

Sur quelques nouveaux oxydes mixtes de strontium et d'éléments de transition du type K_2NiF_4

J. C. JOUBERT, A. COLLOMB, ET D. ELMALEH

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, C.N.R.S., Grenoble, France

G. LE FLEM ET A. DAOUDI

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, France

ET

G. OLLIVIER

Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, France

Received April, 11, 1970

Plusieurs nouveaux composés ayant une structure du type K_2NiF_4 ont été préparés: $SrLnFeO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$), $SrLnCrO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$).

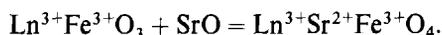
Les paramètres cristallins ont été déterminés. La structure de $SrNdFeO_4$ a été affinée en utilisant des données de diffraction neutronique et de diffraction X. Aucun ordre n'apparaît entre les ions Sr^{2+} et Nd^{3+} dans les sites de coordinence 9.

Several new compounds with K_2NiF_4 structure have been prepared, namely: $SrLnFeO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$), $SrLnCrO_4$ ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$). The cell parameters are given. The structure of $SrNdFeO_4$ was refined, using X-ray and neutron diffraction. No order exists between Nd^{3+} and Sr^{2+} on the 9 coordinated sites.

Introduction

L'intérêt considérable que suscitent depuis quelques années les fluorures doubles du type K_2NiF_4 à structure magnétique bi-dimensionnelle ($I-\delta$) nous a incités à rechercher des oxydes mixtes isotypes comportant des ions tels que Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , etc., dans les sites octaédriques. On pouvait en effet supposer que de tels composés, tout en ayant un comportement magnétique comparable aux fluorures, posséderaient des températures d'ordre très supérieures. La structure type K_2NiF_4 étant formée partiellement de blocs bien définis de structure pérovskite et de formule $KNiF_3$, nous avons essayé de remplacer ces blocs par des blocs oxygénés de formule $LnAO_3$, où Ln représente un élément de la série des terres rares, A^{3+} étant un cation trivalent tel que Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , etc. Dans un premier temps, nous avons simplement remplacé le groupement KF constituant le reste de la structure

par SrO , réalisant le schéma de substitution simple:



Nous avons ainsi réussi à préparer de nouveaux oxydes mixtes possédant la structure type K_2NiF_4 :

$LnSrFeO_4$ avec $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb$,

$LnSrCrO_4$ avec $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy$.

Préparation des Échantillons

Tous les composés ont été obtenus par action d'un léger excès de carbonate de strontium $SrCO_3$ sur un mélange équimoléculaire des oxydes A_2O_3 et Ln_2O_3 à $1350^\circ C$ sous courant d'oxygène pendant une période de 60 heures entrecoupée de 4 à 5 broyages. L'excès de $SrCO_3$ est destiné à compenser

la légère volatilité de l'oxyde SrO à cette température. Les composés du lanthane, du praséodyme et du néodyme ont été obtenus très purs. Dans le cas du samarium, de l'euprimum et du gadolinium, certains échantillons présentaient des traces d'impuretés (Ln_2O_3 ou LnFeO_3) visibles seulement sur les clichés de chambre à focalisation.

Jusqu'ici aucun composé n'a été obtenu pour les éléments allant du dysprosium au lutétium. Cette lacune s'explique aisément par le fait que le facteur de tolérance de la structure K_2NiF_4

$$t = r_A + r_O / (r_B + r_O) \sqrt{2}$$

ne doit pas être inférieur à 0,83 (9).

Paramètres Cristallins des Phases Obtenues

Ils sont rassemblés dans le Tableau 1.

TABLEAU 1

PARAMÈTRES CRISTALLINS DES COMPOSÉS OBTENUS

Composés	$a(\text{Å})$ $\pm 0,002$	$c(\text{Å})$ $\pm 0,003$	d_x	$V(\text{Å}^3)$
SrLaFeO ₄ (10)	3,862	12,707	6,07	189,5
SrPrFeO ₄	3,838	12,597	6,23	185,5
SrNdFeO ₄	3,846	12,594	6,27	186,3
SrSmFeO ₄	3,843	12,478	6,45	184,3
SrEuFeO ₄	3,841	12,471	6,49	184
SrGdFeO ₄	3,853	12,554	6,50	186,4
SrTbFeO ₄	3,825	12,507	6,65	183
SrLaCrO ₄ (10)	3,487	12,501	6,16	185
SrPrCrO ₄	3,836	12,377	6,28	182,1
SrNdCrO ₄	3,834	12,360	6,36	181,7
SrSmCrO ₄	3,822	12,264	6,56	179,2
SrEuCrO ₄	3,823	12,281	6,59	180,1
SrGdCrO ₄	3,823	12,263	6,68	179,2
SrTbCrO ₄	3,815	12,217	6,76	177,8
SrDyCrO ₄	3,814	12,204	6,84	177,5

