

Sur Quelques Nouveaux Composés Oxygénés du Nickel + III de Structure K_2NiF_4

GÉRARD DEMAZEAU, MICHEL POUCHARD ET
PAUL HAGENMULLER

*Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I,
351 cours de la Libération, 33405 Talence, France*

Received January 27, 1976

The $SrLnNiO_4$ phases ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) are prepared at $600^\circ C$ under high oxygen pressure. No Jahn-Teller distortion appears in the K_2NiF_4 type structure. A study of the magnetic and electric properties suggests the delocalization of the nickel e_g electron in a partly filled $\sigma_{dx^2-y^2}^*$ band.

Les phases $SrLnNiO_4$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) sont obtenues à $600^\circ C$ sous une hyperpression d'oxygène. De structure K_2NiF_4 , elles ne comportent pas de distorsion de Jahn-Teller. Une étude des propriétés magnétiques et électriques suggère la délocalisation de l'électron e_g du nickel dans une bande $\sigma_{dx^2-y^2}^*$ partiellement remplie.

Le développement des techniques de hautes pressions d'oxygène a permis de stabiliser au sein de réseaux cristallins simples des degrés d'oxydation élevés d'éléments de transition tels ceux du cobalt + III (1), du nickel + III (2), du cuivre + III (3), du rhodium + IV (4), du palladium + IV (5), de l'iridium + V (6), du platine + IV (5, 7), etc.

Dans ce cadre une étude antérieure des phases $LnNiO_3$ ($Ln =$ terre rare) de structure perovskite a mis en évidence un accroissement de la localisation électronique avec la distorsion structurale liée à la taille de l'ion terre rare. La structure de type K_2NiF_4 pouvant être décrite par l'alternance de couches perovskite et NaCl, il nous a semblé intéressant de porter notre attention sur des phases oxygénées du nickel + III comportant cette structure, dont on pouvait prévoir une grande stabilité.

I. Préparation des Phases $SrLnNiO_4$

Les phases $SrLnNiO_4$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) s'obtiennent à partir de mélanges stoechiométriques de nitrates de strontium

et de nickel et d'oxyde de terre rare correspondant. Ce mélange est calciné à l'air, puis porté à $900^\circ C$ sous courant d'oxygène pendant 24 h. Dans le cas de $SrLaNiO_4$ toutefois cette température est plus élevée ($t \approx 1200^\circ C$) afin d'éviter la formation de $LaNiO_3$, seule perovskite de nickel + III à se former à pression ordinaire.

Le degré d'oxydation du nickel est déterminé par dosage d'oxydo-réduction après dissolution sous atmosphère inerte dans une solution réductrice d'iodure. L'iode libérée est dosée par une solution de thiosulfate de sodium de titre connu.

L'analyse chimique montre qu'au sein des phases $SrLnNiO_4$ une partie du nickel présent est au degré d'oxydation + II par défauts d'oxygène.

Pour obtenir des phases stoechiométriques les échantillons précédents sont portés à $600^\circ C$ sous une pression d'oxygène supérieure à 2 kb. L'analyse donne alors pour le nickel un degré d'oxydation égal à 3.00 ± 0.02 .

Les produits obtenus sont de couleur noire. La phase $SrLaNiO_4$ avait été signalée antérieurement par Blasse (8) mais, étant donné la

température de préparation ($t = 950^\circ\text{C}$) à pression ordinaire, elle devait présenter un écart notable à la stoechiométrie.

II. Étude Radiocristallographique

Les phases SrLnNiO_4 ($Ln = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) ont des spectres X caractéristiques de la structure K_2NiF_4 (groupe d'espace $I4/mmm$, D_{4h}^{17}). Nous les avons indexés par isotypie. Les paramètres sont donnés au Tableau I.

Le strontium et la terre rare occupant les sites de coordinence 9, leur distribution peut être ordonnée perpendiculairement à l'axe Oz ou désordonnée.

Daoudi et Le Flem (9, 10) ont montré lors de l'étude des phases CaLnAlO_4 que l'ordre entre les cations Ca^{2+} et Ln^{3+} pouvait être caractérisé par le taux d'occupation de ces ions dans la position (2a) du groupe d'espace $I4mm$, C_{4v}^9 . Nous avons appliqué cette méthode pour déterminer la distribution du strontium et du samarium au sein de la phase SrSmNiO_4 choisie en raison de la qualité du spectre de poudre.

