

## Répartition et Déplacements Locaux des Ions dans le Spinel $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ Non Stoechiométrique

PAR G. PATRAT, M. BRUNEL ET F. DE BERGEVIN

Laboratoire des Rayons X, B.P. N° 166, Centre de Tri, 38042-Grenoble Cedex, France

(Reçu le 22 mai 1973, accepté le 10 juillet 1973)

Diffuse X-ray scattering measurements have been performed on a non-stoichiometric spinel single crystal,  $\text{MgO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$ , with 10% octahedral vacancies, and the following conclusions have been reached. The probability of a vacancy occupying a site adjacent to another vacancy is  $P_{\square\square} = 0.20$ , compared to 0.10 for a completely disordered model. This probability is consistent with the Jagodzinski-Haefner model. The distance between neighbouring Al atoms in octahedral sites is 1% larger than the mean value. The distance between the octahedral Al and its neighbouring oxygen atoms is 0.5% shorter than the mean, and the vacancy-oxygen distance is 5% larger. By comparison between stoichiometric and non-stoichiometric spinels, a large Debye-Waller factor for static displacement is derived. This factor leads to a qualitative explanation of the observed anisotropy of the thermal and pseudo-thermal diffuse scattering. The large local displacement permits one to observe the second-order term,  $(k\delta r_i)(k\delta r_j)$ , of the displacement correlation between the oxygen atoms of the occupied octahedral sites.

### I. Introduction

L'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est soluble à haute température dans le spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . La solution solide peut s'écrire  $\text{MgO}-\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$  avec  $\gamma < 7,3$  (Lejus, 1964). Elle se fait à  $1900^\circ\text{C}$  et conserve la structure spinelle par trempe. La substitution, à partir du composé stoechiométrique, peut se schématiser:  $3\text{Mg}^{2+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + 1\square$  ( $\square =$  lacune). Pour des températures de recuit entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1100^\circ\text{C}$ , l'alumine  $\alpha$  précipite (Jagodzinski & Saalfeld, 1958).

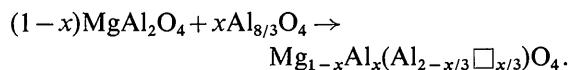
Nous nous proposons d'étudier la répartition des lacunes dans le cristal obtenu à haute température et trempé. La structure spinelle est cubique et correspond à la formule  $\text{X}(\text{Y}_2)\text{O}_4$ . L'empilement des oxygènes est du type cubique compact plus ou moins déformé. La moitié seulement des sites octaédriques formés par l'empilement compact est occupée par les cations Y et  $\frac{1}{3}$  des sites tétraédriques est occupé par les cations X. La structure appartient au groupe d'espace  $Fd3m$ ; le paramètre idéal de l'oxygène est  $u = 0,250$ . Les positions octaédriques et tétraédriques sont sans paramètre. Le paramètre de maille est de l'ordre de 8 Å et chaque maille contient 8 unités de formule  $\text{X}(\text{Y}_2)\text{O}_4$ . Dans le cas de cations A et B:  $\text{A}(\text{B}_2)\text{O}_4$  est un spinelle normal,  $\text{B}(\text{AB})\text{O}_4$  est inverse.

Si on relie les sites octaédriques voisins, on obtient un enchaînement de tétraèdres réguliers de côté  $a/2/4$ . Les directions d'enchaînement de ces tétraèdres se font selon les quatre directions  $[111]$  du cube (Fig. 1). Chaque ion octaédrique est entouré de six ions octaédriques en  $\langle 110 \rangle$ , en unité  $a/4$ , (distance  $a/2/4$ ), et de six ions tétraédriques à  $1,17 a/2/4$ .

Le spinelle stoechiométrique  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  a une maille de 8,081 Å et le spinelle  $\text{MgO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$  de 7,964 Å.

Jagodzinski & Saalfeld (1958) montrent par des études des pics de Bragg que les lacunes sont en sites

octaédriques. Drifford (1965) indique aussi que ces spinelles lacunaires gardent leur caractère normal: tous les ions magnésium sont en sites tétraédriques. La substitution se schématise ainsi:



On remarque qu'il y a  $3\text{Al}^{3+}$  tétraédriques pour une lacune octaédrique. L'arrangement de ces lacunes n'est pas périodique puisqu'il n'apparaît pas de réflexion de Bragg autre que celles du spinelle. Jagodzinski & Haefner (1965) prévoient par un calcul d'énergie électrostatique que les lacunes ont tendance à former des paires premières voisines, surtout aux fortes concentrations. Chaque lacune s'entourerait de  $3\text{Al}^{3+}$  tétraédriques. Ce modèle semble donner un meilleur accord qualitatif entre intensités diffusées calculées et observées photographiquement que l'hypothèse de lacunes isolées (Jagodzinski, 1970).

Par des mesures quantitatives des diffusions des rayons X sur un monocristal non recuit, nous essayons ici de préciser l'arrangement des lacunes sur un composé contenant un taux de lacunes assez important, de formule  $\text{Mg}_{0,4}\text{Al}_{0,6}(\text{Al}_{1,8}\square_{0,2})\text{O}_4$  soit 10% de sites octaédriques occupés par des lacunes, ( $\text{MgO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$ ). On conçoit que la présence de ces lacunes sur le réseau des octaèdres du spinelle, en créant un défaut de charges, provoque par interactions électrostatiques des distortions locales importantes des octaèdres d'oxygènes et des variations des distances entre proches voisins. Nous essaierons donc de les préciser.

