

Etude structurale de la forme ordonnée de LiAl_5O_8

ROGER FAMERY, FRANCINE QUEYROUX, ET JEAN-CLAUDE GILLES

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, ESPCI 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

ET PAULETTE HERPIN

Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie, associé au CNRS, tour 16, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05, France

Received September 19, 1978; in final form January 3, 1979

La structure d'un monocristal de LiAl_5O_8 ordonné obtenu par fusion au four à image a été déterminée. Les intensités de 400 réflexions de diffraction X ont été mesurées à l'aide d'un diffractomètre automatique avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. La structure dérive de celle du spinelle. Le groupe d'espace est $P4_332$ (ou $P4_132$), $a = 7,908(2)$ Å, $Z = 4$. La valeur de R est 0,022. La répartition obtenue pour les cations montre l'absence d'ions Li^+ dans les sites tétraédriques et une mise en ordre 1-3 imparfaite des ions Li^+ et Al^{3+} dans les sites octaédriques du spinelle.

A single crystal of ordered LiAl_5O_8 has been prepared by image furnace melting and its structure has been determined; 400 X-ray reflections were collected on an automatic counter diffractometer ($\text{MoK}\alpha$ radiation). The structure is of the spinel type. The space group is $P4_332$ (or $P4_132$); the lattice parameter is $a = 7.908(2)$ Å, $Z = 4$. The value of R is 0.022. The distribution of cations shows the absence of Li^+ ions in tetrahedral cation sites and 1-3 imperfect ordering of Li^+ and Al^{3+} in octahedral cation sites of spinel.

Introduction

Dans le système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3$, l'aluminate LiAl_5O_8 existe sous deux formes analogues à celles rencontrées pour LiFe_5O_8 : l'une désordonnée de structure spinelle ($Fd3m$), l'autre ordonnée ($P4_332$ ou $P4_132$) (1). La température de transition est 1290°C (2). Les spectres de diffraction X de ces deux formes diffèrent uniquement par la présence de raies de surstructure de faible intensité par rapport à celles des raies fondamentales. L'empilement cubique compact déformé des ions oxygène définit dans le groupe $Fd3m$ des sites octaédriques (16d) et tétraédriques (8a). Dans le groupe $P4_332$ (ou $P4_132$), les

sites octaédriques se répartissent sur deux types de position (12d et 4b), les sites tétraédriques occupant quant à eux les positions 8c.

Dans le composé LiFe_5O_8 ordonné, ainsi que l'a montré l'étude de Braun (1), effectuée sur poudre, tous les ions Li^+ sont en position 4b et les ions Fe^{3+} en position 12d. Le paramètre d'ordre à grande distance S , ordre 1-3 sur les sites octaédriques, est alors maximum.

Dans le cas de la forme ordonnée de LiAl_5O_8 , la répartition des cations dans les sites octaédriques et tétraédriques a été déduite de mesures d'intensité effectuées à partir de diagramme de poudre par Datta et

Roy (3). D'après ces auteurs, elle est la suivante:



Cette répartition a été obtenue en attribuant au paramètre des ions oxygène la valeur idéale 0,375, valeur quasiment jamais observée dans un spinelle.

Par ailleurs, l'analyse comparative de spectres d'absorption infrarouge de la forme ordonnée de LiFe_5O_8 et LiAl_5O_8 semble confirmer:

- l'absence de lithium dans les sites tétraédriques pour LiFe_5O_8 ;
- la présence simultanée de lithium et d'aluminium dans les sites tétraédriques et octaédriques pour LiAl_5O_8 (4).

Toutefois, les difficultés que présentent d'une part l'interprétation des spectres infrarouge, d'autre part l'exploitation de mesures d'intensité réalisées à partir d'un diagramme de poudres nous ont conduit à entreprendre l'étude sur monocristal du composé LiAl_5O_8 ordonné afin de déterminer avec précision la répartition des cations dans les différents sites et en particulier la présence ou l'absence d'ions Li^+ dans les sites tétraédriques.

Lors de la transition désordre-ordre, le passage du groupe $Fd3m$ au group $P4_332$ (ou $P4_132$) s'accompagne non seulement de l'apparition de parois d'antiphases mais également de parois d'inversion faisant se correspondre les domaines énantiomorphes. Ces parois d'inversion n'influent pas sur les valeurs des intensités intégrées et par conséquent ne sont pas un obstacle à l'obtention de mesures significatives.