Affinement de la Structure du Composé

SrNd³⁺Fe³⁺O₄

Afin de pouvoir donner une interprétation valable des propriétés magnétiques obtenues pour ces composés (celles-ci feront l'objet d'une prochaine publication), il était nécessaire de connaître avec précision la répartition des cations à l'intérieur de la maille, et en particulier de savoir si les cations Sr²⁺ et Ln³⁺ situés dans les sites de coordination 9 occupaient ou non la même position cristallographique. Nous avons donc effectué un affinement de la structure de la phase SrNdFeO₄, en utilisant

à la fois des données de diffraction neutronique et de diffraction X ($\text{K}\alpha\text{Co}$). Les réflexions observées appartenant toutes à un groupe I, une répartition ordonnée des cations Sr²⁺ et Ln³⁺ équivalente à celle observée dans les composés de formule LnNaTiO_4 (11) était exclue. Les seules extinctions observées ($k + k + 1 = 2n$) nous conduisent à attribuer à la structure l'un des deux groupes d'espace $I 4/mmm$ ou $I 4 mm$, avec trois modèles de répartitions possibles des cations ($Z = 2$):

(1°) 2 Sr²⁺ et 2 Nd³⁺ sont distribués statistiquement dans les mêmes sites cristallographiques (positions 4e de $I 4/mmm$) et il y existe un centre de symétrie.

(2°) (2 - 2u) Sr²⁺ et 2u Nd³⁺ sont distribués statistiquement dans les sites (00z) de $I 4 mm$, (2 - 2u) Nd³⁺ et 2u Sr²⁺ étant distribués dans les sites (00z').

(3°) Les 2 Sr²⁺ et les 2 Nd³⁺ sont ordonnés, l'ordre conservant à la fois la maille et la symétrie corps centré: ceci peut être réalisé dans le groupe $I 4 mm$ pour la distribution: Sr²⁺ en 2a (00z) et Nd²⁺ en 2a (00z').

Les intensités observées sur les diagrammes de diffraction neutronique et de diffraction X (Tableaux 2 et 3) ont été comparées aux intensités calculées pour les trois modèles ci-dessus. Les longueurs de Fermi utilisées sont:

$$\begin{aligned} \text{O}: 0,577 \cdot 10^{-12} \text{ cm} & \quad \text{Fe}: 0,96 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \\ \text{Sr}: 0,65 \cdot 10^{-12} \text{ cm} & \quad \text{Nd}: 0,72 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \end{aligned}$$

Seul le premier modèle a conduit à un accord satisfaisant, les facteurs de véracité aux rayons X

TABLEAU 2

DIAGRAMME DE DIFFRACTION NEUTRONIQUE
DU COMPOSÉ SrNdFeO₄ À LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

hkl	I_{obsd} Normalisée
002	33
101	12
004	0
103	29
110	54
112	18
105}	91
006}	
114	45
200	100
202	12

TABLEAU 3

SPECTRE DE DIFFRACTION X DU COMPOSÉ SrNdFeO₄ (CoK α)

<i>hkl</i>	<i>d</i> _{calcd}	<i>d</i> _{obsd}	<i>I</i> _{obsd}	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{calcd}	<i>d</i> _{obsd}	<i>I</i> _{obsd}
002	6,30	6,31	3	121	1,704	1,705	6
011	3,679	3,678	21	116	1,662	1,661	14
004	3,148	3,149	15	024	1,641	1,641	21
013	2,836	2,837	100	107	1,630	1,630	
110	2,720	2,720	65	123	1,592	1,591	36
112	2,497	2,496	5	008	1,574	1,574	5
015	2,107	2,107	34	125	1,420	1,420	24
006	2,099	2,099		026	1,418	1,418	
114	2,058	2,059	34	118	1,362	1,362	17
020	1,923	1,923	35	220	1,360	1,360	
022	1,839	—	0				

et aux neutrons étant respectivement de 7% et de 4%. Les Tableaux 4 et 5 permettent d'établir une comparaison entre les intensités observées et calculées dans le cas du premier modèle.