### II. Rappels théoriques et application à notre cas

L'expression de l'intensité totale de diffusion est:

$$I = \sum_{ij} f_i f_j \exp ik(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$$

si  $\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_i + \delta\mathbf{r}_i$ .  $\mathbf{R}_i$ : distance moyenne interatomique obtenue à partir des paramètres de maille et de position.

$$I = \sum_{ij} f_i f_j \exp i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \exp i\mathbf{k}(\delta\mathbf{r}_i - \delta\mathbf{r}_j).$$

Les déplacements étant petits, on peut développer:

$$\exp i\mathbf{k}(\delta\mathbf{r}_i - \delta\mathbf{r}_j) = 1 + i\mathbf{k}(\delta\mathbf{r}_i - \delta\mathbf{r}_j) - \frac{1}{2}[(\mathbf{k}\delta\mathbf{r}_i)^2 + (\mathbf{k}\delta\mathbf{r}_j)^2 - 2(\mathbf{k}\delta\mathbf{r}_i)(\mathbf{k}\delta\mathbf{r}_j)]. \quad (1)$$

Le premier terme de (1) reporté dans  $I$  correspond à l'intensité normale des raies de Bragg et à l'intensité d'ordre à courte distance, laquelle est proportionnelle à  $m_{Al}m_{\square}f_{Al}^2$ . Dans notre cas, où l'on étudie la répartition des lacunes sur les sites octaédriques, l'intensité d'ordre à courte distance se déduit de l'expression de Borie (1957),

$$I_{SRO} = Nm_{Al}m_{\square}f_{Al}^2 \sum_{uiv_iw_i} \alpha_{uiv_iw_i} \cos 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i). \quad (2)$$

$I_{SRO}$ : intensité d'ordre à courte distance diffusée par  $N$  atomes.

$u_i v_i w_i$ : vecteur interatomique.

$m_{Al}, m_{\square}$ : proportions d'ions Al et  $\square$  sur le réseau des octaèdres.

$Nm_{Al}m_{\square}f_{Al}^2$ : fond continu de Laue.

$\alpha_{uiv_iw_i}$ : paramètre d'ordre à courte distance pour un vecteur  $\mathbf{R}_i(u_i v_i w_i)$ .

$\alpha_{uiv_iw_i} = 1 - \frac{P_{Al\square}}{m_{\square}}$  avec  $P_{Al\square}$  = probabilité de trouver

une lacune à  $\mathbf{R}_i$  d'un ion aluminium. On remarque que  $I_{SRO}$  est une fonction symétrique par rapport aux pics de Bragg. Pour  $\alpha < 0$ , c'est-à-dire dans le cas d'une tendance à l'ordre, l'intensité diffusée est loin des pics de Bragg et près de ceux-ci dans le cas  $\alpha > 0$  (ségrégation).

L'expression (2) est la transformée de Fourier d'une série de pics  $\delta$  centrés sur les distances interatomiques moyennes, c'est-à-dire de:

$$\sum_i \alpha_i [\delta(\mathbf{r} + \mathbf{R}_i) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)]. \quad (3)$$

Les effets liés à l'occupation des sites tétraédriques par deux types d'ions de charges différentes  $Al_3^+$ ,  $Mg^{2+}$  ne peuvent être visibles, leurs facteurs de diffusion étant trop proches.

Le deuxième terme de (1):  $\sum_{ij} i\mathbf{k}(\delta\mathbf{r}_i - \delta\mathbf{r}_j) \exp i\mathbf{k}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$  exprime l'intensité due aux écarts des distances interatomiques par rapport aux distances moyennes. Dans notre cas, ce terme s'écrit:

$$I_{SE} = -Nm_{Al}m_{\square}f_{Al}^2 \sum_{uiv_iw_i} \beta_{uiv_iw_i} 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i) \times \sin 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i). \quad (4)$$

Cette fonction s'annule aux pics de Bragg. Pour un vecteur interatomique moyen  $\mathbf{R}_i(u_i v_i w_i)$ , la moyenne des  $\delta\mathbf{r}_i$  est collinéaire à  $\mathbf{R}_i$  et on définit:

$$\beta_{uiv_iw_i} = \left( \frac{m_{Al}}{m_{\square}} + \alpha_{uiv_iw_i} \right) \varepsilon_{AlAl}(uiv_iw_i)$$

avec

$$\varepsilon_{AlAl}(uiv_iw_i) = \frac{r_{AlAl} - R_i}{R_i}.$$

$I_{SE}$  est la transformée de Fourier d'un ensemble de fonctions dérivées de fonctions  $\delta$  sur le rayon vecteur ( $\partial\delta/\partial r$ ).

Les distances d'une position octaédrique aux atomes voisins, même si ceux-ci ne participent pas au désordre, dépendent de l'occupation en Al ou  $\square$  de cette position. En particulier la distance: position octaédrique occupé par Al-oxygène sera différente de la distance moyenne puisque dans la distance moyenne interviennent les distances centre d'un site lacunaire-oxygène. La diffusion due à l'écart des distances Al-oxygène à la distance moyenne site octaédrique-oxygène s'ajoute à  $I_{SE}$  et s'écrit (Brunel & de Bergevin, 1969):

$$I_{OxOx} = -Nm_{Al}m_{\square}f_{Al}^2 \sum_{uiv_iw_i} \frac{2\varepsilon_{AlOx}(uiv_iw_i)}{m_{\square}} \left( \frac{f_O}{f_{Al}} \right) \times 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i) \sin 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i). \quad (5)$$

$u_i v_i w_i$  décrivent les vecteurs position octaédrique-oxygène. Ces variations de distances sont telles que la distance moyenne est égale à la moyenne des distances; nous avons donc la relation:  $m_{Al}\varepsilon_{AlOx} + m_{\square}\varepsilon_{\square Ox} = 0$ . Les variations des distances oxygène-oxygène ne contribuent pas aux termes du premier ordre.

Les termes du type  $(\mathbf{k}\delta\mathbf{r}_i)^2$  et  $(\mathbf{k}\delta\mathbf{r}_i)(\mathbf{k}\delta\mathbf{r}_j)$  représentent l'intensité diffusée d'origine thermique et pseudo-thermique (due aux déplacements statiques).

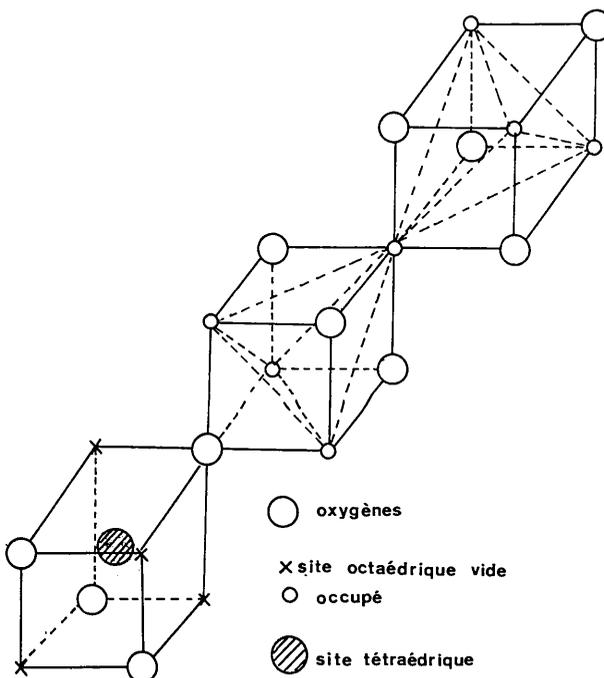


Fig. 1. Enchaînement des sites octaédriques dans la structure spinelle.