Données expérimentales

Les échantillons ont été préparés par réaction à l'état solide entre l'oxyde d'aluminium et le carbonate de lithium. Le mélange stoechiométrique des deux consti-

tuants a été comprimé sous forme de cube et fritté à 1150°C pendant cinq jours puis fondu à l'aide d'un four à image (Lampe Xénon de 6 kW). La fusion des échantillons a été effectuée très rapidement de façon à éviter un appauvrissement en oxyde de lithium par volatilisation. Leur refroidissement a été réalisé par simple occultation de la source lumineuse. La cinétique de la transformation désordre-ordre est suffisamment rapide pour que, dans ces conditions, la forme ordonnée puisse être obtenue.

Des monocristaux ont été isolés après broyage grossier des échantillons fondus. Ils ne possèdent pas de faciès bien défini. Leur étude cristallographique préliminaire, réalisée sur une chambre de Weissenberg, montre qu'ils sont de symétrie cubique. Le paramètre cristallin déterminé à partir du diagramme de poudre est égal à 7,908(2) Å. Les extinctions observées conduisent au groupe d'espace $P4_332$ (ou $P4_132$). Le monocristal utilisé pour les mesures des intensités de diffraction a pour dimensions 0,2 × 0,2 × 0,1 mm. L'enregistrement des intensités a été effectué à l'aide d'un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100, avec la radiation $K\alpha$ du molybdène. Une première série des mesures en intégration continue n'a pas permis l'affinement de la structure car elles n'étaient pas assez précises pour déterminer les taux d'occupation des différents sites cationiques. Les mesures ont donc été enregistrées en step scanning, chaque réflexion étant découpée en 80 pas de 0,02° en θ . La vitesse de scanning est 0,025 sec⁻¹ en ω . Les réflexions telles que h , k et l positifs ont été mesurées. La moyenne des intensités des réflexions homologues a été effectuée et pour une valeur de $\sin \theta/\lambda$ (Å⁻¹) < 1,028, les réflexions indépendantes telles que $\sigma I/I < 0,3$ ont été conservées pour l'affinement. Les facteurs de structure observés ont été corrigés des facteurs de Lorentz et de polarisation et des pertes de comptage dues au temps mort (5). Il est possible de définir deux facteurs

d'accord:

$$R_0 = \frac{\sum |N' - N_0|}{\sum N'} \quad \text{et} \quad R = \frac{\sum |N' - N|}{\sum N}$$

N est l'intensité intégrée corrigée expérimentalement du temps mort par step scanning, N_0 est l'intensité sans correction de temps mort, et N' est l'intensité corrigée du temps mort par calcul théorique.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des réflexions fortes, dont le nombre de coups est supérieur à 120.000, sont: $R_0 = 0,055$ et $R = 0,0014$. Ils montrent l'importance de cette correction. Les intensités n'ont pas été corrigées de l'absorption car d'une part le coefficient d'absorption linéaire est faible, $\mu = 11,6 \text{ cm}^{-1}$ pour le rayonnement utilisé, d'autre part le faciès du cristal n'est pas connu avec exactitude.

Affinement de la structure

Les positions atomiques introduites au début de l'affinement sont celles d'un spinelle sans écart aux positions idéales, en particulier le paramètre u des ions oxygène est égal à 0,375. Tous les ions Li^+ sont situés dans les sites $4b$ et les ions Al^{3+} dans les sites $8c$ et $12d$. Pour les ions Li^+ et Al^{3+} , les tables des facteurs de diffusion atomique utilisées sont celles données dans les tables internationales de cristallographie (6) et pour l'ion O^{2-} celle donnée par James (7). L'affinement est basé sur la méthode des moindres carrés, le programme utilisé est AFFINE, version 1974. Après plusieurs cycles d'affinement sur le facteur d'échelle, les positions atomiques et les facteurs d'agitation thermique isotrope, la valeur du facteur de reliabilité R converge vers 0,047 et celle du facteur pondéré R_w vers 0,052. A ce stade de l'affinement, plusieurs anomalies sont observées:

(1) Le facteur d'agitation thermique isotrope des ions Li^+ est négatif.

