

Etude par diffraction de neutrons de la phase $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$

J. L. SOUBEYROUX, N. CHEVREAU, G. DEMAZEAU,
M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER

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

Received November 29, 1982; in revised form July 27, 1983

A neutron diffraction study has been carried out on $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ of K_2NiF_4 -type derived structure and it has shown that iron in the tetravalent state has a high spin configuration ($t_{2g}^3e_g^1$) and that the material has some stacking defects. At room temperature this compound shows an ordering between iron and lithium atoms leading to a nuclear cell $a_0\sqrt{2}$, $a_0\sqrt{2}$, c_0 (a_0 and c_0 are the parameters of the K_2NiF_4 -type cell). At low temperature ($T < T_N/2$) the magnetic structure can be described as antiferromagnetic, corresponding likely to a colinear pattern with a propagation vector of 0.5 ($2\pi/a_0$) along the [110] axis. At higher temperature ($T_N/2 < T < T_N$) a helimagnetic structure is consistent with a propagation vector of 0.47 ($2\pi/a_0$) [110].

Introduction

Un modèle simple a permis de mettre en évidence pour un ion d^4 en site octaédrique distordu (D_{4h}) la stabilité relative des configurations à spin fort ($t_{2g}^3e_g^1$: terme fondamental ${}^5A_{1g}({}^5E_g)$) et à spin faible ($t_{2g}^4e_g^0$: ${}^3E_g({}^3T_{1g})$) en fonction du paramètre caractérisant l'élongation de l'octaèdre MO_6 ($\theta = d(\text{M}-\text{O})_{Oz}/d(\text{M}-\text{O})_{xOy}$) et de la valeur moyenne du champ cristallin (\overline{Dq}/B) (Fig. 1). Ce diagramme a été appliqué au cas du fer +IV en coordinence VI dont l'état de spin faible était généralement le plus stable en réseau oxygéné. Afin de conforter le modèle, la composition $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ a été choisie en fonction de critères basés soit sur la structure (élongation de l'octaèdre FeO_6 selon Oz), soit sur la liaison chimique (renforcement de la covalence des liaisons Fe-O dans le plan xOy grâce à la compétition avec les liaisons Li-O). L'objectif était d'obtenir le fer +IV avec une

configuration a spin fort sans délocalisation électronique. Des études radiocristallographique, magnétique, et par résonance Mössbauer ont été entreprises afin de caractériser la configuration du fer +IV (1, 2).

Analyse par diffraction X

L'analyse radiocristallographique X sur poudre a montré que la structure de cette phase dérivait de celle de K_2NiF_4 ($a_0 = 3,76$ Å, $c_0 = 13,03$ Å, $I4/mmm$). Les raies de faible intensité observées sur spectre de Guinier conduisent à une indexation dans une maille multiple ($a_0\sqrt{2}$, c_0) suggérant un ordre 1/1 fer-lithium au sein des plans perovskite.

Mesures magnétiques

La variation thermique de la susceptibilité magnétique réciproque entre 4 et 600 K illustre un comportement antiferromagnétique à basse température. Cet ordre peut s'expliquer grâce à des couplages de type

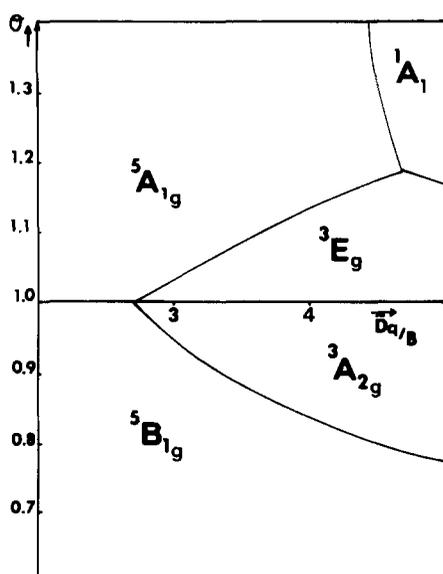


FIG. 1. Stabilité relative des termes fondamentaux en symétrie D_{4h} en fonction du paramètre de distorsion θ et du champ cristallin moyen $\overline{Dq/B}$.