Si l'on suppose que les vibrations des atomes sont indépendantes, elle prend une forme isotrope :

$$I_{\text{TH}} = \sum_i f_i^2 [1 - \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2)]. \quad (6)$$

Cette intensité provient de la réduction de l'intensité des raies de Bragg d'un facteur  $\exp -2B \sin^2 \theta / \lambda^2$ , avec

$$B = B_T + B_S$$

$B_T$ : coefficient thermique seul,

$B_S$ : coefficient pseudo-thermique de déplacement statique.

Le terme  $(k\delta r_i)(k\delta r_j)$  représente l'intensité diffusée d'origine thermique ou pseudo-thermique qui s'ajoute à  $I_{\text{TH}}$  dans le cas de corrélations entre déplacements.

### Périodicités dans l'espace réciproque

(a)  $I_{\text{SRO}}$  et  $I_{\text{SE}}$  (site octaédrique-site octaédrique): La fonction de Patterson correspondant au réseau de sites octaédriques est représentée par un réseau cubique à faces centrées de maille  $a/2$ , dont le réseau réciproque est un réseau cubique centré de maille  $4a^*$ .

(b)  $I_{\text{OCTOX}}$ : La fonction de Patterson correspondant aux interactions site octaédrique-oxygène est représentée par un réseau cubique simple de maille  $a/4$ , dont le réseau réciproque est un réseau cubique simple de maille  $4a^*$ .

(c) Fonction d'intensité incluant l'effet des sites tétraédriques: La fonction de Patterson correspondant aux interactions site octaédrique-site tétraédrique est un réseau cubique centré de maille  $a/4$ , dont le réseau réciproque est un réseau cubique à faces centrées de maille  $8a^*$ .

L'intensité d'ordre à courte distance est périodique. En fait, elle est associée à des intensités d'autres origines:  $I_{\text{SE}}$ ,  $I_{\text{OCTOX}}$ . L'ensemble de ces fonctions n'est plus périodique. On doit considérer leur somme dans un espace réciproque le plus grand possible. La

coupure dans la mesure des intensités entraîne un élargissement des fonctions et des oscillations dans l'espace direct.

## III. Traitement expérimental

### 1. Dispositif expérimental

Nous désirons obtenir des renseignements sur les distances interatomiques les plus éloignées possibles. Il est donc nécessaire de mesurer l'intensité diffusée en un grand nombre de points de l'espace réciproque. (La distance directe que l'on peut atteindre est liée à l'inverse du pas dans l'espace réciproque.) Nous avons tout d'abord repris l'étude sur film, déjà réalisée par Jagodzinski, et vérifié que nous obtenions les mêmes figures de diffusion. Cependant, la méthode par film ne nous a pas paru assez précise pour des mesures quantitatives.

Afin d'effectuer des mesures par compteur et sur de gros monocristaux nous avons adapté, sur un goniomètre à poudre, un porte-échantillon permettant de mesurer l'intensité diffusée par un monocristal en tout point de l'espace réciproque. Les mesures sont faites par réflexion sur une face du monocristal. Le mouvement  $\theta$ ,  $2\theta$  permet d'explorer une droite de l'espace réciproque passant par l'origine et située dans le plan équatorial. L'angle  $\chi$  entre la face et l'axe du goniomètre peut varier par rotation autour d'un axe contenu dans la face du cristal, Fig. 2. Si on ajoute une rotation  $\Phi$  autour d'un axe normal à la face du cristal on peut décrire ainsi tous les points d'un cône de demi-angle au sommet  $\chi$ .

Etant donné le grand nombre de points à mesurer, le mouvement  $\Phi$  a été commandé en pas à pas par ruban perforé. L'avance  $\theta$ ,  $2\theta$  s'effectue en pas à pas avec la même bande perforée. Seul le mouvement  $\chi$  est manuel.

Dans ce dispositif, la face du cristal reste constamment symétrique par rapport aux faisceaux incidents et diffusés; l'absorption est donc pratiquement constante.

Pour éviter la diffusion due à l'air, le cristal est placé dans une chambre évacuée.

Les mesures ont été faites à la longueur d'onde Cu  $K\alpha$  sur un monocristal  $\text{MgO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$  taillé selon une direction [110] en une plaquette de dimension  $20 \times 15 \times 2$  mm, d'épaisseur suffisante pour que le faisceau transmis soit négligé. Le monochromateur à lame de quartz est placé soit avant l'échantillon soit après; il élimine alors la diffusion Compton. Dans le cas où nous n'éliminons pas la diffusion Compton, elle est évaluée théoriquement et retranchée.

### 2. Mesure et préparation des intensités pour le calcul

#### (a) Domaine mesuré

Les intensités diffusées admettent les plans (100) et (110) comme plan de symétrie passant par l'origine du réseau réciproque. Seule la portion de l'espace réciproque limitée par les directions [100], [110] et [111] a été mesurée (Fig. 3).

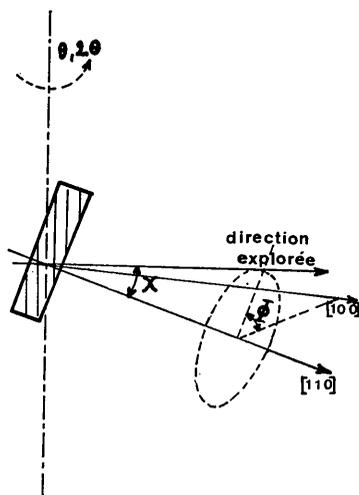


Fig. 2. Représentation des trois angles  $\chi$ ,  $\theta$ ,  $\Phi$  utilisés pour la mesure de l'intensité diffusée.