(2) Une série de Fourier différence tridimensionnelle effectuée à partir des phases

déterminées en plaçant tous les ions Li^+ dans les sites $4b$ met en évidence des pics résiduels sur ces sites.

Ces deux remarques indiquent un défaut d'électrons dans les sites $4b$ lorsqu'ils sont occupés uniquement par des ions Li^+ .

(3) Certains facteurs de structure sont sous-estimés par le calcul, en particulier dans l'intervalle de $\sin \theta/\lambda$ (\AA^{-1}) compris entre 0,20 et 0,35. Cela est dû au choix de la table de diffusion atomique de l'ion O^{2-} . La Fig. 1 représente les variations du facteur de diffusion atomique de l'ion O^{2-} en fonction de $\sin \theta/\lambda$ (\AA^{-1}) suivant que l'on choisit la table de Suzuki (8), de Tokonami (9) ou celle de James (7). Dans le Tableau I sont consignées les réflexions dont le facteur de structure est particulièrement sensible aux variations du facteur de diffusion atomique de l'ion O^{2-} . L'affinement a donc été repris avec ces nouvelles tables de diffusion. Les valeurs des facteurs R et R_w sont rassemblées dans le Tableau II.

(4) Les facteurs de structure des réflexions intenses observées sont sous-estimés par rapport aux valeurs calculées, d'autant plus que ces réflexions sont situées à faible θ . Cela indique que le phénomène d'extinction secondaire g n'est pas négligeable. L'évaluation d'un parcours moyen des rayons X dans le cristal a permis d'affiner l'extinction à l'aide du programme LINEX 74. Les essais montrent que l'extinction est de type II, c'est-à-dire que l'effet prépondérant est la taille des cristallites (10). L'affinement du paramètre g conduit à la valeur $0,18(7) \times 10^{-4}$. La taille moyenne des cristallites est alors $0,127 \times 10^{-4} \text{ cm}$. Ces valeurs ne sont que des ordres de grandeur du fait qu'elles ont été calculées en considérant un parcours moyen des rayons X dans le cristal. L'amélioration de l'accord entre les facteurs de structure observés et calculés des réflexions les plus intenses—440 et 400—est indiquée dans le Tableau I. Les valeurs des facteurs R et R_w obtenus après correction d'extinction sont indiquées dans le Tableau II. Les écarts