Le Tableau II donne les intensités observées et celles calculées pour les deux types de distribution. Nous constatons que seules les intensités des raies 002, 101 et 112 diffèrent notablement. La comparaison des intensités conduit à proposer une distribution statistique du strontium et du samarium dans les plans perpendiculaires à l'axe Oz .

Afin de préciser les distances Ni–O dans le plan xOy et selon Oz nous avons calculé les positions atomiques au sein du réseau de SrLaNiO_4 à partir des données du spectre de poudre grâce au programme de Perez et Saux (11). Les cations Sr^{2+} et La^{3+} sont placés de façon désordonnée dans le site (4e) de K_2NiF_4 , le Ni^{3+} dans le site (2a), les oxygènes en positions (4c) et (4e). La comparaison des

facteurs de structure observés et calculés pour 30 réflexions obtenues conduit, pour les valeurs des coordonnées réduites données au Tableau III, à un coefficient de véracité $R = 0.10$. Les distances Ni–O dans le plan xOy sont voisines de 1.91 Å, alors qu'elles sont de l'ordre de 1.97 Å selon Oz . La distance moyenne Ni–O est donc égale à 1.93 Å, valeur voisine de celle observée dans les perovskites LnNiO_3 ($d_{(\text{Ni}-\text{O})} = 1.94$ Å). Si on attribue à l'ion oxygène un rayon de 1.40 Å conformément à la classification de Shannon et Prewitt (12) il en résulte pour le nickel un rayon ionique de 0.53 Å, valeur légèrement inférieure à celle suggérée par ces auteurs pour une configuration à spin faible (0.56 Å), celle pour une configuration à spin fort étant nettement supérieure (0.60 Å). Ce résultat implique une structure électronique à spin faible pour le nickel + III ($t_{2g}^6 e_g^1$). L'existence en e_g d'un seul électron devrait entraîner un effet Jahn–Teller.

Dans une structure de type K_2NiF_4 la valeur du rapport c/a est un bon indice de la distorsion locale du site octaédrique. En l'absence de distorsion importante le rapport c/a est voisin de 3.30 ± 0.05 . En revanche, si le site est déformé par un effet Jahn–Teller, on observe un rapport c/a voisin de 3.10 lorsque les trous électroniques s'ordonnent en d_z^2 (cas de Nd_2CuO_4 et Sm_2CuO_4 (13)) et proche de 3.45 lorsqu'ils se placent en $d_{x^2-y^2}$ (cas de La_2CuO_4 (14) et de $\text{La}_2\text{Li}_{0.50}\text{Ni}_{0.50}\text{O}_4$ (8)). Le rapport c/a observé au Tableau I pour l'ensemble des phases SrLnNiO_4 est voisin de 3.25, valeur qui semble exclure une distorsion de Jahn–Teller pour l'ensemble de nos phases. Le léger écart observé entre distances Ni–O au sein de SrLaNiO_4 et des autres phases ne peut être attribué à un effet Jahn–Teller, mais semble un phénomène d'ordre géométrique: Longo et

TABLEAU I
PARAMÈTRES DES PHASES SrLnNiO_4 ($Ln = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$)

	SrLaNiO_4	SrNdNiO_4	SrSmNiO_4	SrEuNiO_4	SrGdNiO_4
$a \pm 0.005$ (Å)	3.826	3.786	3.777	3.772	3.768
$c \pm 0.02$ (Å)	12.45	12.26	12.25	12.24	12.23
c/a	3.25	3.24	3.24	3.24	3.24

TABLEAU II

INTENSITÉS DES RAIES OBSERVÉES ET CALCULÉES DANS LE CAS DU DÉSORDRE ET D'UN ORDRE PERPENDICULAIRE À L'AXE \vec{c} POUR SrSmNiO₄

