

T0218
A366 120 C

Thèse présentée
à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble,
pour l'obtention du grade de Docteur de Troisième Cycle,

par
TRAN QUI DUC

SYNTHÈSE DES COMPOSÉS $AlMg_6O_8$ ($A = Mn^{3+}, Rh^{3+}, Cr^{3+}$)
ET PHÉNOMÈNES ORDRE-DESORDRE DANS LE COMPOSÉ $MnLiMg_6O_8$.

Soutenue le 21 Décembre 1964 devant la commission d'examen :

MM.	L. NEEL	Président
	E.F. BERTAUT	Examineurs
	P. DUCROS	

Table des Matières

INTRODUCTION :

Structures lacunaires
Structures lacunaires de type NaCl
Réaction d'échange
Réaction d'échange inverse.

Chapitre I : ETUDE DU COMPOSE $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$

Préparation chimique
Raffinement de Structure
Transformation Ordre-Désordre
Diffraction Electronique.

Chapitre II : ETUDE DE LA SOLUTION $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$

Composés isotypes de $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$
Structure de MgO
Structure de LiCrO_2
Variation des paramètres en fonction de x
Détermination de x.

Chapitre III : CALCUL DE L'ENERGIE DE STABILISATION W_{st}

Introduction : Energie électrostatique dans un cristal
Application aux cristaux $\text{Mn Mg}_6\text{O}_8$ et $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$
Energie de stabilisation W_{st}
Variation de l'énergie de stabilisation en fonction de x

CONCLUSION

Introduction : STRUCTURES LACUNAIRES

L'étude des structures lacunaires a permis de comprendre les propriétés de certains composés qu'on ne pouvait expliquer par la théorie classique.

C'est le cas de γ - Al_2O_3 , NaWO_3 , Fe_{1-x}S ce dernier appelé pyrrhotine ne possède pas la composition exacte indiquée par la formule chimique FeS , il contient toujours un excès de soufre. Laves (1930), Hägg et Suckdorff (1933) ont montré que les atomes de soufre de grandes dimensions forment un réseau compact, mais le réseau formé par les ions de Fe est incomplet.

En 1952 E.F. Bertaut a montré que dans la pyrrhotine Fe_7S_8 la répartition des lacunes est ordonnée.

Des travaux récents⁽¹⁾ ont montré dans les composés non stoechiométriques :



et dans toute une série de composés intermédiaires Cr_nSe ($n < 1$), que les lacunes cationiques sont ordonnées.

Signalons aussi que dans la série⁽²⁾ :



où les liaisons interatomiques sont

pour Cr - S ionique
pour Cr - Cr métallique

L'existence de l'ordre des lacunes est encore établi.

On peut donc prédire, d'après le calcul de l'énergie de stabilisation d'un réseau lacunaire, ⁽³⁾ même dans une structure non stoechiométrique et partiellement ionique, un ordre des lacunes dans les sites cristallographiques.

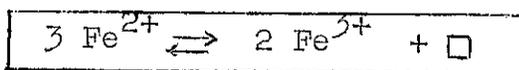
Enfin, il faut citer aussi le cas de FeO où l'on trouve souvent un excès d'oxygène par rapport à la composition théorique, ainsi les lacunes de Fe²⁺ dans les composés ⁽⁴⁾

Fe_{0,914} O , Fe_{0,884} O
sont ordonnées.

Toutefois BENARD (1947) a étudié le domaine de stabilité de la phase FeO, BERTAUT ⁽⁴⁾ le composé FeS ils ont pu montrer qu'on pouvait obtenir du protoxyde de Fe et le sulfure de Fe présentant la composition stoechiométrique indiquée par les formules : FeO , FeS. Pour expliquer le défaut des cations généralement observé on admet qu'il y a formation de lacunes dans le réseau des ions Fe.

Chaque lacune correspond au passage de trois ions Fe²⁺ à l'état de deux ions Fe³⁺.

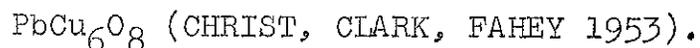
On peut schématiser cette réaction d'échange de la façon suivante :



STRUCTURE LACUNAIRE de TYPE NaCl

J.S. KASPER et J.S. PRENER ⁽⁵⁾ ont étudié le système d'oxyde de magnésium - oxyde de manganèse (Mn⁴⁺).

Dans la région riche en magnésium , ils ont isolé le composé MnMg_6O_8 de type NaCl ordonné, isotype du composé naturel :



Sa maille cubique a pour paramètre :

$$a = 8,381 \pm 0,002 \text{ \AA}$$

et son groupe d'espace est $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, avec la répartition suivante.

