cristallin.

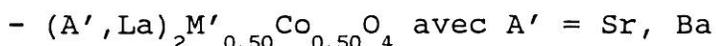
Le cobalt(III) a été très étudié dans des réseaux oxygénés de structure perovskite étant donné d'une part que les conditions de stabilisation sont accessibles à des pressions d'oxygène généralement peu élevées, d'autre part que la valeur de  $D\bar{q}/B$  est proche de celle critique induisant thermiquement un changement de configurations (spin faible  $\rightarrow$  spin fort). Il apparaissait alors important de mettre en évidence le rôle des premiers cations voisins du polyèdre ( $\text{CoO}_6$ ) notamment leur taille et la force des liaisons engagées.

Les conditions de stabilisation du nickel(III) sont plus difficiles (pressions d'oxygène souvent plus importantes). Du fait de l'accroissement du champ cristallin local lorsque pour un même degré d'oxydation  $Z$  augmente au sein d'une même série de transition,

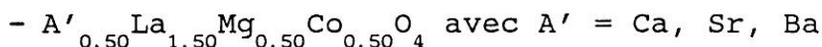
la transition spin faible ( $t_{2g}^6 d_{z^2}^1$ )  $\rightarrow$  spin fort ( $t_{2g}^5 e_g^2$ ) est difficile à induire. La configuration à spin faible conduit à une distorsion de type JAHN-TELLER. Il était alors intéressant de corréler le caractère statique ou dynamique de cet effet à la distorsion locale du site du nickel(III).

Le réseau sélectionné fut celui de type  $K_2NiF_4$ , son caractère bidimensionnel permettant une plus grande flexibilité de la distorsion locale. Etant donné l'existence de deux types de liaisons concurrentielles (le long de l'axe c [(A',A)-O] et dans les plans xOy de type perovskite (M'-O) la formule globale des matériaux préparés et caractérisés pouvait s'écrire :  $(A',A)_2 M'_{0.50} M_{0.50} O_4$ , M étant l'élément de transition étudié.

Dans le cas du cobalt(III) afin de mieux cerner les influences respectives des liaisons concurrentielles sur la transition spin faible  $\rightarrow$  spin fort, diverses compositions ont été sélectionnées et élaborées sous pression d'oxygène ( $P \approx 1,5$  kbar) :



et  $M' = Mg, Zn, Al, Ga, Ti,$



Afin d'évaluer la distorsion du site local ( $CoO_6$ ), plusieurs techniques de caractérisations ont été utilisées : R.P.E. par substitution de Co(III) par Ni(III), résonance Mössbauer par substitution de Co(III) par  $^{57}Fe$ . La transition spin faible  $\rightarrow$  spin fort a été suivie par évolution thermique de la susceptibilité magnétique et étudiée sur la base du modèle de SLICHTER et

DRICKAMER. La comparaison des divers paramètres thermodynamiques ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $\Gamma$ ) caractérisant cette transition a permis de montrer l'influence de la nature des cations A' et M'.

Le renforcement de la liaison concurrentielle (M'-O) dans les plans xOy permet de diminuer d'une part la température de début de transition  $T_t$ , d'autre part la valeur de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ . Ce résultat est attribué à la décroissance du champ cristallin  $D\bar{q}$  au site du cobalt(III).

L'accroissement de taille du cation A' le long de l'axe c conduit au même phénomène mais avec une amplitude plus importante en ce qui concerne la variation de  $\Delta H^\circ$  notamment. Il semblerait donc que l'expansion du réseau joue un rôle plus important sur  $D\bar{q}$  local que la nature de la liaison chimique.

La substitution dans les plans de type perovskite induit un effet prédominant sur la propagation dans le réseau de la transition, évaluée par le paramètre  $\Gamma$ .

Dans le but d'étudier l'influence de la nature des cations A' et M' sur la stabilisation du nickel(III), les phases suivantes ont été préparées sous pression d'oxygène et caractérisées :

- $(A', La)_{2}M'_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  avec A' = Sr, Ba  
et M' = Mg, Zn, Al, Ga, Ti,
- $SrLnAl_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  avec Ln = La-Sm,
- $A'_{0.50}La_{1.50}Mg_{0.50}Ni_{0.50}O_4$  avec A' = Ca, Sr, Ba.

