

Le trirutile ordonné LiFe_2F_6 : Croissance cristalline et étude structurale

J. L. FOURQUET, E. LE SAMEDI, ET Y. CALAGE

*Laboratoire des Fluorures, UA CNRS 449, Faculté des Sciences,
Route de Laval, 72017 Le Mans Cedex, France*

Received March 31, 1988; in revised form June 13, 1988

Because of the availability of single crystals, grown by hydrothermal synthesis in HF solution, the crystal structure of the trirutile LiFe_2F_6 has been solved by X-ray diffraction. Unambiguously the space group is $P4_2nm$ ($a = 4.679(1) \text{ \AA}$, $c = 9.324(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$, $R = 0.0208$, and $R_w = 0.0206$ for 584 independent reflections). The cationic arrangement is characterized by a strict ordering along the c axis which is well confirmed by a reinvestigation of the Mössbauer study. © 1988 Academic Press, Inc.

1. Introduction

Les phases trirutiles $\text{LiMM}'X_6$ ($X = \text{O}, \text{F}$) ont souvent été décrites comme correspondant à l'établissement d'un ordre cationique dans le groupe d'espace du rutile $P4_2/mnm$. Cette mise en ordre s'effectue dans les chaînes d'octaèdres qui se déploient le long de l'axe c selon la séquence $\text{Li}X_6 - (M, M')X_6 - (M, M')X_6 - \text{Li}X_6 \dots$ avec Li sur les sites 2a et les cations M et M' statistiquement désordonnés sur les sites 4e. Dans le cas où M et M' sont des métaux de transition et X les ions fluor, deux seules structures cristallines ont été déterminées à partir de données de diffraction X sur monocristal: il s'agit de $\text{Li}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}(\text{Zn}_{1.25}\text{Cr}_{0.75})\text{F}_6$ (1) et LiV_2F_6 (2). Le groupe spatial retenu demeure $P4_2/mnm$ avec l'ordre envisagé plus haut. Cependant, en ce qui concerne LiFe_2F_6 , la discussion de la structure magnétique (3) et l'analyse par spectroscopie Mössbauer (4) suggéraient à leurs auteurs que les cations fer étaient en fait ordonnés, le groupe spatial $P4_2nm$ étant

alors envisagé sans qu'il leur ait été possible de le vérifier par les méthodes de diffraction sur poudre. Devant cette incertitude, nous avons procédé à la synthèse de monocristaux dont l'étude était susceptible de permettre la résolution de la structure.

2. Préparation

Des cristaux de la phase LiFe_2F_6 ont été obtenus par synthèse hydrothermale en milieu fluorhydrique (5). Le tableau I résume les conditions opératoires.

Dans ces conditions, on observe la croissance de nombreux petits cristaux prismatiques brun foncé de la phase trirutile (dimensions maximales $0,5 \times 0,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$), accompagnés de quelques cristaux de Li_3FeF_6 .

3. Détermination de la structure

Le spectre de diffraction X est très rapidement indexé dans une maille quadratique de paramètres $a = 4,679(1) \text{ \AA}$ et $c =$

9,324(2) Å qui correspondent à ceux publiés antérieurement (6). Un petit cristal bordé par les faces $\pm(012)$, $\pm(512)$, $\pm(148)$, et $\pm(212)$, a été choisi pour l'enregistrement des intensités diffractées. Le tableau II rassemble les conditions d'enregistrement sur un diffractomètre automatique à quatre cercles (Siemens AED2).