TABLEAU 4

ETUDE DE SrNdFeO₄ PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE
COMPARAISON DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES
(Sr ET Nd EN 4e DU GROUPE I 4/*mmm*)

<i>hkl</i>	<i>p F</i> ² _{calcd}	<i>p F</i> ² _{obsd}
002	4	4
101	4	3
004	~ 0	0
103	10	13
110	25	26
112	11	11
105	36	74
006	38	
114	37	38
200	100	97
202	14	12

TABLEAU 5

ETUDE DE SrNdFeO₄ PAR DIFFRACTION X
COMPARAISON DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES
(Sr ET Nd EN 4e DU GROUPE I 4/*mmm*)

<i>hkl</i>	<i>p F</i> ² _{calcd}	<i>p F</i> ² _{obsd}	<i>hkl</i>	<i>p F</i> ² _{calcd}	<i>p F</i> ² _{obsd}
002	~ 0	~ 0	215	75	79
101	11	9	206		
004	8	9	118	67	74
103	76	74	220		
110	63	53	222	~ 0	0
112	3	5	109	1	3
105	46	50	301	6	8
006			0010	3	5
114	55	52	224	63	62
200	72	61	217		
202	~ 0	0	303	32	34
211	20	14	208	86	80
116	32	35	310		
204	53	56	312	2	0
107			1110	58	67
213	100	96	305		
008	12	13	226	51	53
			214	47	54

Le Tableau 6 résume les positions cristallographiques occupées par les ions dans le groupe I 4/*mmm*.

Conclusion

Cette étude a permis de mettre en évidence l'existence de composés de formule SrLnFeO₄, SrLnCrO₄ (Ln = terre rare) de type K₂NiF₄; l'étude des composés voisins CaLn³⁺Fe (Ga, Cr...)O₄ est en cours.

La structure magnétique de certains de ces composés a été étudiée par diffraction neutronique

TABLEAU 6

POSITIONS DES ATOMES DANS LE GROUPE I 4/*mmm*

2 Fe ³⁺	en 2a 000
2 Sr ²⁺ et 2 Nd ³⁺	en 4e ± 00 z avec z = 0.360 ± 0.001 (RX) z = 0.359 ± 0.002 (neutrons)
4 O ₁	en 4c
4 O ₂	en 4e ± 00 z' z' = 0.172 ± 0.003 (RX) z' = 0.168 ± 0.003 (neutrons)

à 4,2 K. Elle concorde avec les mesures de susceptibilité magnétique qui mettent en évidence le caractère essentiellement bi dimensionnel des interactions magnétiques. Les résultats feront l'objet d'une prochaine note.

Reconnaissance

Nous remercions la D.R.M.E. pour le soutien matériel qu'elle a apporté à cette étude.

Bibliographie

1. M. E. LINES, *Phys. Rev.* **164**, 736-749 (1967).
2. D. J. BREED, *Physica* **37**, 35-46 (1967).
3. G. DE VRIES, D. J. BREED, E. P. MAARSCHALL, AND A. R. MIEDEMA, *J. Appl. Phys.* **39**, 1207-1208 (1968).
4. V. J. FOLEN, J. J. KREBS, AND M. RUBENSTEIN, *Solid State Commun.* **6**, 865-868 (1968).
5. G. K. WERTHEIM, H. J. GUGGENHEIM, H. J. LEVINSTEIN, D. N. BUCHANAN, AND R. C. SHERWOOD, *Phys. Rev.* **173**, 614-616 (1968).
6. E. LEGRAND AND A. VAN DEN BOSCH, *Solid State Commun.* **7**, 1191-1194 (1969).
7. R. J. BIRGENEAU, H. J. GUGGENHEIM, G. SHIRANE, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 720-723 (1969).
8. M. E. LINES, *J. Appl. Phys.* **40**, 1352-1358 (1969).
9. A. RABENAU AND P. ECKERLIN, *Z. Anorg. allg. Chem.* **303**, 1-2, 103-104 (1968).
10. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2683-2684 (1965).
11. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 656-658 (1968).