L'évolution de la distorsion locale du site ( $NiO_6$ ) a été suivie par diverses techniques de caractérisation : R.P.E. et spectroscopie d'absorption I.R. notamment. En optimisant les forces respectives des liaisons concurrentielles dans le plan xOy et le long de l'axe

c, il est possible de moduler la distorsion de l'octaèdre ( $\text{NiO}_6$ ) d'une élévation dans le cas où  $A' = \text{Sr}$  et  $M' = \text{Mg}$  à une compression  $A' = \text{Sr}$ ,  $M' = \text{Ti}$ . D'autre part, pour un octaèdre peu distordu ( $A' = \text{Ba}$ ,  $M' = \text{Mg}$ ) on observe un signal R.P.E. isotrope suggérant un effet JAHN-TELLER dynamique.

Cette étude globale du rôle des liaisons concurrentielles entourant un polyèdre ( $\text{MO}_6$ ) au sein d'un réseau oxygéné de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  a permis de souligner qu'il était possible de moduler la transition spin faible  $\rightarrow$  spin fort du cobalt(III) selon la stoechiométrie sélectionnée et de modifier la distorsion de l'octaèdre ( $\text{NiO}_6$ ).

ANNEXES

## I/ TECHNIQUES DE SYNTHÈSES SOUS HAUTES PRESSIONS

### I-1/ Description des principaux types d'appareillages générateurs de hautes pressions statiques

L'obtention de hautes pressions statiques conduit à des appareillages très différents selon qu'il s'agit de comprimer des milieux fluides (gaz ou liquide) ou des phases solides.

#### I-1-1/ Réalisation de hautes pressions en milieu gazeux

L'installation comprend trois étages successifs de compression (Fig. 1). Le premier et le second sont regroupés au sein d'un même compresseur qui permet d'élever la pression de 0,2 kbar, pression moyenne dans la bouteille, à 1 kb environ lorsqu'on utilise l'oxygène. Pour obtenir des pressions plus élevées, il est nécessaire de recourir à un troisième étage de compression constitué d'un multiplicateur. Ce dernier permet d'accroître la pression de gaz de 1 à 5 kbar environ par diminution progressive du volume.

Le schéma de l'enceinte réactionnelle utilisée est représenté à la figure 2. La résistance mécanique des alliages diminuant rapidement avec la température, la technique du chauffage externe conditionne le choix de l'enceinte et celui des alliages utilisés.

Les enceintes réactionnelles sont de deux types : celles à joint chaud (1) et celles à joint froid (2). Les enceintes à froid, en forme de doigt de gant, bien qu'elles présentent un gradient longitudinal de température relativement important - leur partie