Tous les calculs nécessaires à l'affinement de la structure ont été réalisés à l'aide de la chaîne de programmes SHELX76 (7). Les facteurs de diffusion atomique sont ceux des espèces ionisées Li^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} et F^- , publiés dans les "Tables internationales de cristallographie" (8). Le premier modèle envisagé a été celui décrit pour LiV_2F_6 (2) dans le groupe centrosymétrique $P4_2/mnm$; le lithium a été placé en 2a (0,0,0), les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} étant statistiquement répartis sur les sites 4e (0,0,z), les ions fluor occupant les positions 4f (x,x,0), et 8j (x,x,z). Dans ces conditions et dans l'approximation d'une agitation thermique anisotrope pour tous les atomes, les facteurs classiques de véracité prennent les valeurs $R = 0,0497$ et $R_w = 0,0522$ (584 réflexions, 19 paramètres affinés). Les calculs ont ensuite été poursuivis dans le groupe $P4n2$ non centrosymétrique. Dans ce groupe, la seule répartition possible impose de la même manière une situation désordonnée pour les ions fer localisés sur les sites 4h (0,1/2,z), les ions lithium étant alors placés en 2c (0,1/2,1/4) et les fluors répartis sur les sites 8i (x,y,z) et 4g (x,1/2 + x,1/4). Dans ces conditions et dans l'hypothèse de l'agitation thermique anisotrope pour tous

TABLEAU II
CONDITIONS D'ENREGISTREMENT

LiFe_2F_6 : Masse molaire: 232,62 g
Groupes d'espace possibles: $P4_2/mnm$, $\overline{P4n2}$, $P4_2nm$ (seule condition d'existence relevée: $0kl$, $k + l = 2n$)
$a = 4,679(1)$ Å, $c = 9,324(2)$ Å, $V = 204,13$ Å ³ , $Z = 2$, $\rho_{\text{calc}} = 3,78$ g · cm ⁻³
$\mu(\text{MoK}\alpha) = 71,54$ cm ⁻¹
Radiation: $\lambda\text{MoK}\alpha = 0,71069$ Å (monochromateur graphite)
$T = 20^\circ\text{C}$
Mode d'exploration: $\omega/2\theta$
Zone angulaire ($^\circ$): $2,0 < 2\theta < 100,0$
Partie de l'espace réciproque explorée: $-10 < h < 10$, $-10 < k < 10$, $0 < l < 20$
Nombre total de réflexions mesurées: 4857
Nombre de réflexions indépendantes après moyenne: 614 ($R_{\text{int}} = 0,023$)
Facteurs de transmission maximum et minimum: 0,6779; 0,5387
Nombre de réflexions indépendantes telles que $\sigma(I)/I < 0,333$ et utilisées pour l'affinement: 584

les atomes, les valeurs des facteurs R et R_w se fixent respectivement à 0,0445 et 0,0482 (584 réflexions, 24 paramètres affinés).

Enfin, les calculs ont été effectués dans le groupe non centrosymétrique $P4_2nm$; dans ce cas, il devient possible d'ordonner strictement les cations métalliques sur trois sites 2a (0,0,z), les ions fluor occupant alors trois sites 4c (x,x,z). Il en résulte une séquence d'enchaînement unique comme l'a montré récemment Courbion (9) dans le cas de LiMnVF_6 également ordonné. Les valeurs des facteurs R et R_w deviennent alors 0,0208 et 0,0206, respectivement (584 réflexions, 31 paramètres affinés). Le tableau III rassemble les valeurs optimales des paramètres affinables.¹

Nous proposons donc l'ordre cationique $\text{Li}-\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}-\text{Li}$. . . car il correspond d'une part aux plus faibles valeurs des facteurs R et R_w , et d'autre part à des dis-

¹ La lista des valeurs F_0 et F_c peut être obtenue sur demande auprès de J. L. Fourquet.

TABLEAU I

CONDITIONS OPÉRATOIRES DE PRÉPARATION DES
CRISTAUX DE LiFe_2F_6

Volume du tube de platine: 3,7 cm ³	Taux de remplissage: 0,5
Volume de HF (40%): 1,4 cm ³	(LiFe_2F_6): 5 M/l
Vitesse de chauffe: 30 $^\circ$ /hr	Température finale: 650 $^\circ$ C (T_f)
Palier à T_f : 12 hr	Vitesse de refroidissement: 20 $^\circ$ /hr
P initiale: 950 bar	P à T_f : 2500 bar