Toutes les droites réciproques à  $\chi$  et  $\Phi$  constantes sont explorées en  $\theta$ ,  $2\theta$  ( $9 < \theta < 69^\circ$ ) par pas de  $1^\circ \theta$ .

On passe d'une droite réciproque  $\chi$ ,  $\Phi$  à une autre  $\chi$ ,  $\Phi'$  par pas  $\Delta\Phi$  variable selon la valeur de  $\chi$ , de façon à uniformiser la densité de points mesurés dans l'espace réciproque. Par exemple  $\Delta\Phi = 30^\circ$  pour  $\chi = 5^\circ$  et  $\Delta\Phi = 5^\circ$  pour  $\chi = 40^\circ$ . Les pas en  $\chi$  sont constants  $\Delta\chi = 5^\circ$  de 0 à  $45^\circ$ .

Les variations de puissance sont corrigées par l'utilisation d'un compteur moniteur. Chaque mesure se fait à raison de 8000 coups au moniteur soit environ 45 s par point. La mesure de l'intensité diffusée  $I(\chi, \theta, \Phi)$  a été effectuée sur environ 3000 points  $(\chi, \theta, \Phi)$ .

### (b) Normalisation

L'intensité diffusée doit être connue en valeur absolue; aussi est-il nécessaire de connaître la puissance du faisceau incident. Celle-ci a été déterminée en mesurant des raies fortes d'un échantillon de nickel en poudre.

### (c) Transformation des coordonnées et des intensités

Par commodité, les intensités mesurées en fonction de  $\chi$ ,  $\theta$ ,  $\Phi$  sont transformées par un programme sur ordinateur en intensités aux points  $hkl$  d'unité  $a^*$  régulièrement espacées dans l'espace réciproque. Le pas  $\Delta h = \Delta k = \Delta l$  choisi est égal à  $0,5 a^*$  ( $a^* = 1/a$ ). Ce pas introduit une périodicité  $2a$  dans l'espace direct, ce qui peut nous permettre de déterminer des interactions à une distance  $a$ .

Cette transformation attribue une valeur  $I(\chi, \theta, \Phi)$  au noeud  $hkl$  le plus proche et fait la moyenne des valeurs attribuées en ce point. Un problème important avant tout traitement est l'élimination correcte des raies de Bragg. Au début, nous avons éliminé les pics de Bragg après la transformation en  $I(hkl)$ . A cause de l'effet de moyenne, cette méthode ne s'est pas révélée bonne car elle élargissait les raies de Bragg. Le meilleur résultat est obtenu en supprimant, après examen visuel, les raies de Bragg existant sur chacune des directions réciproques mesurées [sur les valeurs des intensités  $I(\chi\theta\Phi)$ ]. Après transformation des intensités en fonction de  $hkl$ , les valeurs du fond continu sous les raies de Bragg sont déterminées par interpolation entre les valeurs voisines non nulles. Il faut remarquer que dans le type présent de structure le problème des réflexions de Bragg est aggravé par le fait qu'il y a non seulement des réflexions dues aux ions désordonnés (comme c'est le cas dans les alliages désordonnés) mais aussi celles du reste de la structure. Des intensités normalisées, corrigées des pics de Bragg, nous avons en outre retranché l'intensité Compton calculée (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1959).

### 3. Allure des diagrammes

L'intensité recueillie selon la direction [111], Fig. 4, montre bien les oscillations du fond continu dues aux termes du premier ordre ( $\beta$ ), changeant de signe aux pics de Bragg et à amplitude croissante, signalées déjà par Borie (1957) pour les alliages. Nous avons

représenté, Fig. 5, l'allure des oscillations de l'intensité diffusée, normalisée et corrigée de la diffusion Compton pour quelques directions en fonction de  $(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ . Les modulations du fond continu se font autour de valeurs moyennes à montée beaucoup plus rapide pour la direction [111] que la direction [100]. Nous attribuons ceci à la présence, dans l'intensité diffusée thermique, d'une forte contribution statique  $B_s$ . L'intensité thermique diffusée a une forme en  $(1 - e^{-2M})$  où  $2M$  ne comporte que des termes du 2<sup>e</sup> ordre, si les atomes vibrent indépendamment et si la répartition des déplacements par rapport à leur position moyenne est gaussienne. Ces hypothèses, et en particulier la dernière, ne sont pas vérifiées si les déplacements ont une origine autre que thermique. Dans ce cas, Krivoglaz (1969) signale que dans un cristal cubique l'expression du coefficient  $2M$  peut comporter des termes non négligeables d'ordre quatre et plus. Ceci pourrait expliquer la croissance du fond continu plus rapide pour la direction [111] que pour les autres; cette anisotropie est impossible à représenter par une fonction de  $s^2$ .

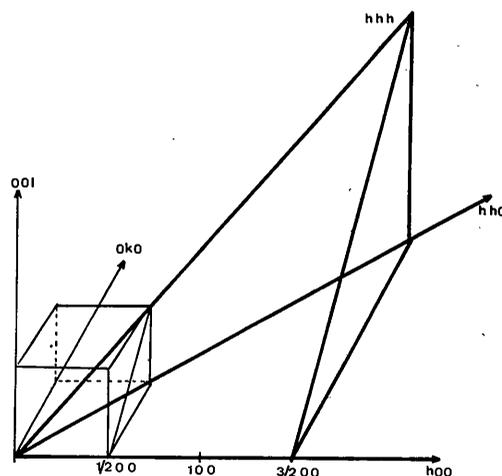


Fig. 3. Domaine de l'espace réciproque mesuré.

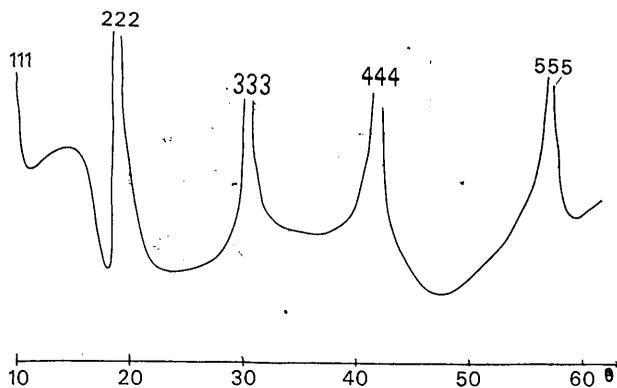


Fig. 4. Intensité diffusée mesurée selon la direction [111].