super-superéchange entre orbitales d à demi-remplies du fer +IV à spin fort faisant intervenir deux oxygènes voisins (2). La constante de Curie déterminée dans le domaine paramagnétique ($C_{\text{exp.}} = 3,06 \pm 0,05$) est en bon accord avec la constante théorique correspondant au fer +IV à spin fort ($C_{\text{théor.}} = 3$) lorsque la contribution de spin est la seule.

Résonance Mössbauer

Une étude par résonance Mössbauer montre également la présence de fer tétravalent à l'état de spin fort ($\delta/\text{Fe}\alpha = -0,20 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ à 300 K). L'affinement des spectres dans le domaine ordonné conduit à adopter pour le fer +IV l'hypothèse de deux sites dont les caractéristiques diffèrent très peu (δ, Δ). Ce phénomène a été expliqué sur la base d'une petite proportion de désordre entre le lithium et le fer au sein du réseau dérivé de K_2NiF_4 (3).

Une étude par diffraction neutronique s'avérerait utile afin d'une part de déterminer l'ordre lithium-fer au sein de la maille de

$\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$, d'autre part de préciser l'ordre magnétique observé à basse température.

Détermination de la structure cristalline

Les diffractogrammes ont été enregistrés en utilisant une longueur d'onde incidente de 2,52 Å à l'aide du multidétecteur D1B de l'institut Laue-Langevin de Grenoble. Le diffractogramme enregistré à 175 K, représenté à la Fig. 2a met en évidence des raies de forte intensité correspondant à une maille quadratique de type K_2NiF_4 de paramètres $a_0 = 3,76 \text{ Å}$ et $c_0 = 13,02 \text{ Å}$. Des raies supplémentaires (notées S) apparaissant à cette température peuvent effectivement être indexées dans une maille quadratique ($a_0\sqrt{2}, a_0\sqrt{2}, c_0$) (Fig. 3). Elles peuvent être attribuées soit à un ordre fer-lithium (1/1) dans les plans (001) (plans perovskite), soit à un déplacement des atomes par rapport aux positions particulières du groupe $I4/mmm$, comme dans Ca_2MnO_4 , par exemple (6). Cependant dans ce dernier cas l'intensité des raies principales devrait également être modifiée. Une répartition

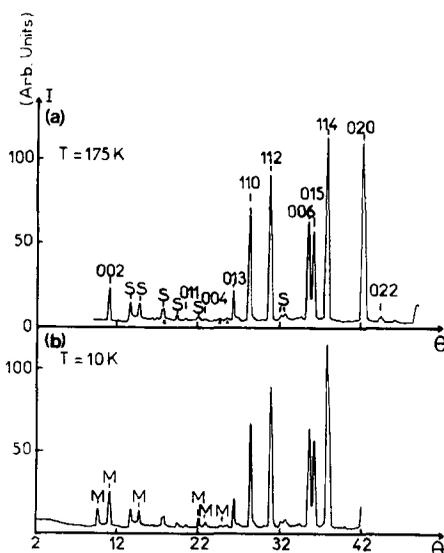


FIG. 2. Diffractogramme neutronique à 175 K (a) et à 10 K (b).

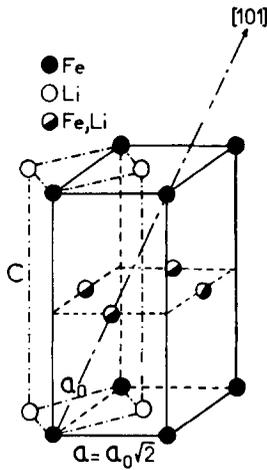


FIG. 3. Maille nucléaire de $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ déduite de la maille de type K_2NiF_4 donnée en traits ---.

statistique des cations Sr^{2+} et La^{3+} au sein des sites de coordinence 9 est conforme aux résultats obtenus antérieurement pour des composés similaires (4, 5).