TABLEAU III
VALEURS OPTIMALES DES PARAMÈTRES AFFINABLES $\times 10^4$ AVEC LEURS ÉCARTS-TYPES

Atome	Position	x	y	z	u_{11}^a	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}	B_{eq} (\AA^2)
Li	2a	0	0	6664(35)	165(14)	165(14)	107(21)	0	0	153(23)	1,15
Fe ²⁺	2a	0	0	3339(1)	79(3)	79(3)	77(5)	0	0	-22(1)	0,62
Fe ³⁺	2a	0	0	0	77(3)	77(3)	70(4)	0	0	-2(1)	0,59
F1	4c	6938(2)	6938(2)	6568(4)	122(2)	122(2)	81(11)	2(3)	2(3)	-45(3)	0,86
F2	4c	2914(2)	2914(2)	26(6)	128(3)	128(3)	121(4)	-17(5)	-17(5)	-55(4)	0,99
F3	4c	3053(3)	3053(3)	3440(5)	148(4)	148(4)	124(12)	-18(3)	-18(3)	-52(5)	1,10

^a Le facteur de température anisotrope est de la forme $T = \exp[-2\pi^2(h^2a^{*2}u_{11} + k^2b^{*2}u_{22} + l^2c^{*2}u_{33} + 2klb^*c^*u_{23} + 2hla^*c^*u_{13} + 2hka^*b^*u_{12})]$.

tances interatomiques (tableau IV) en bon accord avec la somme des rayons ioniques (10): 2,05 Å pour Li-F, 2,06 Å pour Fe²⁺-F et 1,93 Å pour Fe³⁺-F. Ce sont les mêmes critères qui ont permis de confirmer l'ordre cationique dans LiMnVF₆.

Chaque cation se trouve au centre d'octaèdres assez réguliers. La figure 1 représente la vue en perspective de la structure.

4. Étude par spectrométrie Mössbauer

L'étude Mössbauer de LiFe₂F₆ obtenu sous forme de poudre, réalisée par Greenwood *et al.* (4) avait suggéré un ordre cationique dans ce composé; l'étude par diffraction neutronique (3) avait conclu à un

comportement antiferromagnétique sans pouvoir confirmer cet ordre.

Nous avons entrepris une étude semblable sur un échantillon de nos cristaux (15 mg cm⁻²), non broyés et mélangés à du MgO. Nous avons utilisé une source ⁵⁷Co diffusée dans une matrice de rhodium et mue par un signal de vitesse triangulaire. Les spectres obtenus ont été affinés par une méthode de moindres carrés (12).

TABLEAU IV
DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) ET ANGLES CARACTÉRISTIQUES (°)

Li-F1	: 2,028(20)	
Li-F2	: 2,058(24)	76,7 < F-Li-F < 100,0
Li-F3	: 2,098(26)	
⟨Li-F⟩	: 2,062	
Fe ²⁺ -F1	: 2,091(3)	
Fe ²⁺ -F2	: 2,093(4)	74,8 < F-Fe ²⁺ -F < 100,9
Fe ²⁺ -F3	: 2,022(1)	
⟨Fe ²⁺ -F⟩	: 2,068	
Fe ³⁺ -F1	: 1,945(3)	
Fe ³⁺ -F2	: 1,929(1)	82,1 < F-Fe ³⁺ -F < 97,2
Fe ³⁺ -F3	: 1,943(4)	
⟨Fe ³⁺ -F⟩	: 1,939	

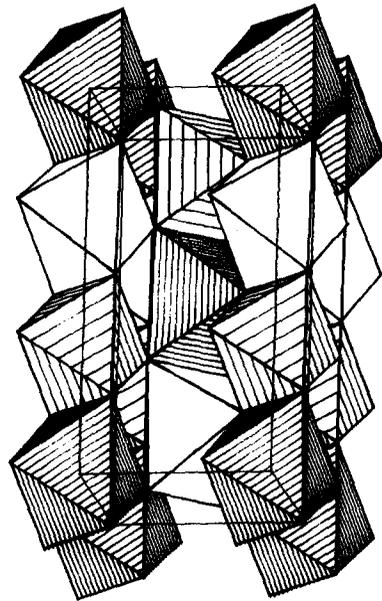


FIG. 1. Vue en perspective de la structure de LiFe₂F₆. Les octaèdres non hachurés sont centrés par Li⁺, les plus hachurés par Fe³⁺.