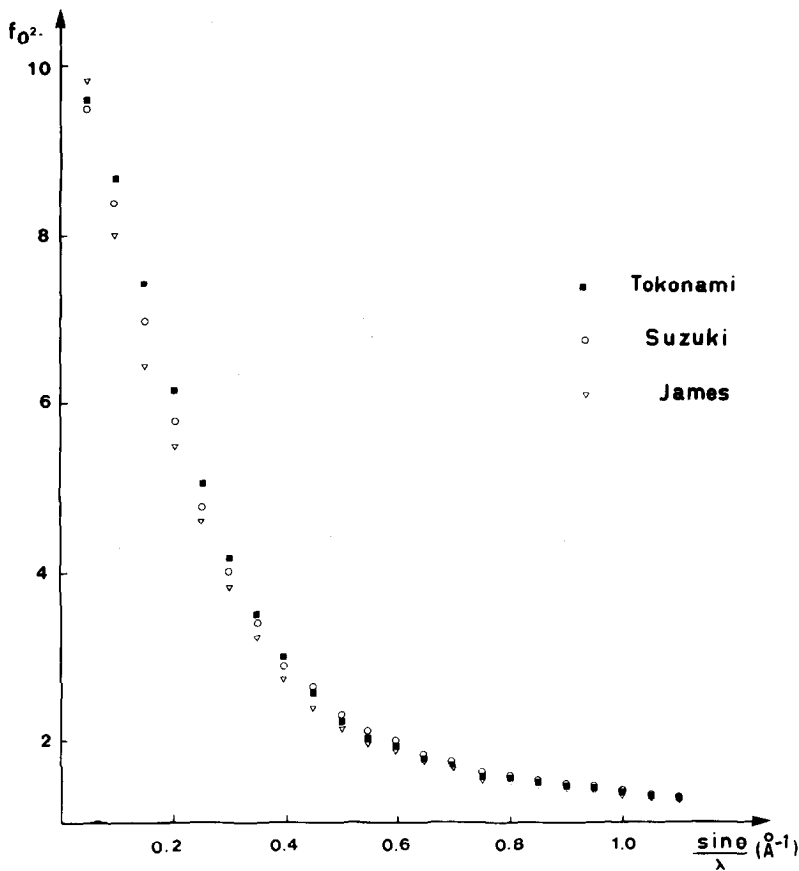


FIG. 1. Facteur de diffusion de l'ion O^{2-} en fonction de $\sin \theta / \lambda$ (\AA^{-1}) d'après les valeurs de James, Suzuki et Tokonami.

obtenus sur R et R_w avec les tables de Suzuki et de Tokonami ne semblent pas significatifs. L'affinement a donc été poursuivi dans les deux cas.

Les taux d'occupation des sites $4b$, $8c$ et $12d$ ont alors été affinés de façon à déterminer la répartition des ions Li^+ et Al^{3+} dans ces différents sites. Si tous les ions Al^{3+} étaient en $8c$ et $12d$ et tous les ions Li^+ en $4b$, les taux d'occupation rapportés à la position générale $24e$ seraient respectivement égaux à 0,333; 0,500 et 0,166. Les résultats obtenus après affinement de l'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans le Tableau III.¹ La valeur du taux d'occupa-

tion des sites $4b$, révèle la présence d'ions Al^{3+} dans ces sites, présence qui était suggérée par les résultats de la série de Fourier différence. L'affinement anisotrope conduit à placer les ions Li^+ exclusivement dans les sites octaédriques $12d$, quelle que soit la table de facteur de diffusion utilisée pour les ions O^{2-} .

La répartition des cations dans les sites octaédriques $4b$ et $12d$ se déduit aisément de la valeur t du taux d'occupation correspondant.

En effet si X et Y représentent respectivement le nombre d'ions Li^+ et Al^{3+} dans les sites $4b$ on peut écrire:

$$X + Y = 4$$

¹ La liste des facteurs de structure peut être obtenue auprès des auteurs sur demande.

TABLEAU I

INFLUENCE DE LA VALEUR DU FACTEUR DE DIFFUSION DE O^{2-} SUR LES FACTEURS DE STRUCTURE

<i>hkl</i>	$\sin \theta/\lambda$ (\AA^{-1})	F_{obs}	F_{calc}^a	F_{calc}^b	F_{calc}^c
222	0,218	199	153	180	213
400	0,253	568(511) ^d	557	591	621
331	0,276	22	19	22	23
440	0,358	730(646) ^d	750	776	789

^{a-c} F_{calc} à partir des valeurs données par ^aJames, ^bSuzuki et ^cTokonami.

^d F_{obs} avant correction d'extinction.

et

$$X \times 2\acute{e} + Y \times 10\acute{e} = 24 \times t_{4b} \times 2\acute{e}.$$

Un calcul analogue permet de connaître la répartition des cations dans les sites 12*d*.

Dans ces conditions les taux d'occupation obtenus conduisent pour les cations à la répartition suivante:

	Suzuki	Tokonami
4 <i>b</i>	3,83(1)Li ⁺ , 0,17(1)Al ³⁺	3,82(1)Li ⁺ , 0,18(1)Al ³⁺
12 <i>d</i>	0,17(2)Li ⁺ , 11,83(2)Al ³⁺	0,11(2)Li ⁺ , 11,89(2)Al ³⁺

Aucune corrélation n'a été introduite lors de l'affinement entre les taux d'occupation. La comparaison des résultats montre:

- que la répartition des ions dans les sites 4*b* est la même dans les deux cas;
- qu'il n'y a pas de lithium dans les sites 8*c*;

—que seule la table de Suzuki conduit à la formule chimique LiAl_5O_8 .

TABLEAU II

VALEURS DE R ET R_w EN FONCTION DE LA TABLE DU FACTEUR DE DIFFUSION DE L'ION O^{2-} , AVANT AFFINEMENT DES TAUX D'OCCUPATION ET DE L'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE

	J^a	J	T^a	T	S^a	S
R	0,047	0,037	0,043	0,037	0,042	0,035
R_w	0,052	0,046	0,044	0,039	0,043	0,037

^a Valeurs avant correction d'extinction.