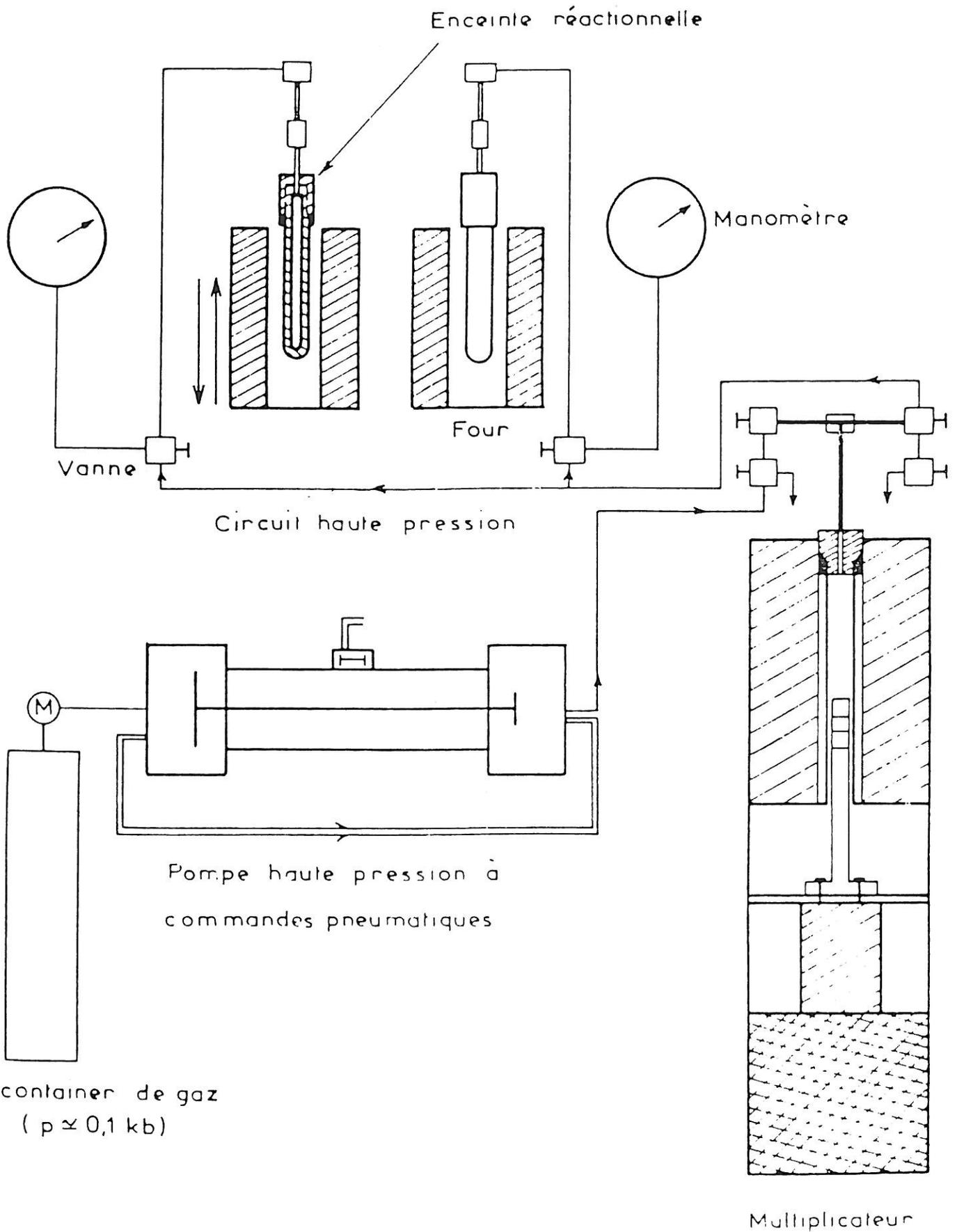


Fig.1. Appareillage générateur de haute pression en milieu gazeux.

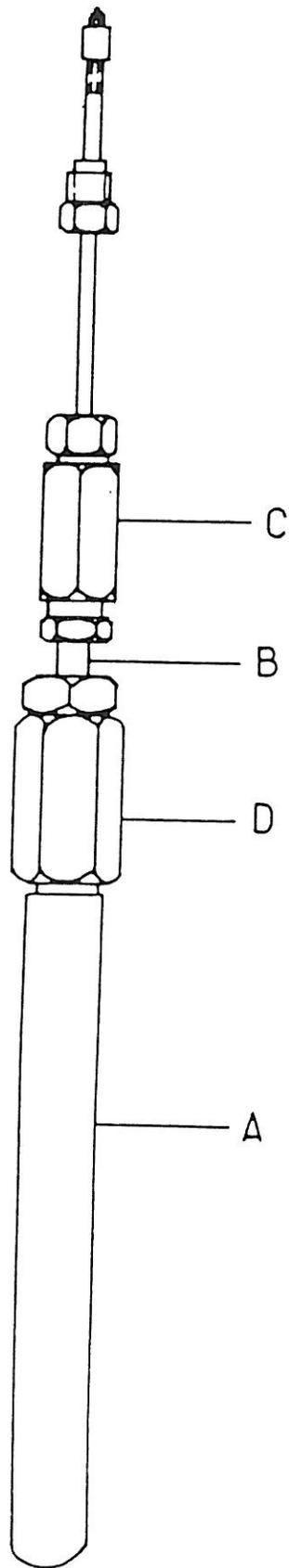


Fig.2. Enceinte réactionnelle.

supérieure n'étant pas immergée dans le four - ont en revanche l'avantage d'être d'une étanchéité parfaite quelle que soit la pression (Fig. 2). Elles sont constituées d'une cavité cylindrique (A) en alliage réfractaire, d'un obturateur tubulaire (B), d'un réducteur (C) permettant de raccorder l'enceinte au circuit de haute pression et d'un manchon (D).