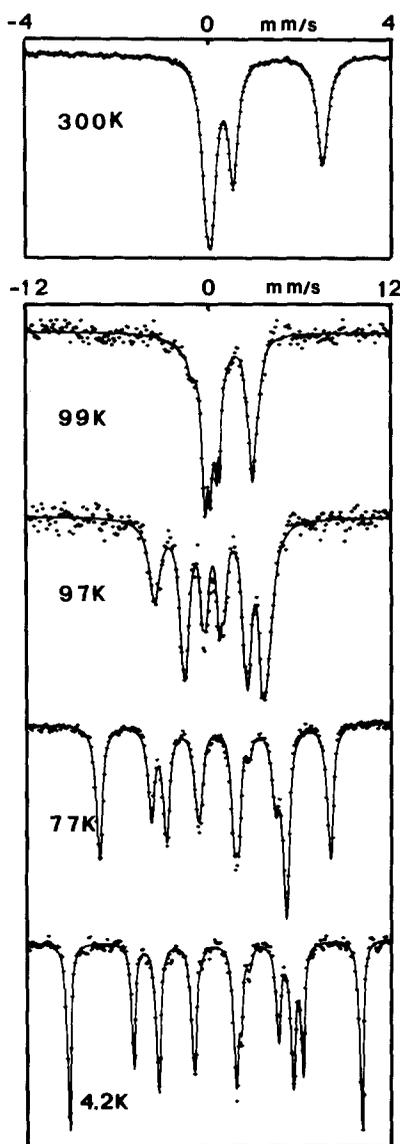


FIG. 2. Spectres Mössbauer de LiFe_2F_6 .

Nos résultats présentent quelques différences avec ceux des auteurs précédents.

Les spectres obtenus à différentes températures sont représentés sur la figure 2. Dans le tableau V, les paramètres affinés à 300, 77 et 4,2 K sont comparés à ceux indiqués par Greenwood. Les deux études ont conduit à des paramètres très voisins sauf en ce qui concerne les champs hyperfins à

77 K. On note une différence de 18 et 6 kOe respectivement pour Fe^{3+} et Fe^{2+} . De même, la température d'ordre magnétique que nous avons obtenue d'une manière précise par la méthode de scan thermique, s'avère différente : $T_N = 98 \pm 1$ K au lieu de 102 K.

On peut également remarquer l'extrême finesse des raies à toute température qui confirme bien l'ordre cationique déjà observé sur poudre. La proportion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, que nous avons obtenue par affinement, est ici rigoureusement de 1/1.

La différence des résultats observée entre les deux études implique que le comportement magnétique n'est pas tout à fait identique dans les deux échantillons. Les auteurs précédents (4) avaient déjà mis en évidence l'effet important de l'ordre cationique, et donc de l'environnement, sur le champ hyperfin dans les phases dérivées de FeF_2 . Nous pensons qu'un léger écart de composition est susceptible de justifier cette différence.

Nous avons d'autre part entrepris un calcul de gradient de champ électrique au site du Fe^{3+} dans l'approximation du modèle à charges ponctuelles et en considérant les contributions monopolaire et dipolaire selon la méthode amplement décrite dans un récent travail (13). La valeur de la polarisabilité anionique de l'ion F^- , $\alpha_c = 1,17 \text{ \AA}^3$, utilisée pour ce calcul est obtenue par la relation de Shanker *et al.* (14) : $\alpha_c/\alpha_f = (r_c/r_f)^3$ avec $\alpha_f = 1,38 \text{ \AA}^3$ (15) et $r_f = 1,36 \text{ \AA}$ (16). Le rayon ionique du fluor dans le cristal, r_c , est calculé en prenant la valeur moyenne de $d(\text{Fe}^{3+}-\text{F}) = 1,939 \text{ \AA}$ du tableau IV et le rayon $r(\text{Fe}^{3+}) = 0,65 \text{ \AA}$ (10).