## 4. Coefficients thermiques et pseudo-thermiques

## (a) Détermination

Nous avons vu que le facteur thermique  $B$  total, agissant sur les raies, est la somme de  $B$  thermique et  $B$  statique pour l'échantillon non stoechiométrique et  $B$  thermique seul pour l'échantillon stoechiométrique  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Nous avons effectué deux affinements de structure sur une trentaine de raies de Bragg de deux échantillons en poudre. Le premier est obtenu en broyant longuement un cristal trempé de composition  $\text{MgO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$ . Les grains les plus fins sont triés par décantation pour éliminer les effets d'orientation. Le second est une poudre  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  préparée à  $1200^\circ\text{C}$ . Les intensités de raies de Bragg sont mesurées en pas à pas, par pas  $\Delta\theta = \frac{1}{100} \theta$  et en utilisant un compteur moniteur. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1.

Nous vérifions ainsi l'importance des contributions statiques ce qui justifie l'anisotropie de diffusion thermique observée. Toutefois, ces estimations ont été faites en supposant que  $B_T$  pour les deux échantillons est le même, hypothèse qui ne paraît acceptable qu'en première approximation.

## (b) Correction de la diffusion thermique

Nous n'avons fait sur les intensités qu'une correc-

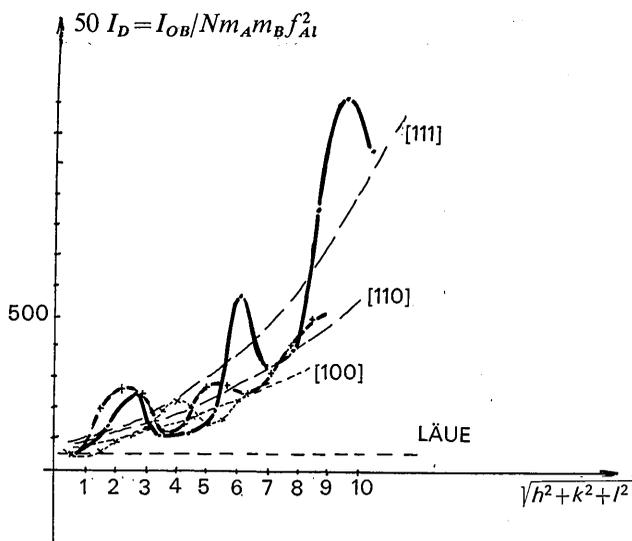


Fig. 5. Oscillations du fond continu observées dans trois directions [100], [110] et [111], après normalisation et correction de la diffusion Compton.

tion thermique isotrope, en négligeant l'anisotropie thermique (ce qui entraîne sur la transformée de Fourier une erreur au voisinage de l'origine du réseau direct). Si l'on suppose que les facteurs de diffusion sont proportionnels à un facteur atomique moyen  $f$ , on a:  $I_{TH}/Nm_{Al}m_{\square}f_{Al}^2 = 2\bar{B} \sin^2 \theta/\lambda^2$ .

La valeur de  $\bar{B}$  utilisée dans ce calcul est déterminée en écrivant que la somme des intensités de diffusion, une fois la diffusion thermique enlevée est nulle sur tout l'espace réciproque mesuré. La valeur de  $\bar{B}$  ainsi obtenue,  $0,65 \text{ \AA}^2$ , est inférieure aux précédentes. Les oscillations restantes sont nettes, en particulier pour la direction [111]. A titre de comparaison, nous calculons les deux fonctions:  $I_{SEOctOct}$  [111] premiers voisins et  $I_{OctOx}$  [111] premiers voisins, avec des paramètres  $\beta_{111}$  et  $\epsilon_{111}$  vraisemblables. La somme de ces deux fonctions, tracée Fig. 6, est comparable à la fonction expérimentale.

## 5. Transformée de Fourier des intensités

Nous avons calculé la transformée de Fourier  $G(uvw)$  des intensités corrigées. Sur la Fig. 7 nous avons reporté  $G(uw0)$ . Ce plan contient en particulier les distances interatomiques les plus courtes: vecteur octaèdre-octaèdre  $\langle 110 \rangle$ , (l'unité est  $a/4$ ) et vecteur octaèdre-oxygène  $\langle 100 \rangle$ . Les Figs. 8 et 9 indiquent les oscillations obtenues selon ces directions. Les calculs suivants utilisent les valeurs de  $G(uvw)$  pour les directions [110], [100], [211], [311] en des points  $uvw$  séparés de  $\Delta u, \Delta v, \Delta w = 0,01a$ ; soit  $G(x)$  ces fonctions.

Dans la direction [311] portant le vecteur position octaédrique-premier voisin tétraédrique, aucune oscillation significative n'est observée. La différence entre les distances aluminium octaédrique-ion tétraédrique et lacune-ion tétraédrique est donc faible ce qui peut s'expliquer par l'existence de deux charges  $+2$  et  $+3$  sur les tétraèdres, celles-ci se répartissant justement pour que la déformation soit faible. Nous ne tiendrons pas compte de ces déplacements par la suite. Les  $G(uvw)$  sont comparées aux fonctions théoriques calculées par transformée de Fourier des fonctions (2) (4), (5). Les valeurs  $\alpha, \beta, t_{Ox}(u|v|w) = 2\epsilon_{AlOx}(u|v|w)/m_{\square}$  seront les variables à calculer. Pour les fonctions théoriques les mêmes pas,  $0,5a^*$ , et la même coupure  $6a^*$ , que pour les observations sont utilisés. Un calcul direct de ces fonctions théoriques dans l'espace objet est possible, et nécessite moins de calculs, nous l'avons fait pour les fonctions en  $\alpha$  et  $\beta$ , mais cette méthode ne

Tableau 1. Valeurs de  $B$

|  | Non stoechiométrique | Stoechiométrique  | $B$ statique spinelle non stoechiométrique |
|--|----------------------|-------------------|--|
| $B$ tétraèdres                         | $0,78 \pm 0,10$      | $0,34 \pm 0,10$   | 0,44                                       |
| $B$ octaèdres                          | $1,03 \pm 0,10$      | $0,26 \pm 0,10$   | 0,77                                       |
| $B$ oxygènes                           | $1,22 \pm 0,10$      | $0,33 \pm 0,10$   | 0,89                                       |
| $u_{Ox}$                               | $0,258 \pm 0,001$    | $0,261 \pm 0,001$ |  |
| $R = \frac{\sum(I_c - I_o)}{\sum I_o}$ | 0,04                 | 0,03              |  |

permet pas d'introduire facilement les facteurs  $f_O/f_{Al}$  dans le cas de la fonction octaèdre-oxygène.