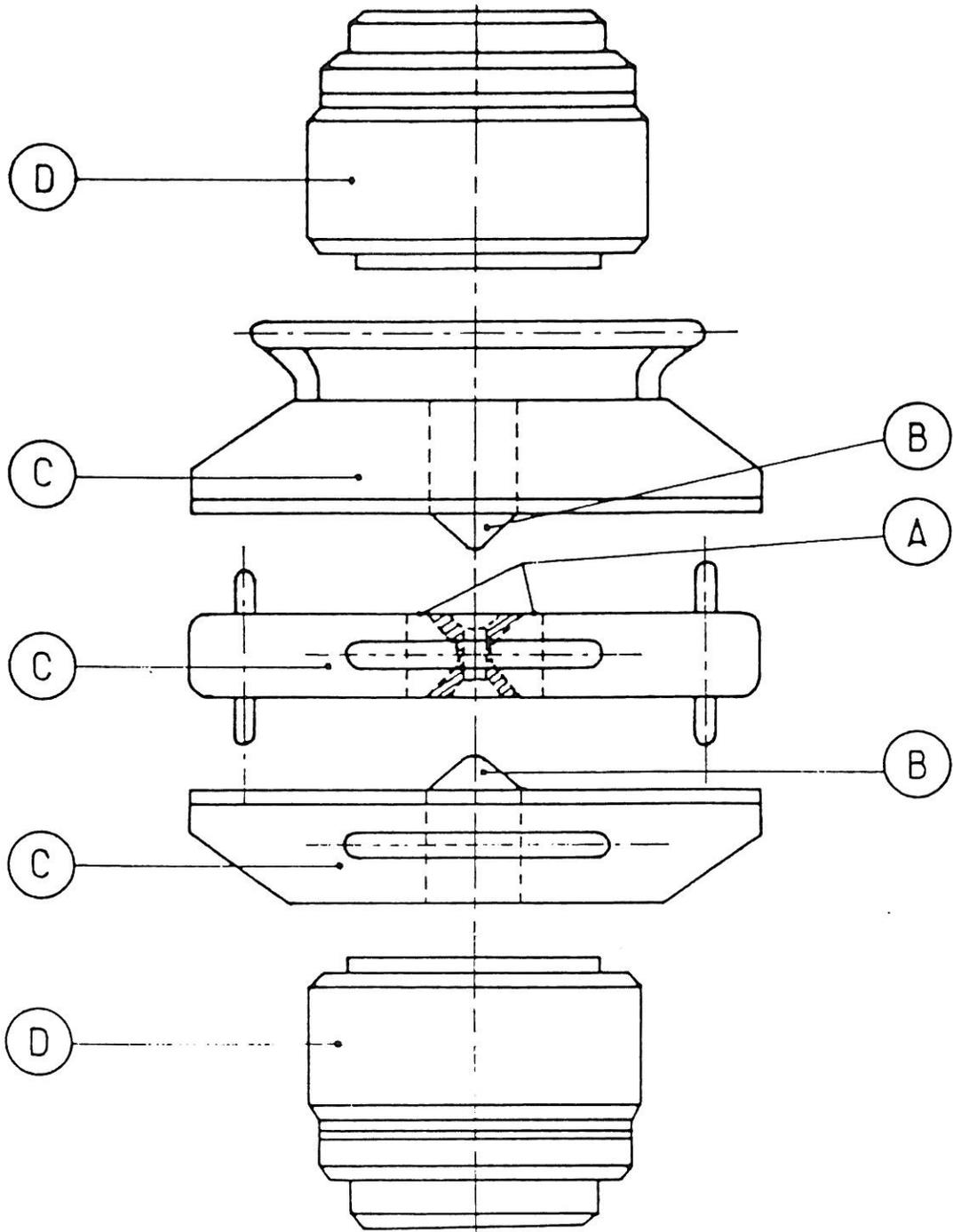
La pression est mesurée à l'aide de manomètres de type Bourdon.