Les charges ponctuelles et les dipôles induits correspondant à chaque type d'ion ont été placés dans l'hypothèse de l'ordre parfait sur les positions données dans le tableau III. Les résultats obtenus apparaissent dans le tableau VI. On constate que la composante principale du gradient de champ électrique sur le site du Fe^{3+} se

TABLEAU V
 PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE LiFe_2F_6

T (K)	Fe^{2+}						Fe^{3+}				
	δ^a (mm/sec)	Γ (mm/sec)	$\Delta E_Q/2\varepsilon^b$ (mm/sec)	H_f (kOe)	η^d	θ (deg)	δ^a (mm/sec)	Γ (mm/sec)	$\Delta E_Q/2\varepsilon^b$ (mm/sec)	H_f (kOe)	R^c
300	1,36 (1,35) ^e	0,28 (0,29)	2,53 (2,53)	—	—	—	0,45 (0,46)	0,24 (0,26)	0,44 (0,45)	—	1,04
77	1,50 (1,50)	0,34 (0,40)	3,02 (3,10)	194 (200)	0,37 (0,40)	90 (90)	0,57 (0,57)	0,32 (0,38)	-0,207	453 (435)	1,00
4,2	1,48 (1,53)	0,37 (0,40)	3,07 (3,10)	236 (240)	0,40 (0,40)	90 (90)	0,56 (0,60)	0,31 (0,28)	-0,193	592 (595)	1,00

^a δ , Déplacement isomérique relatif au fer métallique (300 K).

^b ΔE_Q ou 2ε , éclatement quadripolaire ou écart quadripolaire des raies Zeeman.

^c R , proportion $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

^d η , Paramètre d'asymétrie.

^e Les valeurs données entre parenthèses sont celles de Greenwood *et al.* (4).

trouve dans le plan (a,b) avec $\phi(a,0Z) = 45^\circ$, comme c'est le cas pour Fe^{2+} dans FeF_2 . Le désordre des charges cationiques aurait donné un résultat différent. Il est plus important de remarquer l'excellent accord entre la valeur calculée en mm sec^{-1} du gradient de champ électrique (+0,435) et la valeur absolue expérimentale mesurée à 300 K (0,44).

Cette valeur calculée est d'autre part positive et ce résultat permet de confirmer sans ambiguïté la valeur de l'angle θ entre q_{zz} et la direction d'aimantation. En effet, à partir des valeurs de ΔE_Q et 2ε , prises de

part et d'autre de T_N , on obtient $4\varepsilon/\Delta E_Q = 3 \cos^2\theta - 1 \approx 1$. Comme 2ε est négatif, et que ΔE_Q est positif, $\theta = 90^\circ$. Ce résultat confirme bien une orientation du champ hyperfin à 90° du plan (a,b) (3).

5. Discussion

L'ordre cationique strict observé dans les trirutiles fluorés LiMnVF_6 et LiFe_2F_6 est probablement une caractéristique générale des phases $\text{LiMM}'\text{F}_6$. La diffraction des rayons X sur monocristal demeure un outil de choix pour le révéler même dans un cas

 TABLEAU VI
 GRADIENT DE CHAMP ÉLECTRIQUE AU SITE Fe^{3+}

q_{zz} (mono) (Å^{-3})	q_{zz}^a (dip) (Å^{-3})	q_{zz} total (Å^{-3})	Angles ^b polaires	η^c	ΔE_Q^d calc. (mm sec^{-1})	$ \Delta E_Q $ exp. (mm sec^{-1})
+0,049	+0,088	+0,137	$\theta = 90^\circ$ $\phi = 45^\circ$	0,24	+0,435	0,440

^a Contribution dipolaire calculée en prenant $\alpha(F^-) = 1,17 \text{ Å}^3$.

^b θ et ϕ par rapport respectivement à \mathbf{c} et \mathbf{a} .

^c Paramètre d'asymétrie: $\eta = (q_{xx} - q_{yy})/q_{zz}$.