Dans l'affinement (voir le principe en Appendice) nous avons introduit les variables non nulles relatives aux distances interatomiques les plus proches soit:  $\alpha_{110}$ ,  $\beta_{110}$ ,  $\alpha_{221}$ ,  $\beta_{211}$ ,  $t_{Ox(100)}$ . Les valeurs obtenues sont  $\alpha_{11} = +0,097$ ;  $\alpha_{211} = -0,12$ ;  $t_{Ox(100)} = -0,12$ ;  $\beta_{110} = 0,084$ ;  $\beta_{211} = 0,0009$ .

## VI. Discussion

### Paramètres d'ordre à courte distance

Le paramètre  $\alpha_{110}$  est petit, mais positif, il indique donc une tendance à un regroupement des lacunes premières voisines. Un désordre des lacunes premières voisines entraînerait  $P_{\square\square} = 0,10$ , alors qu'avec notre résultat:  $P_{\square\square} \simeq +0,20$ . Les lacunes ont ainsi deux fois plus de chances d'être premières voisines que dans une hypothèse de répartition désordonnée. Ce résultat semble contradictoire avec la stabilité de la structure mais la présence de deux types de charges sur les tétraèdres permet de rétablir l'équilibre électrostatique. Jagodzinski prévoyait ainsi une tendance au couplage des lacunes. Malheureusement il n'a pas été possible de déterminer les corrélations entre l'occupation d'un site octaédrique et l'occupation des sites tétraédriques proches voisins: c'est-à-dire quel type d'ion tétraédrique  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  entoure préférentiellement une lacune octaédrique.

### Distances octaèdres-octaèdres

Le paramètre  $\beta_{110}$  est positif: 0,084 soit  $\epsilon_{AlAl(110)} = +0,0092$ . Les distances aluminium-aluminium sont donc légèrement plus grandes que la distance moyenne, l'allongement étant de l'ordre de 1%.

### Déplacement des oxygènes premiers voisins des ions octaédriques

A partir de la valeur expérimentale  $t_{Ox(100)} = -0,12$  on déduit  $\epsilon_{AlOx} = -0,0054$ . On a ainsi une contraction de 0,5% des distances aluminium-oxygène par rapport aux distances moyennes site octaédrique-oxygène ce qui paraît normal, l'anion étant attiré par l'ion le plus chargé. De la relation  $m_{Al}\epsilon_{AlOx} + m_{\square}\epsilon_{\square Ox} = 0$  on déduit  $\epsilon_{\square Ox} = +0,0486$ . Les distances position octaédriques-oxygène sont donc de 5% plus grandes dans le cas où cette position n'est pas occupée que dans le cas où un ion  $Al^{3+}$  l'occupe.

Compte tenu du paramètre de position de l'oxygène (Tableau 1) et de  $\epsilon_{AlOx}$  pour le cristal non stoechiométrique nous calculons une distance aluminium-oxygène

$$d_{AlOx} = \frac{a}{4} \sqrt{1 - 8\delta - 48\delta^2}$$

avec  $a = 7,964 \text{ \AA}$ ,  $\delta = \frac{1}{4} - u_{Ox} = (8 \pm 1)10^{-3}$  et compte tenu de  $\epsilon_{AlOx} = -5 \times 10^{-3}$ , on a:

$$d_{AlOx} \neq \frac{a}{4} (1 - 4\delta) (1 + \epsilon_{AlOx}) = 1,917 \pm 0,008 \text{ \AA}.$$

Dans le cas du spinelle stoechiométrique avec un paramètre de position  $u = 0,261$  et  $a = 8,08 \text{ \AA}$ , on trouve

$$d_{AlOx} = 1,931 \pm 0,008 \text{ \AA}.$$

Avec les rayons ioniques de  $Al^{3+} = 0,53 \text{ \AA}$  (Shannon & Prewitt, 1969) pour une coordination six et de

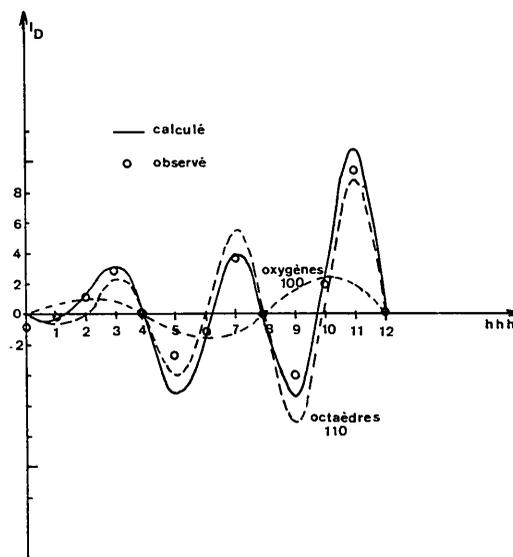


Fig. 6. Comparaison entre l'intensité diffusée observée et calculée selon la direction [111] après correction de la diffusion thermique.