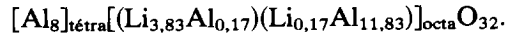
TABLEAU III

TAUX D'OCCUPATION OBTENUS POUR LES SITES CATIONIQUES ET VALEURS FINALES DE R ET R_w

	S^a	T
Site 4 <i>b</i>	0,195(2)	0,197(2)
Site 8 <i>c</i>	0,3332(6)	0,3332(6)
Site 12 <i>d</i>	0,4943(6)	0,4965(6)
R_w	0,023	0,024
R	0,022	0,023

^a Valeurs obtenues avec la table de Suzuki (S) et de Tokonami (T).

La répartition obtenue pour les cations en accord avec la formule chimique est donc la suivante:



Le transfert d'électrons entre les sites 4*b* et 12*d* est égal à 1,36 \acute{e} par rapport au cas où tous les ions Li⁺ seraient en 4*b*. Ceci représente une variation de 0,34 \acute{e} par site 4*b* et 0,11 \acute{e} par sites 12*d*. Ces valeurs expliquent l'échec de l'affinement mené à partir des mesures par balayage et la nécessité d'avoir effectué des mesures de densité électronique précise afin de résoudre ce problème particulier. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes indépendants sont regroupés dans le Tableau IV.

A représente l'ion Al³⁺ situé en 8*c*, B et B' respectivement les ions moyens $[\text{Li}_{0,957}\text{Al}_{0,042}]$ situés en 4*b* et $[\text{Al}_{0,986}\text{Li}_{0,013}]$ situés en 12*d*. O₁ et O₂ désignent les ions oxygène placés en 24*e* et 8*c*.

Description de la structure

La détermination structurale de la forme ordonnée de LiAl_5O_8 montre l'absence d'ions Li⁺ dans les sites tétraédriques et une mise en ordre 1–3 imparfaite dans les sites octaédriques du spinelle. La répartition obtenue pour les cations conduit à un paramètre d'ordre à grande distance S qui,

TABLEAU IV
COORDONNÉES ATOMIQUES ($\times 10^4$) ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ($\times 10^3$)

Ion	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
O ₁	1146(1)	1329(1)	3847(1)	1,26(5)	2,17(6)	1,34(5)	-0,13(5)	0,11(4)	0,45(6)
O ₂	3859(1)	3859	3859	1,22(4)	1,22	1,22	0,06(5)	0,06	0,06
A	-25(1)	-25	-25	0,95(1)	0,95	0,95	0,00(1)	0,00	0,00
B	6250	6250	6250	0,7(1)	0,7	0,7	-0,1(1)	-0,1	-0,1
B'	3686(1)	-1186	1250	0,92(7)	1,17(4)	1,17	-0,15(4)	-0,15	0,16(5)

tel qu'il est défini par Warren (11) est égal à 0,946.

Les ions oxygène forment un empilement cubique faces centrées déformé. Les distances entre les anions sont indiquées dans le Tableau V. Les valeurs extrêmes de ces distances sont 2,566(2) et 2,933(2) Å et s'écartent sensiblement de la distance O-O idéale, 2,80 Å (12).

Pour les sites 8c, les distances et les angles caractérisant le tétraèdre sont rassemblés dans le Tableau VI. Trois ont une longueur voisine de la somme des rayons ioniques ($r_{Al^{3+(IV)}} = 0,39$ Å, $r_{O^{2-}} = 1,40$ Å) (12), une est légèrement plus longue. Les angles diffèrent peu de la valeur 109°28' caractéristique du tétraèdre régulier.

Les environnements octaédriques des ions B et B' sont donnés dans le Tableau VII. La valeur obtenue expérimentalement pour la distance B-O₁ est légèrement inférieure à la valeur moyenne calculée avec $r_{Li^{+(VI)}} = 0,74$ Å et $r_{Al^{3+(VI)}} = 0,53$ Å (12) et égale à

2,13 Å. Bien que les six liaisons B-O₁ aient même longueur, les angles diffèrent de la valeur théorique 90°, les valeurs extrêmes sont 85,4(5)° et 94,7(5)°.