^d $\Delta E_Q = (e^2 q_{zz} Q/2)(1 + \eta^2/3)^{1/2}(1 - \gamma_\infty)$ avec $Q = 0,2$ barn et $(1 - \gamma_\infty) = \pm 10,14$ (13).

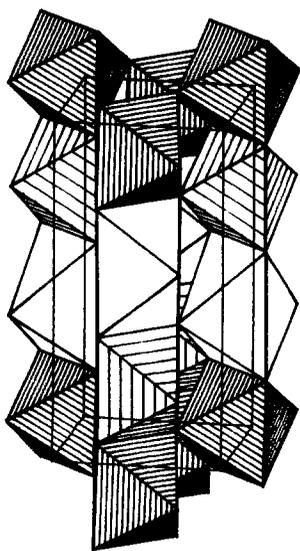


FIG. 3. Vue en perspective de la structure de $\alpha\text{-LiNbWO}_6$. Les octaèdres non hachurés sont centrés par Li, les plus hachurés par Nb.

apparemment défavorable comme celui de LiFe_2F_6 . Les paramètres affinés obtenus permettent un calcul précis du gradient de champ électrique sur le site Fe^{3+} qui est en parfait accord avec le résultat de l'étude Mössbauer.

L'arrangement observé ici ne correspond cependant pas à la seule possibilité de mise en ordre des cations dans une maille trirutile. Nous avons en effet déterminé récemment la structure cristalline du trirutile $\alpha\text{-LiNbWO}_6$ (11) dans laquelle les cations sont toujours ordonnés suivant l'axe c mais cette fois ci dans le groupe d'espace $P4_2/m$, sous-groupe de $P4_2/mnm$ et non centrosymétrique. La mise en ordre est telle que les cations tungstène, les plus chargés, s'écartent au maximum les uns des autres comme le montre la figure 3. Là encore les distances moyennes cation-oxygène sont en très bon accord avec la somme des rayons ioniques.

Un arrangement ordonné des cations dans les trirutiles $\text{LiMM}'X_6$ ($X = \text{O}, \text{F}$) est donc beaucoup plus fréquent que décrit précédemment et peut être attribué aux différences de charge et de taille des cations considérés.

6. Remerciements

La version finale de cet article doit beaucoup aux fructueuses discussions que nous avons eues avec les Drs. Courbion et Le Bail.

Références

1. W. VIEBAHN ET P. EPPLE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **427**, 45 (1976).
2. R. M. METZGER, N. E. HEIMER, C. S. KUO, R. F. WILLIAMSON, ET W. J. BOO, *J. Inorg. Chem.* **22**, 1060 (1983).
3. M. WINTENBERGER, M. A. TRESSAUD, ET F. MÉNIL, *Solid State Commun.* **10**, 739 (1972).
4. N. M. GREENWOOD, A. T. HOWE, AND F. MÉNIL, *J. Chem. Soc. A*, 2218 (1971).
5. F. PLET, J. L. FOURQUET, G. COURBION, M. LEBLANC, ET R. DE PAPE, *J. Cryst. Growth* **47**, 699 (1979).
6. J. PORTIER, A. TRESSAUD, R. DE PAPE, ET P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **267**, 1711 (1968).
7. G. M. SHELDRICK, "SHELX76: Program for Crystal Structure Determination," University of Cambridge (1976).
8. J. A. IBERS AND W. C. HAMILTON, Eds., "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
9. J. G. COURBION, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, à paraître.
10. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
11. J. L. FOURQUET, A. LE BAIL, ET P. A. GILLET, *Mater. Res. Bull.*, à paraître.
12. J. TEILLET ET F. VARRET, MOSFIT, unpublished program.
13. M. TAMINE ET Y. CALAGE, *J. Phys. Chem. Solids* **48**, 1235 (1987).
14. J. SHANKER, N. KUMAR, ET M. P. VERMA, *Ind. J. Pure Appl. Phys.* **11**, 644 (1973).
15. H. J. COOKER, *J. Phys. Chem.* **80**, 2078 (1976).
16. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," p. 514, Cornell Univ. Press, New York (1960).