Afin de vérifier l'hypothèse de la surstructure due à l'ordre lithium-fer nous avons effectué un calcul de l'intensité des raies correspondant à la maille simple (a_0 , c_0) dans le groupe d'espace $I4/mmm$ en supposant une répartition statistique du fer et du lithium dans les plans (001) (les longueurs de Fermi étaient $\bar{b}_{\text{Fe}} = 0,954 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{b}_{\text{Li}} = -0,203 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{b}_0 = 0,577 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{b}_{\text{Sr}} = 0,69 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$, $\bar{b}_{\text{La}} = 0,83 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$). Le résultat de cet affinement est donné au Tableau I. La faible valeur du facteur de reliabilité obtenu dans cette hypothèse (2%) permet d'exclure un déplacement des atomes par rapport aux positions du groupe $I4/mmm$. L'hypothèse d'un ordre cationique est la plus probable, dans la mesure où elle peut aussi expliquer les raies de surstructure.

La largeur inhabituelle des raies de surstructure pourrait toutefois résulter d'un ordre imparfait au sein de l'arrangement fer-lithium. Cette observation confirmerait l'étude par résonance Mössbauer à basse température. En effet la structure K_2NiF_4 ,

TABLEAU I
COMPARAISON DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES DANS LE GROUPE D'ESPACE $P422$ (i : IMPURETÉ CORRESPONDANT À Li_2CO_3 ET DUE AU MÉLANGE RÉACTIONNEL)

2θ	$P422$ ($a = 5.196$; $c = 13.02$)				$I4/mmm$ ($a = 3.76$; $c = 13.02$)				
	$I_{\text{obs.}}$	h	k	l	$I_{\text{calc.}}$	h	k	l	$I_{\text{calc.}}$
22,19	9,10	0	0	2	9,20	0	0	2	9.0
27,31	12,60	1	0	0 + i	6,40				
29,56	15,60	1	0	1	13,01				
40,77	6,70	1	1	1 + i	4,30	0	1	1	2.4
43,97	5,80	1	0	3	11				
45,50	3,05	0	0	4}	2,65	0	0	4	2.4
		1	1	2}					
52,63	51,60	1	1	3 + i	43,70	0	1	3	44.7
53,98	10,60	1	0	4	9,20				
56,59	217	2	0	0	220,10	1	1	0	220
57,88	10,40	0	0	5}	3				
		2	0	1}					
61,63	345,4	1	1	4}	343,60	1	1	2	351.6
		2	0	2}					
64,04	18,20	1	2	0	6,70				
65,24	22,30	1	0	5}	26,90				
		1	2	1}					
67,59	13,80	2	0	3	0,25				
68,79	25,50	1	2	2	17,40				
71,07	348,40	0	0	6	329	0	0	6	336.2
72,20	335,60	1	1	5	322	0	1	5	322.8
74,44	15,50	1	2	3	11				
75,56	756,50	0	2	4	750,50	1	1	4	755.5
77,79	8,40	1	0	6	10,60				
82,16	11,70	1	2	4	8,50				
84,34	1000	1	1	6}	1008	0	2	0	1008
		2	2	0}					
		0	0	7}					
85,43	18,30	2	0	5}	12,10				
		2	2	1}					
86,66	44,05	2	2	2	33,20	0	2	2	33.6
90,82	3,90	3	0	0	1,30				
		1	0	7}					
91,90	28,60	1	2	5}	36,60				
		3	0	1}					

formée d'un empilement de couches perovskite et NaCl, se prête facilement à un désordre interplan. Les couches perovskite, où sont ordonnés les atomes de fer et de lithium, étant pratiquement indépendantes les unes des autres, leur superposition peut se faire de manière différente et conduire ainsi à un désordre d'empilement selon la direction [001] de la maille primitive a_0 , c_0 . Compte tenu de cette largeur anormale des raies nous avons calculé l'intensité des raies par lissage gaussien et utilisé un pro-

gramme d'affinement de type Busing-Levy.