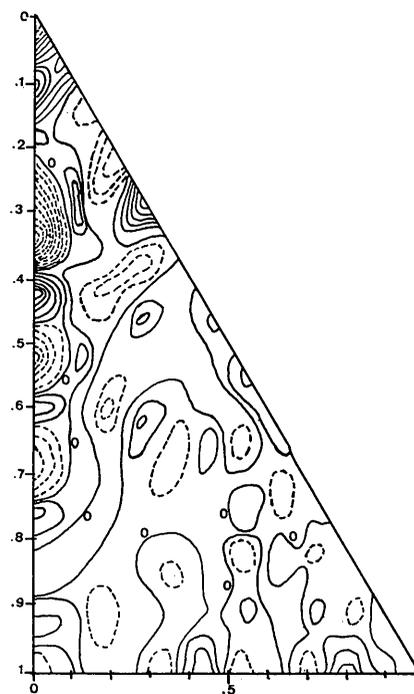


Fig. 7. Transformée de Fourier  $G(u, v, 0)$  de l'intensité diffusée, l'écart entre les lignes de niveaux correspond à 100 dans les Figs. 8 et 9. L'unité de longueur sur les axes est la maille  $a$ .

$O^{2-} = 1,38 \text{ \AA}$  pour un environnement quatre, on trouve  $d_{AlOx} = 1,91 \text{ \AA}$ .

*Remarque:* Il n'y a pas de contradiction entre l'augmentation de volume des octaèdres vides et la diminution de la maille lorsqu'on passe du spinelle vrai  $MgAl_2O_4$  au spinelle lacunaire  $MgO \cdot 3Al_2O_3$ , car la diminution de la maille (*cf.* Introduction) est principalement due à la concentration croissante en  $Al^{3+}$  sur les sites tétraédriques dont le rayon ionique est sensiblement inférieur à celui de  $Mg^{2+}$  ( $r_{Al^{3+}} = 0,53 \text{ \AA}$ ;  $r_{Mg^{2+}} = 0,63 \text{ \AA}$ ).

#### Discussion des transformées de Fourier calculées et observées

Nous avons reporté les paramètres ainsi déterminés dans les fonctions théoriques (2) (4) (5). Dans l'espace direct, en totalisant ces fonctions, on rend assez bien compte des oscillations sur l'axe [110], Fig. 8. Sur l'axe [100], Fig. 9, l'accord n'est bon qu'au voisinage de la distance octaèdre-oxygène 1<sup>er</sup> voisin. Par contre

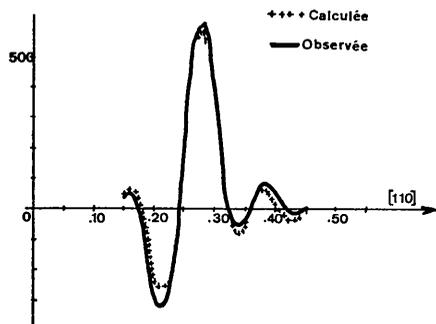


Fig. 8. Transformées de Fourier selon [110] observée et calculée.

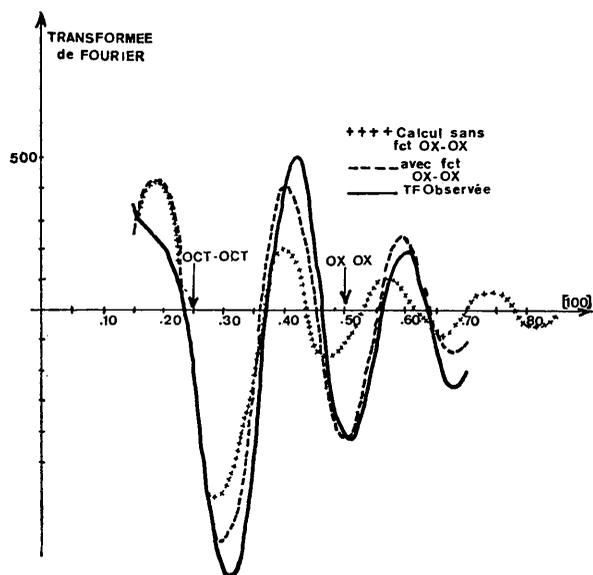


Fig. 9. Transformées de Fourier selon [100] observée et calculée.

en  $x=0,5a$  sur cette direction [100], un pic négatif important subsiste. De même vers l'origine en  $x=0,1a$  il subsiste un pic positif fort; généralement, celui-ci est attribué aux erreurs expérimentales. Dans la structure spinelle les seuls vecteurs  $a/2$  sont les vecteurs interatomiques oxygène-oxygène. L'allure symétrique de cette oscillation autour de la position  $x=\frac{1}{2}$  indique que ce n'est pas un terme du premier ordre, qui d'ailleurs ne devrait pas exister, les atomes concernés étant tous des atomes d'oxygène. Nous avons pensé que le terme du deuxième ordre du type  $(k\delta r_i)(k\delta r_j)$  pouvait expliquer cette oscillation. En effet il doit être important puisque les déplacements  $\delta r_i$  et  $\delta r_j$  des ions oxygènes distants de  $a/2$  et encadrant un ion octaédrique sont forts, particulièrement dans le cas d'une lacune. Le produit  $(\delta r_i)(\delta r_j)$  est toujours négatif quel que soit l'ion octaédrique qu'il encadre. Nous avons affaire à une corrélation négative de déplacements: diminution de distance Ox-Ox dans le cas d'une liaison Ox-Al-Ox et éloignement dans l'autre cas.

Exprimons l'intensité due à ce terme:

$$\sum_{ij} f_i f_j (k\delta r_i)(k\delta r_j) \exp i\mathbf{kR}_{ij}, \quad (7)$$

$$\delta r_i = \mathbf{R}_{ij} \varepsilon_{ij}.$$

Pour une liaison  $Ox_1-Al-Ox_2$ , on a:

$$\delta r_i = \mathbf{R}_{AlOx_1} \varepsilon_{AlOx_1} = \mathbf{R}_{Ox_1Ox_2} \frac{\varepsilon_{AlOx_1}}{2}$$

$$\delta r_j = \mathbf{R}_{AlOx_2} \varepsilon_{AlOx_2} = -\delta r_i.$$

Exprimons (7) dans ce cas:

$$-\sum_m f_o^2 \sum_n (\mathbf{kR}_{mn})^2 \frac{\varepsilon_{AlOx}^2}{4} \exp i\mathbf{kR}_{mn}$$

$m$  décrit les octaèdres contenant un ion  $Al^{3+}$ .

$n$  décrit, pour chaque octaèdre, les six vecteurs oxygène-oxygène passant par le centre.