### I-1-2/ Réalisation de hautes pressions en phase solide à l'aide d'un dispositif de type "Belt"

Le dispositif de type "belt" est constitué d'une enceinte annulaire (A) et de deux pistons (B) en carbure de tungstène (Fig. 3). Ces pièces sont frettées dans des couronnes métalliques concentriques en acier très dur au voisinage de leur limite élastique (C).

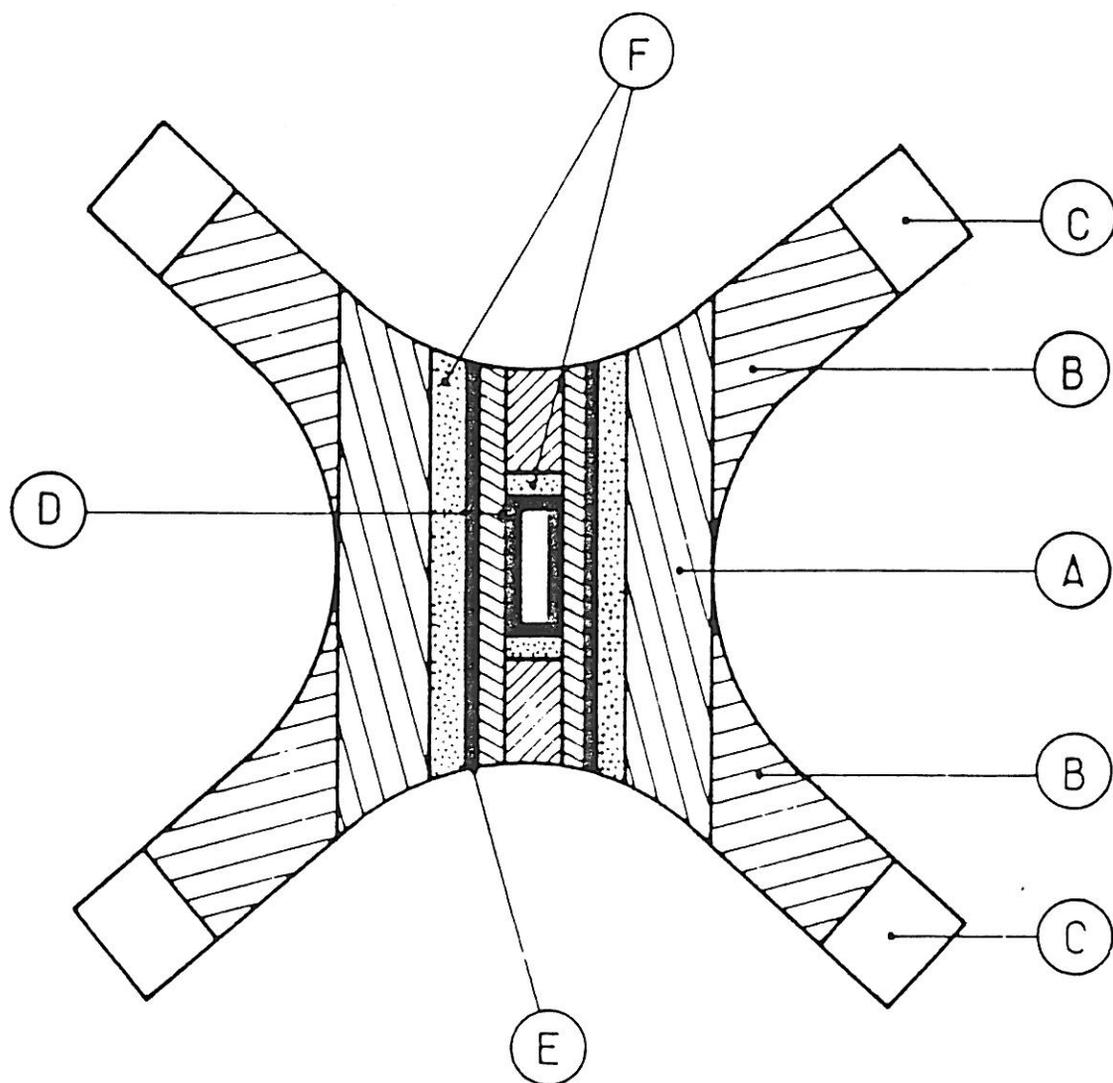
La forme des pièces en carbure de tungstène, les taux de serrage ont été étudiés de manière à permettre une utilisation de ce dispositif jusqu'à une pression maximale de 100 kbar ou de 120 kbar selon le diamètre de la chambre annulaire (12,5 ou 9 mm) (3). Cet équipement de type "belt" est placé entre deux embases métalliques (D) en acier trempé. La force est fournie par une presse qui peut développer au maximum 300 tonnes.