<i>h k l</i>	<i>I/I</i> ₀ obs.	<i>I/I</i> ₀ dés.	<i>I/I</i> ₀ ordre
0 0 2	43	52	155
1 0 1	175	173	247
0 0 4	122	117	118
1 0 3	1000	1000	1000
1 1 0	721	715	704
1 1 2	20	11	57
1 0 5	} 300	157	181
0 0 6		107	110
1 1 4		277	277
2 0 0	345	339	334
2 1 1	52	43	61
1 1 6	102	112	121
2 0 4	74	69	70
1 0 7	77	78	77
2 1 3	334	332	332
0 0 8	36	40	41

TABLEAU III

COORDONNÉES RÉDUITES DES IONS AU SEIN DE LA MAILLE DE SrLaNiO₄

Sites	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	
Sr ²⁺ } La ³⁺ }	(4e)	0	0	0.360
Ni ³⁺	(2a)	0	0	0
O _I ²⁻	(4c)	0	1/2	0
O _{II} ²⁻	(4e)	0	0	0.158

Racah ont observé dans la phase SrLaVO₄ (14), où le vanadium + III ne peut entraîner d'effet Jahn-Teller par levée de dégénérescence des orbitales e_g, des distances V-O de 1.94 Å dans le plan *xOy* et de 2.09 Å selon *Oz*. L'absence d'effet Jahn-Teller au sein des phases SrLnNiO₄ suggère une certaine délocalisation de l'électron e_g.

III. Étude Magnétique et Électrique

(1) Résultats

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées entre 4.2 et 300 K à l'aide

d'une balance magnétique de type Faraday étalonnée avec le mercuriothiocyanate de cobalt (15). Nous avons choisi la phase SrLaNiO₄ où l'ion terre rare est diamagnétique.

L'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire corrigée des susceptibilités diamagnétiques des divers atomes présents est donnée à la Fig. 1. Elle laisse apparaître deux domaines distincts. Jusque vers 120 K on observe une variation non linéaire de χ_M^{-1} en fonction de la température, au-delà en revanche la susceptibilité dont la valeur est relativement faible, devient constante.

Les mesures de conductivité électrique ont été effectuées en courant continu entre 77 et 300 K par la méthode des quatre pointes sur poudres comprimées de SrLnNiO₄ (Ln = La, Sm, Eu, Gd) (Fig. 2). Leur comportement est voisin. La faible valeur d'énergie d'activation calculée dans la partie rectiligne des courbes ($\Delta E \approx 0.01$ eV) semble pouvoir être attribuée aux joints de grains.

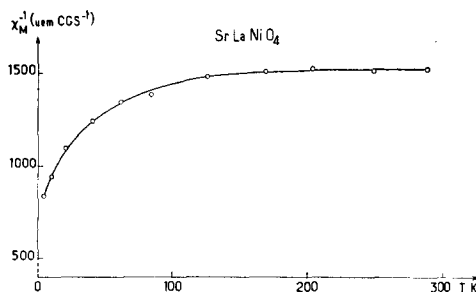


FIG. 1. Variation avec la température de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de SrLaNiO₄.

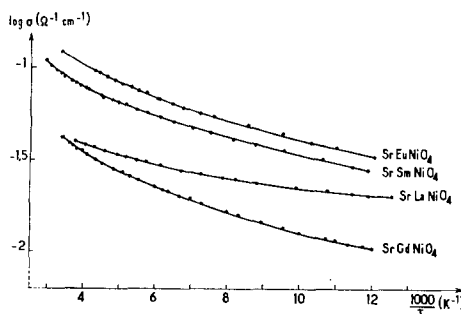


FIG. 2. Variation du logarithme de la conductivité avec l'inverse de la température pour les phases SrLnNiO₄ (Ln = La, Sm, Eu, Gd).

(2) Discussion

Dans les phases de structure K_2NiF_4 , les interactions au sein des couches perovskite sont prédominantes par rapport à celles observées entre couches (16). Cette propriété explique que La_2NiO_4 soit semiconducteur en dessous de 500 K et métallique au-dessus de 600 K (13). Selon Goodenough un éclatement de la bande étroite $\sigma_{x^2-y^2}^*$ dû à un ordre antiferromagnétique entre ions Ni^{2+} dans le plan xOy se produirait en dessous de 500 K. Au-delà de 600 K, les moments des ions Ni^{2+} devenant désordonnés, une bande $\sigma_{d_{x^2-y^2}}^*$ unique, apparaîtrait, le fait qu'elle ne soit qu'à moitié occupée expliquerait la conduction métallique (16).