Si nous groupons les vecteurs opposés, nous avons:

$$-2 \sum_m f_o^2 \sum_n (\mathbf{kR}_{mn})^2 \frac{\varepsilon_{AlOx}^2}{4} \cos(\mathbf{kR}_{mn}).$$

Nous pouvons réduire cette somme double en comptant les  $Nm_{Al}$  sites octaédriques d'aluminium, soit:

$$-2Nm_{Al} \sum_n f_o^2 (\mathbf{kR}_n)^2 \frac{\varepsilon_{AlOx}^2}{4} \cos(\mathbf{kR}_n).$$

En tenant compte du terme analogue pour les sites lacunaires, nous obtenons au total:

$$-2(Nm_{Al} m_{\square} f_{Al}^2) \sum_n \left( \frac{f_o}{f_{Al}} \right)^2 \times \left[ \frac{m_{Al} \varepsilon_{AlOx}^2 + m_{\square} \varepsilon_{\square Ox}^2}{4m_{Al} m_{\square}} \right] (\mathbf{kR}_n)^2 \cos(\mathbf{kR}_n). \quad (8)$$

Nous avons repris l'affinement en introduisant la fonction transformée de Fourier de:

$$D \sum_{n=1}^3 \left( \frac{f_o}{f_{Al}} \right)^2 (\mathbf{kR}_n)^2 \cos(\mathbf{kR}_n).$$

L'introduction de cette fonction dans le calcul de  $G(100)$  corrige correctement ce pic négatif à  $a/2$ , Fig. 9. On constate seulement un petit décalage entre les positions des pics des fonctions théorique et expérimentale que nous n'avons pu expliquer. On trouve pour le paramètre  $D$  la valeur 0,0067. Les paramètres précédents,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $t_{Ox}$  sont inchangés. Les valeurs trouvées pour  $\varepsilon$  conduisent, d'après la formule (8), à une valeur beaucoup plus faible:  $9 \times 10^{-4}$ . Une telle différence ne peut pas s'expliquer par une seule cause. De très grands écarts par rapport aux valeurs moyennes de  $\varepsilon$  trouvées pourraient en partie expliquer cette différence, le carré de la valeur moyenne des  $\varepsilon$  étant très différent de la moyenne des carrés. Une autre cause possible est la présence de corrélations de déplacements entre les oxygènes situés de part et d'autre d'un octaèdre vide; dans le calcul précédent nous les avons supposées nulles, ce qui est justifié si l'origine des corrélations de déplacements est l'occupation des sites octaédriques. Toutefois dans le modèle de Jagodzinski il existe une corrélation entre les occupations de deux tétraèdres voisins qui peut entraîner cette corrélation entre les déplacements des oxygènes.

### Conclusion

La diffusion mesurée sur le monocristal  $MgO-3Al_2O_3$  est essentiellement due aux distortions locales. La modification de la répartition électrostatique des charges par la présence de lacunes, entraîne de gros écarts aux distances interatomiques moyennes et permet de faire apparaître un terme du second ordre de corrélation négative des déplacements oxygène-oxygène de l'octaèdre.

L'effet de ces déplacements entraîne une diffusion pseudo-thermique continue et anisotrope du même ordre de grandeur que la contribution isotrope due aux vibrations thermiques des atomes. La valeur  $\alpha_{110} = 0,097$  correspond bien au modèle de Jagodzinski de couplage des lacunes. Nous n'avons pas pu vérifier son hypothèse de groupement de  $3Al^{3+}$  tétraédriques autour d'une lacune octaédrique, faute de pouvoir distinguer les ions  $Al^{3+}$  des ions  $Mg^{2+}$  par les techniques usuelles des rayons X.

Les auteurs remercient Monsieur E. F. Bertaut pour avoir proposé cette étude ainsi que Messieurs L. Blond et B. Fouilleux de leur assistance technique. Le monocristal  $MgO-3Al_2O_3$  a été aimablement fourni par 'La Pierre Synthétique', Baikowsky, 13 avenue Romains, 74-Anancy, France.

### APPENDICE

*Méthode d'affinement, rappel:* on a:

$$G(x) = \sum_i A_i(x)\alpha_i + \sum_i B_i(x)\beta_i + \sum_j T_j(x)t_j;$$

$i$  = numéro de la distance inter-octaèdres;

$j$  = numéro des distances octaèdres-oxygènes;

$$A_i = TF \left[ \sum_{uiviw_i} \cos 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i) \right]$$

$$B_i = TF \left[ \sum_{uiviw_i} 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i) \sin 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i) \right]$$

$$T_j = TF \left[ \sum_{uiviw_i} f_{Oj}/f_{Al} 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i) \times \sin 2\pi(hu_i + kv_i + lw_i) \right].$$

On minimise:

$$F = \sum_x \{G(x) - [\sum_i A_i(x)\alpha_i + \sum_i B_i(x)\beta_i + \sum_j T_j(x)t_j]\}^2$$

par

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha_i} = 0 \dots etc.$$

d'où un système linéaire de  $n$  équations à  $n$  inconnues du type  $\partial F/\partial \alpha_i$  donne

$$\sum_x A_1(x)G(x) = \sum_x \sum_i A_1(x)A_i(x)\alpha_i + \sum_x \sum_i A_1(x)B_i(x)\beta_i + \sum_x \sum_j A_1(x)T_j(x)t_j.$$

### References

- BORIE, B. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 89-96.  
 BRUNEL, M. & DE BERGEVIN, F. (1969). *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2011-2021.  
 DRIFFORD, M. (1965). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **261**, 2205-2208.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II. Birmingham: Kynoch Press.  
 JAGODZINSKI, H. (1970). *Problems of Nonstoichiometry*, pp. 131-177. Edited by A. RABENEAU. Amsterdam: North Holland.  
 JAGODZINSKI, H. & HAEFNER, K. (1965). *Z. Kristallogr.* **125**, 188-200.  
 JAGODZINSKI, H. & SAALFELD, H. (1958). *Z. Kristallogr.* **110**, 197-217.  
 KRIVOGLAZ, M. A. (1969). *Théorie de la Diffusion des Rayons X et des Neutrons Thermiques par les Cristaux Réels*, pp. 191-197. Paris: Masson.  
 LEJUS, A. M. (1964). *Rev. hautes Temp.* **1**, 53-95.  
 SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.