Nous avons recherché un groupe d'espace qui tiendrait compte d'une part de l'ordre 1/1 fer-lithium dans les plans perovskite, et qui conduirait d'autre part à des intensités calculées compatibles avec celles observées notamment pour les raies de surstructure. Nous avons retenu le groupe $P422$. Pour un tel groupe, les atomes dans le plan de base sont dans une position bien définie respectant ainsi l'ordre cationique 1/1. En revanche dans les plans (002) deux positions équivalentes apparaissent, ce qui conduit à une répartition statistique des plans perovskites successifs. Comme les plans (000) et (001) sont superposables, un tel groupe constitue un modèle simplifié par rapport à celui qui résulterait d'un désordre total interplan. Les intensités calculées sur la base de ce groupe sont cependant en bon accord avec celles mesurées (Tableau I) ($R = 6,4\%$). Les positions atomiques sont données au Tableau II. Compte tenu du nombre de paramètres variables nous n'avons utilisé qu'un seul facteur de température isotrope. Tout en participant dans chaque plan perovskite à un ordre 1/1, un atome de fer du plan (000) peut avoir comme voisin dans le plan suivant en position $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ (prenant la maille

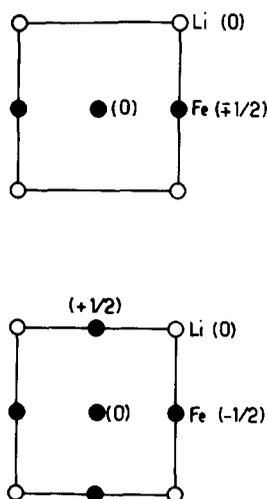


FIG. 4. Projection des plans $\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$ sur le plan de base donnant les deux environnements possibles pour le fer (en cote 0).

cristallographique en $a_0\sqrt{2}, c_0$) soit un lithium, soit un fer. Cet empilement conduit ainsi pour le fer à deux environnements de seconds voisins cationiques donc à deux types de sites, confirmant les résultats obtenus à basse température, à partir des spectres Mössbauer (Fig. 4).

Determination de la structure magnétique

Les diffractogrammes enregistrés entre 4,2 et 30 K comportent des raies supplémentaires d'origine magnétique (Fig. 2b). Ces raies (notées M) s'indexent dans une maille ($2a_0, 2a_0, c_0$) correspondant à l'application d'un vecteur de propagation $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ à la maille nucléaire (Fig. 5). Elles ne s'indexent pas dans une maille ($a_0\sqrt{2}, a_0\sqrt{2}, c_0$) comme celles de la plupart des phases de type K_2NiF_4 dans le domaine magnétiquement ordonné. Cette indexation renforce l'hypothèse d'un ordre fer-lithium dans chacun des plans perovskite, car elle donne la périodicité des atomes de fer qui contribuent seuls à la diffraction magnétique.

Les intensités des raies magnétiques ob-

TABLEAU II

POSITIONS ATOMIQUES CALCULÉES SUR LA BASE DU GROUPE D'ESPACE $P422$

Atomes	x	y	z	B
Li-1	0	0	0	0.5
Fe-1	0,5	0,5	0	0.5
Fe-Li	0,5	0	0,5	0.5
Sr-La-1	0,5	0	0,144(3)	0.5
Sr-La-2	0	0	0,363(3)	0.5
Sr-La-3	0,5	0,5	0,366(3)	0.5
O-1	0,262(4)	0,262(4)	0	0.5
O-2	0	0	0,181(5)	0.5
O-3	0,5	0,5	0,176(6)	0.5
O-4	0,5	0	0,328(5)	0.5
O-5	0,25	0,25	0,5	0.5