Il y a 4 MnMg_6O_8 dans la maille cubique translation c.f.c. :

$$(0,0,0 ; 0,1/2,1/2 ; 1/2,0,1/2 ; 1/2,1/2,0) +$$

4 Mn à la position (a) :

$$(0, 0, 0)$$

24 Mg à la position (d) :

$$0,1/4,1/4 ; 1/4,0,1/4 ; 1/4,1/4,0 ; \\ 0,1/4,3/4 ; 3/4,0,1/4 ; 1/4,3/4,0 ;$$

8 O_I à la position (c) :

$$1/4,1/4,1/4 ; 3/4,3/4,3/4 ;$$

24 O_{II} à la position (e)

$$x 0 0 ; 0 x 0 ; 0 0 x \\ \bar{x} 0 0 ; 0 \bar{x} 0 ; 0 0 \bar{x}$$

4 lacunes à la position (b)

$$(1/2, 1/2, 1/2).$$

Certains oxygènes sont légèrement déplacés par rapport aux positions correspondant à l'arrangement compact de type A B C...

$$x = 0,250$$

correspond à
l'arrangement compact
parfait

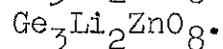
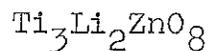
$$x = 0,230$$

position réelle trouvée
par KASPER et PRENER .

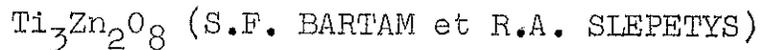
L'étude des intensités diffractées par les rayons X, a montré que les ions métalliques et les lacunes sont ordonnés dans les sites octaédriques formés par les ions oxygène .

REACTION D'ECHANGE

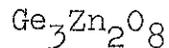
J.C. JOUBERT et A.DURIF (1963) ont remarqué une analogie de comportement entre le titane et le germanium des deux spinelles :



D'autre part l'existence du spinelle lacunaire :



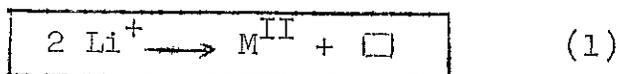
conduit à penser que le germanate de zinc lacunaire :



est possible.

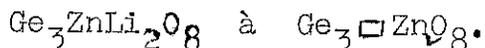
En effet le passage de :

$Ti_3ZnLi_2O_8$ à $Ti_3Zn_2\Box O_8$
correspond à la réaction d'échange de type :

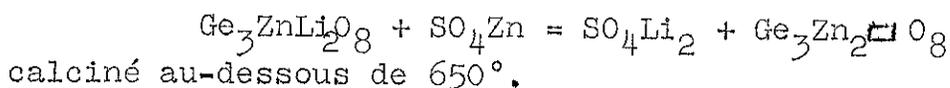


où M^{II} est un métal bivalent ; $M^{II} = Zn^{2+}$ dans le cas présent.

Donc par analogie de comportement entre le Ti et Ge la réaction d'échange⁽⁶⁾ permettrait de passer de

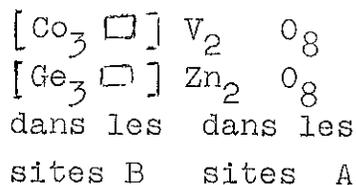


Pratiquement la réaction d'échange est réalisée de la manière suivante :



Le même procédé permet de préparer le composé $V_2Co_3\Box O_8$, spinelle lacunaire à la température $T < 460^\circ$. Au-dessus de 460° la phase cubique s'est transformée en phase orthorhombique.

Ainsi la réaction d'échange à l'état solide permet de préparer des spinelles cations-lacunes ordonnés



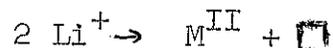
REMARQUES :

- il est impossible de préparer $V_2Co_3\Box O_8$ par voie directe
- La réaction d'échange conserve la charpente cristalline du produit de départ, ainsi les vanadates et germanates préparés par ce procédé sont encore de type spinelle et

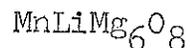
comportent des lacunes ordonnées sur les sites B.

REACTION D'ECHANGE INVERSE

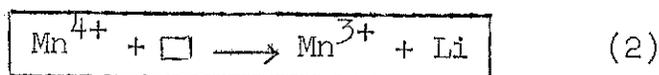
Si la réaction d'échange schématisée par :



conduit à la préparation des produits lacunaires, on peut penser qu'inversement il est possible de remplacer une lacune par Li^+ , ce qui conduit à prévoir un composé hypothétique

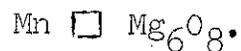


qui correspondrait à l'échange inverse de type :



Cette réaction est possible et le composé $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ est effectivement préparé par ce procédé.

On verra, dans les chapitres suivants, l'étude de sa structure qui montrera son isomorphisme avec le composé



I. PREPARATION CHIMIQUE

On part d'un mélange intime de :

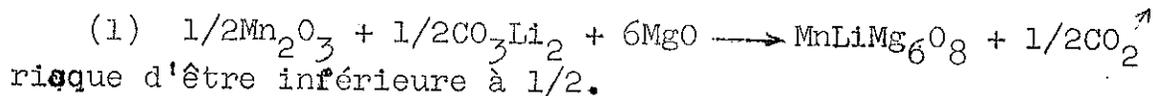
- oxyde de manganèse Mn_2O_3
- oxyde de magnésium MgO
- carbonate de lithium CO_3Li_2

dans les proportions stœchiométriques respectives,
1/2, 6, 1/2.