Pour les ions B', trois longueurs de liaison B'-O caractérisent l'octaèdre. Deux sont sensiblement plus courtes et une plus longue que la valeur moyenne calculée et égale à 1,93 Å. Les angles caractéristiques de l'octaèdre s'écartent des valeurs théoriques 90° et 180°. Les valeurs extrêmes sont 83,5(5)° et 97,9(5)° d'une part et 169,5(5)° et 179,7(5)° d'autre part.

Conclusion

Cette étude structurale dont le but était de préciser la répartition des cations dans les différents sites a nécessité pour être significative, en raison du faible pouvoir diffusant de l'ion Li⁺, d'effectuer des mesures d'intensité extrêmement précises (Step

TABLEAU V
DISTANCES O-O EN Å

	D (Å)	Nombres de voisins
O ₁ -O ₁	2,699(2)	2
	2,773(2)	2
	2,791(2)	1
O ₁ -O ₂	2,566(2)	3
	2,705(2)	3
	2,933(2)	3
O ₂ -O ₂	2,802(2)	3

TABLEAU VI
ENVIRONNEMENT TÉTRAÉDRIQUE DES IONS A,
DISTANCES (Å) ET ANGLES (DEGRÉ)

	d (Å)	Nombre de voisins
A-O ₁	1,782(2)	3
A-O ₂	1,827(2)	1
(O ₁ -A-O ₁):	110,2(5)	
(O ₁ -A-O ₂):	108,7(5)	

TABLEAU VII
ENVIRONNEMENT OCTAÉDRIQUE DES IONS B ET
 B' , DISTANCES (Å) ET ANGLES (DEGRÉ)

	d (Å)	Nombre de voisins
$B-\text{O}_1$	2,044(2)	6
$B'-\text{O}_1$	1,850(2)	2
	1,909(2)	2
$B'-\text{O}_2$	1,944(2)	2
$(\text{O}_1-B-\text{O}_1)$: 85,4(5), 94,3(5), 94,7(5) et 179,7(5)		
$(\text{O}_1-B'-\text{O}_1)$: 85,1(5), 91,8(5), 95,1(5), 97,9(5) et 169,5(5)		
$(\text{O}_2-B'-\text{O}_2)$: 92,2(5)		
$(\text{O}_1-B'-\text{O}_2)$: 83,5(5), 89,1(5) et 174,6(5)		

scanning, correction de temps mort et d'extinction).

Elle nous a conduit à conclure à l'absence d'ions Li^+ dans les sites tétraédriques, résultat en contradiction avec celui obtenu par Datta et Roy (3).

L'étude sur monocristal de la forme désordonnée de LiAl_5O_8 est également envisagée. En effet, les résultats obtenus à partir du diagramme de poudre par Datta et Roy (3) conduisent à une répartition statis-

tique des cations dans les sites tétraédriques et octaédriques contrairement au cas de LiFe_5O_8 désordonné (1).

Remerciement

Nous remercions très sincèrement M. Bachet de son aide très efficace lors des mesures au diffractomètre automatique.

Références

1. P. B. BRAUN, *Nature* **170**, 1123 (1952).
2. A. M. LEJUS ET R. COLLONGUES, *C.R. Acad. Sci.* **254**, 2005 (1962).
3. R. K. DATTA ET R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **46**(8), 388 (1963).
4. P. TARTE ET R. COLLONGUES, *Ann. Chim.* **9**, 135 (1964).
5. J. RIGOULT, *J. Appl. Crystallogr.*, à paraître.
6. "International Tables of X-Ray Crystallography," Kynoch Press, Birmingham (1968).
7. "International Tables of X-Ray Crystallography," Kynoch Press, Birmingham (1935).
8. T. SUZUKI, *Acta Crystallogr.* **13**, 279 (1960).
9. M. TOKONAMI, *Acta Crystallogr.* **19**, 486 (1965).
10. P. BECKER ET P. COPPENS, *Acta Crystallogr. Sect. A* **30**, 129 (1974).
11. B. E. WARREN, "X-Ray Diffraction," p. 208, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1969).
12. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1969).