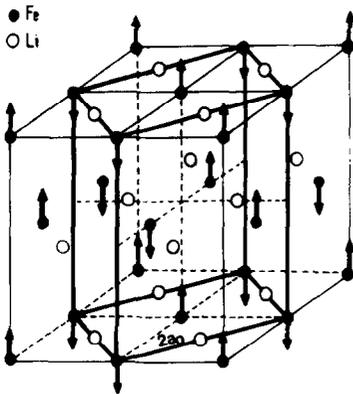


FIG. 5. Maille magnétique de $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ (en traits gras).

servées ont été reportées au Tableau III. Le facteur de forme utilisé pour le fer +IV est celui donné par Watson et Freeman (7). La variation avec la température est donnée à la Fig. 6 pour les raies 101 et 010. Elle est en bon accord avec la courbe de Brillouin tracée pour un spin $S = 2(t_{2g}^3 e_g^1)$. Elle permet d'estimer la température d'ordre magnétique à 31 K (la résonance Mössbauer donnait $29,7 \pm 1\text{K}$).

Compte tenu du vecteur de propagation observé à basse température ($T = 4,2\text{ K}$), $\mathbf{k} = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$, un modèle colinéaire des moments magnétiques a été calculé, soit suivant l'axe Oz , soit dans le plan xOy . Ces calculs ne conduisent qu'à un faible accord avec les intensités observées des raies magnétiques; toutefois le meilleur résultat est obtenu selon Oz (Tableau III). D'autres

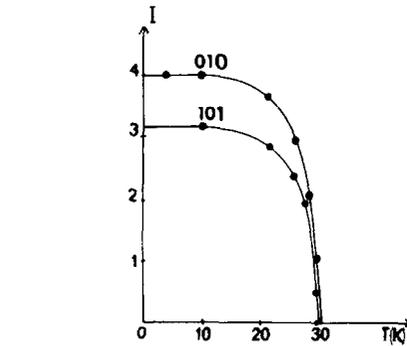


FIG. 6. Variation de l'intensité observée des raies 010 et 101 avec la température (I en valeurs arbitraires).

modèles plus complexes basés sur une non-colinéarité des moments magnétiques ont été également testés, mais ils ne mènent pas à un meilleur accord avec les intensités observées. Dans ce cas également les défauts d'empilement lithium-fer peuvent expliquer le manque d'accord. C'est pourquoi les raies 010 et 210 qui reflètent l'ordre magnétique dans les plans sont bien calculées alors que les raies 01 l et 2 l (avec $l \neq 0$) sont observées beaucoup plus faibles. La valeur du moment magnétique trouvé est égale à $3,5 \mu_B$, valeur proche de la valeur théorique pour un ion d^4 à spin fort ($4\mu_B$).

Le vecteur de propagation $\mathbf{Q} = 0,5 (2\pi/a_0) [110] \text{ \AA}^{-1}$ reste constant jusqu'à 15 K environ ($\approx T_N/2$) puis sa valeur diminue

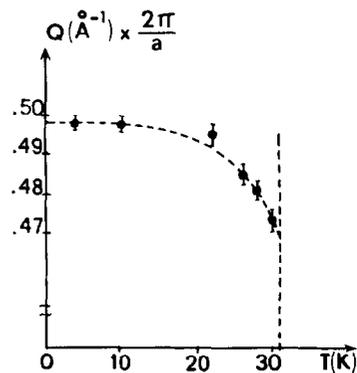


FIG. 7. Variation du module du vecteur de propagation \mathbf{Q} avec la température.