La pression est réalisée au sein d'une cellule particulière placée au sein de la chambre annulaire. Cette cellule est constituée d'un corps cylindrique (A), de deux joints en pyrophyllite (B) et de deux joints en téflon (C) (Fig. 4). Afin de



- (A) Enceinte annulaire
- (B) Pistons
- (C) Frettes en aciers spéciaux
- (D) Embases

Fig.3. Appareillage générateur de hautes pressions en phase solide de type " Belt ".



- (A) Corps cylindrique en pyrophyllite
- (B) Joints en pyrophyllite
- (C) Joints de téflon
- (D) Capsule
- (E) Microfour
- (F) Couches protectrices d'oxyde de lanthane

Fig.4. Detail de la cellule de l'enclume annulaire.

soumettre l'échantillon à des conditions de hautes pressions et de hautes températures pendant la durée de la réaction, il est nécessaire de l'isoler dans une capsule (D) entourée d'un microfour en graphite ou en platine (E), l'ensemble étant immergé dans un milieu solide, transmetteur de pression : la pyrophyllite (4).

## I-2/ Génération de hautes pressions d'oxygène

Les pressions d'oxygène peuvent être obtenues dans trois milieux différents : gaz, liquide et solide.

### I-2-1/ Pressions d'oxygène gazeux

L'équipement de synthèse sous pression d'oxygène gazeux a été mis au point dès 1968 au Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS par M. RAULT et G. DEMAZEAU (5). A l'aide de trois étages successifs de compression, il est possible d'obtenir dans l'enceinte réactionnelle, à température ambiante, des pressions de l'ordre de 4 à 5 kbar.

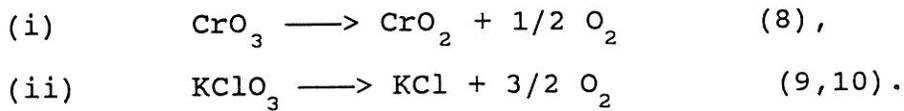
### I-2-2/ Pression d'oxygène en phase liquide

Des solutions oxydantes telles que des solutions aqueuses diluées de perchlorate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ) ont été utilisées en particulier pour l'élaboration de microcristallites de dioxyde de chrome ( $\text{CrO}_2$ ) à partir de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  comme oxyde précurseur (6,7).

### I-2-3/ Pression d'oxygène en phase solide

La source d'oxygène au sein de la cellule de réaction placée dans l'appareillage de type "belt" provient de la

décomposition thermique "in situ" d'un oxyde ou d'un peroxyde peu stable thermiquement. Deux méthodes de décomposition pouvaient être envisagées selon la nature des oxydes :



Le chlorate de potassium présente l'avantage d'être peu hygroscopique, donc de manipulation aisée. De plus, le produit résiduel, le chlorure de potassium (KCl), est peu réactif et diamagnétique, ce qui évite toute réaction et pollution parasites des matériaux ainsi élaborés. Il peut également être éliminé sans difficulté par lavage à l'eau.

## II/ TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX

### II-1/ Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été réalisés à l'aide d'un spectrogoniomètre PHILIPS P.W. 1050 avec enregistrement sur papier utilisant le rayonnement X issu d'un tube anticathode de cuivre  $K_\alpha$ .

Dans le cas de phases susceptibles de comporter un ordre cationique une chambre de GUINIER-HAGG a été utilisée afin de déceler d'éventuelles raies de structure pour de faible angle  $\theta$ .

Les distances réticulaires sont déterminées en utilisant un étalon interne (KCl :  $a = 6,2931 \text{ \AA}$  à  $26^\circ\text{C}$ ) permettant ainsi de s'affranchir des erreurs dues principalement au positionnement de

l'origine. Les paramètres cristallins sont affinés par une méthode de moindres carrés.