Dans $SrLaNiO_4$ la distance Ni-O-Ni dans le plan xOy est égale à 3.82 Å environ, valeur inférieure à celle observée dans La_2NiO_4 (Ni-O-Ni = 3.86 Å) (dans NiO, Ni-O-Ni est égal à 4.177 Å). La covalence de la liaison Ni-O augmentant de La_2NiO_4 à $SrLaNiO_4$, le paramètre de covalence b_σ , nettement supérieur à la valeur critique b_m , entraîne a fortiori la formation d'une bande $\sigma_{d_{x^2-y^2}}^*$. La phase $LaNiO_3$ est d'ailleurs un métal (2, 17, 18, 19) il n'est donc pas surprenant que $SrLaNiO_4$ formé de couches perovskite $(NiO_4)_n$ et de couches NaCl comporte un caractère métallique bidimensionnel par délocalisation dans les couches perovskite de l'électron e_g au sein d'une bande $\sigma_{d_{x^2-y^2}}^*$. Cette propriété explique le mode de conduction observé à la Fig. 2.

Le comportement magnétique de $SrLaNiO_4$ à basse température découle de l'existence d'un certain peuplement électronique de l'orbitale d_{z^2} compatible avec les distances Ni-O dans le plan xOy et selon Oz .

L'étude des phases $LnNiO_3$ ($Ln =$ terre rare) laisse apparaître un accroissement de la localisation de l'électron e_g autour du nickel lorsque la taille de l'ion Ln^{3+} diminue par suite de la contraction de l'angle Ni-O-Ni. En revanche, au sein des phases $SrLnNiO_4$, la disposition des octaèdres (NiO_6) reste la même lorsque la taille de la terre rare diminue, de sorte que la délocalisation dans les couches perovskite ne varie guère, comme l'illustre d'une terre rare à l'autre la similitude des courbes de conductivité (Fig. 2).

Conclusions

L'étude de nouvelles phases oxygénées du nickel + III de formule $SrLnNiO_4$ et de structure K_2NiF_4 met en évidence la délocalisation de l'électron e_g dans les couches perovskite par formation d'une bande $\sigma_{d_{x^2-y^2}}^*$ partiellement remplie, résultat en accord avec l'absence d'effet Jahn-Teller. Ce caractère métallique, dû à la covalence importante de la liaison $Ni^{III}-O$, est en accord avec les propriétés physiques observées lors de l'étude des phases $LnNiO_3$ de structure perovskite.

Bibliographie

1. G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **9**, 202 (1974).
2. G. DEMAZEAU, A. MARBEUF, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.* **3**, 582 (1971).
3. G. DEMAZEAU, C. PARENT, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.* **7**, 913 (1972).
4. O. MULLER ET R. ROY, *J. Less Common Metals* **16**, 129 (1968).
5. A. W. SLEIGHT, *Mat. Res. Bull.* **3**, 699 (1968).
6. A. W. SLEIGHT, *Mat. Res. Bull.* **9**, 1177 (1974).
7. O. MULLER ET R. ROY, *Mat. Res. Bull.* **4**, 39 (1969).
8. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2683 (1965).
9. Y. P. OUDALOV, A. DAUDI, J. C. JOUBERT, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3410 (1970).
10. A. DAUDI, thèse de doctorat ès sciences, Bordeaux (1974).
11. G. PEREZ ET M. SAUX, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3478 (1970).
12. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925 (1969).
13. P. GANGULY ET C. N. R. RAO, *Mat. Res. Bull.* **8**, 405 (1973).
14. J. M. LONGO ET P. M. RACCAH, *J. Solid State Chem.* **6**, 526 (1973).
15. B. N. FIGGIS ET R. S. NYHOLM, *J. Chem. Soc.* 4190 (1958).
16. J. B. GOODENOUGH, *Mat. Res. Bull.* **8**, 423 (1973).
17. W. C. KOEHLER ET E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
18. J. B. GOODENOUGH ET P. M. RACCAH, *J. Appl. Phys.* **36**, 1031 (1965).
19. H. OBAYASHI ET T. KUDO, *Japan. J. Appl. Phys.* **14**(3), 330 (1975).