TABLEAU III

INTENSITÉS DES RAIES MAGNÉTIQUES

2θ	h	k	l	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
19,34	0	1	0	30,24	26,8
22,26	1	0	1	18,4	39,3
29,80	1	0	2	6,5	21,0
44,06	2	1	0	41,7	41,5
45,80	2	1	1	59,7	76,4
49,90	2	1	2	28,5	66,7
	0	1	4		

progressivement jusqu'à $T_N = 31$ K. Cette variation est représentée à la Fig. 7. La structure magnétique de $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ n'est donc plus colinéaire au delà de 15 K, mais hélimagnétique. L'angle des moments magnétiques de deux atomes proches voisins (180° à 4,2 K) varie avec la température pour atteindre 169° autour de T_N , Q vaut alors $0,47 (2\pi/a_0) [110] \text{ \AA}^{-1}$. Une telle propriété a également été observée pour SrFeO_3 qui contient également le fer +IV et dont le vecteur de propagation est constant jusqu'à 60 K ($\approx T_N/2$), puis passe de la valeur $Q = 0,130 (2\pi/a_0) [111] \text{ \AA}^{-1}$ à $Q = 0,118 (2\pi/a_0) [111] \text{ \AA}^{-1}$ (8, 9).

Conclusions

L'étude par diffraction neutronique a permis d'attribuer sans ambiguïté au fer tétravalent la configuration à spin fort ($t_{2g}^3 e_g^1$). Une structure hélimagnétique a pu être mise en évidence pour $T > T_{N/2}$ alors qu'un modèle colinéaire semble exister pour $T < T_{N/2}$. D'autre part l'existence de défauts d'ordre fer-lithium dans l'empilement des plans perovskite déjà décelés lors de l'étude par résonance Mössbauer a également été confirmée. Le calcul des positions atomiques dans le groupe d'espace $P422$ permet d'atteindre les distances Fe-O axiales ($d = 2,25 \text{ \AA}$) et équatoriales ($d = 1,78 \text{ \AA}$).

Ayant d'une part évalué ainsi le rapport d'élongation ($\theta = (\text{Fe-O})_{\text{ax.}}/(\text{Fe-O})_{\text{éq.}} \approx 1,26$) de l'octaèdre FeO_6 et connaissant d'autre part \overline{Dq}/B pour le fer +IV qui est voisin de 4,2, nous pouvons tester la validité du modèle proposé à la Fig. 1 (stabilité

de $^5A_{1g}$ selon θ et \overline{Dq}/B). Le point de coordonnées $\theta \approx 1,26$ et $\overline{Dq}/B \approx 4,2$ se situe bien dans le domaine d'existence de $^5A_{1g}$ (spin fort) (2).

Les propriétés physiques de $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_4$ (structurales, magnétiques, résonance Mössbauer, diffraction neutronique) confirment la configuration à spin fort du fer +IV, conformément au modèle simple précédent utilisant la théorie du champ cristallin et la distorsion du site octaédrique.

Remerciements

Les auteurs remercient O. Knop de l'Université Dalhousie (Halifax, Canada) et M. Saux pour les discussions fructueuses concernant l'ordre cationique.

References

1. G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, N. CHEVREAU, J. F. COLOMBET, M. THOMAS, F. MENIL, ET P. HAGENMULLER, *J. Less-Common Met.* **76**, 279 (1980).
2. G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, N. CHEVREAU, M. THOMAS, F. MENIL, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **16**, 689 (1981).
3. M. THOMAS, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Solid State Commun.* **39**, 751 (1981).
4. Y. P. OUDALOV, A. DAUDI, J. C. JOUBERT, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3408 (1970).
5. A. DAUDI ET G. LE FLEM, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1103 (1970).
6. G. OLLIVIER, Thèse de Doctorat ès Sciences, Grenoble (1973).
7. R. E. WATSON ET A. J. FREEMAN, *Acta Crystallogr.* **14**, 27 (1961).
8. H. ODA, Y. YAMAGUCHI, H. TAKEI, AND H. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan* **42**, 101 (1977).
9. H. ODA, Y. YAMAGUCHI, H. TAKEI, AND H. WATANABE, *J. Phys. Soc. Japan* **38**, C1-211 (1977).