## II-2/ Mesures de la susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique des phases préparées a été mesurée à l'aide de deux types d'appareillages :

- de 4,2 à 300K ; une balance de type Faraday, mis au point au laboratoire par M. POUCHARD (11). Elle est composée de trois parties :

- (i) un électro-aimant capable de produire une induction magnétique à gradient élevé (pièces polaires à tronçatures),
- (ii) une électrobalance à compensation électro-magnétique dont la précision atteint  $10^{-2}$  mg.
- (iii) un ensemble thermostatique qui permet de faire des mesures à température donnée, donc de déterminer  $\chi = f(T)$ .

- de 4,2 à 900K ; un susceptomètre basé sur le principe du pendule vertical à rattrapage de zéro automatique (D.S.M.8), mis au point par M. DUPEYRON (2), permettant de mesurer la susceptibilité de l'échantillon en fonction de la température dans des champs magnétiques pouvant atteindre 1,8 T.

## II-3/ Mesures R.P.E.

Les spectres R.P.E. ont été mesurés au laboratoire en collaboration avec J.M. DANCE et M. MARQUESTAUT.

Le spectromètre BRUKER ER 200 tt utilisé fonctionne en bande X. Les champs magnétiques appliqués (0-8,5 kG) ont été étalonnés à l'aide d'un gaussmètre R.M.N. utilisant la résonance du proton. La modulation utilisée est de 100 kHz. La fréquence est mesurée à l'aide d'un fréquencemètre HEWLETT PACKARD 5342 A. Un cryostat à circulation continue permet d'effectuer les mesures à des températures comprises entre 4,2 et 300K.

#### II-4/ Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Les spectres de résonance Mössbauer des oxydes de fer ont été réalisés au laboratoire en collaboration avec L. FOURNES. Les photons nécessaires à la résonance gamma nucléaire sont émis par une source radioactive constituée de  $^{57}\text{Co}$  diffusé dans une matrice de rhodium qui donne des photons Mössbauer de 14,4 keV (la transition  $3/2 \longrightarrow 1/2$ ).

#### II-5/ Etude par spectroscopie d'absorption Infra-Rouge

L'étude par spectroscopie Infra-Rouge a été réalisée en collaboration avec Mr. le Professeur J.H. CHOY de l'Université Nationale de SEOUL à l'aide d'un spectromètre de type JASCO DIFFRACTION GRATING INFRA-RED SPECTROPHOTOMETER. Les échantillons à analyser étaient sous forme de pastilles de très faible épaisseur (0,2-0,3 mm) obtenues par compactage d'un mélange homogène de poudre à étudier et de CsBr ( $\approx 1\%$  massique). Les spectres sont enregistrés à température ambiante.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) G.W. MORAY et P. NIGGLI, J. Ame. Chem. Soc., 35, 1086 (1913).
- (2) O.F. TUTTLE, Bull. Geol. Soc. Ame., 60, 1727 (1949).
- (3) M. CONTRE, Brevet français-Dispositif pour engendrer de très hautes pressions au sein d'un solide - C.E.A.France, 1457690-23/09/65, 26/09/60.
- (4) H.T. HALL, "Progress in very High Pressure Research", p. 1, Proceedings of an International Conference, Bolton Landing, Lake George, N.Y., June 1960.
- (5) G. DEMAZEAU, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Univ. Bordeaux I, (1973).
- (6) G. DEMAZEAU, P. MAESTRO, Th. PLANTE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, Ann. Chim. Sc. Mat., 3, 353 (1978).
- (7) G. DEMAZEAU et Th. PLANTE, "High Pressure Research", Proceedings of the XXVIII EHPRG Conference, Bordeaux, en cours de parution, July (1990).
- (8) F. KANAMARU, H. MIYAMOTO, Y. MIMURA, M. KOIZUMI, M. SHIMADA, S. KUME et S. SHIN, Mat. Res. Bull., 5, 257 (1970).
- (9) A.W. SLEIGHT, Mat. Res. Bull., 3, 699 (1968).
- (10) H.R. HOESKTRA et S.SIEGEL, Inorg. Chem., 7, 141 (1968).
- (11) M. POUCHARD, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Univ. Bordeaux I, (1967).
- (12) M. DUPEYRON, Diplôme d'études supérieures de Sciences Physiques, Univ. Bordeaux I, (1988).