Ce mélange est porté à la température de 1.100° pendant cinq jours ; le produit ainsi obtenu est soumis à une trempe rapide à partir de sa température de préparation (1000°). On note qu'il a une couleur gris marron.

Remarque :

Le carbonate de lithium est instable au-dessus de $600^\circ C$, et la proportion de CO_3Li_2 qui entre dans la réaction :



Pratiquement la proportion de carbonate de lithium utilisé dans la réaction (1) est supérieure à 1/2, et l'excès de CO_3Li_2 qui accompagne éventuellement $MnLiMg_6O_8$ sera éliminé soit

- par lavage de celui-ci ($MnLiMg_6O_8$) avec de l'eau
- soit par chauffage prolongé à 1.100° .

II. ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

a) Produit à haute température

Le composé $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ purifié (débarrassé de CO_3Li_2) est trempé depuis 1.100° .

L'indexation d'un diagramme D.S. de cet oxyde mixte ($\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$) montre qu'il appartient au système cubique à faces centrées.

En effet, les indices hkl des réflexions sont soit tous pairs, soit tous impairs.

Le paramètre de la maille cubique :

$$a_0 = 4,206 \text{ \AA}$$

(mesure faite sur un cliché de poudre pris avec une chambre de 360 mm de circonférence Philips avec la radiation $\text{Cu K}\alpha$).

Donc, à haute température, le composé $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ a la structure de type NaCl.

b) Après refroidissement

(1) Traitement thermique

Le composé $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ est ensuite recuit de 1.100° à 500° pendant cinq jours. Ce refroidissement lent et graduel change la couleur du corps traité. Le $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ (gris marron à 1.100°) devient orange vif.

(2) Etude aux Rayons X

Sur le diagramme D. S. du produit ainsi traité on remarque :

- l'apparition de nouvelles raies, dites de surstructure
- que les raies fondamentales (type NaCl avec l'arête de la maille cubique $a = 4,206 \text{ \AA}$) ne sont pas modifiées par ce traitement thermique.
- Les raies fondamentales et les raies de surstructure s'indexent encore dans le système cubique à faces centrées

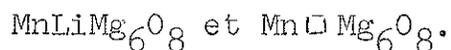
(hkl de même parité) mais avec une maille cubique d'arête :

$$a = 8,372 \text{ \AA}$$

soit presque le double de a_0 .

$$a_0 = 4,206 \text{ \AA}.$$

c) Isomorphisme entre les composés



La comparaison des intensités observées des raies de diffraction de $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ et $\text{Mn}\square\text{Mg}_6\text{O}_8$ montre qu'il y a une similitude, au point de vue intensité, entre les différentes réflexions.

Les intensités observées de $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ s'obtiennent par pesée de l'aire des raies enregistrées sur papier (diffractomètre Philips) (radiation Cu K α).

Les intensités observées de $\text{Mn}\square\text{Mg}_6\text{O}_8$ ont été relevées dans l'article de Kasper et Prener (1954), la radiation Cu K α est aussi utilisée.

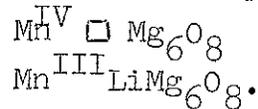
Comparaison des Intensités observées

de $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ et $\text{Mn}\square\text{Mg}_6\text{O}_8$

h k l	I obs. de $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$	I obs. de $\text{Mn}\square\text{Mg}_6\text{O}_8$
1 1 1	100	142
2 0 0	2	0
2 2 0	2	0
3 1 1	39	34
2 2 2	31	26
4 0 0	256	236
3 3 1	10	10
4 2 0	0	0
4 2 2	0	0
3 3 3 } 5 1 1 }	12	21 } - }
4 4 0	138	124
5 3 1	14	17
6 0 0	0	0
6 2 0	0	0
5 3 3	4	3
6 2 2	0	0
4 4 4	38	38
7 1 1 } 5 5 1 }	4	8 } - }

III. RAFFINEMENT DE STRUCTURE

L'étude comparative des intensités des réflexions a permis d'établir l'isomorphisme entre :



On a donc la répartition atomique suivante :

groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m	
4 Mn ^{III}	en 0 0 0 + translation c.f.c.
24 Mg ^{II}	en 0 1/4 1/4 ; 1/4 0 1/4 ; 1/4 1/4 0 0 1/4 3/4 ; 3/4 0 1/4 ; 1/4 3/4 0 + c.f.c.
8 O _I	en 1/4 1/4 1/4 ; 3/4 3/4 3/4
24 O _{II}	en x 0 0 ; 0 x 0 ; 0 0 x \bar{x} 0 0 ; 0 \bar{x} 0 ; 0 0 \bar{x} + c.f.c.
4 Li	en 1/2 1/2 1/2.

a) Détermination de x

Le facteur de structure F(hkl) est de la forme

$$F(hkl) = F_{\text{Mn}^{\text{III}}}(hkl) + F_{\text{Mg}^{\text{II}}}(hkl) + F_{\text{Li}}(hkl) + F_{\text{O}_I}(hkl) + F_{\text{O}_{\text{II}}}(hkl)$$

où $F_{\text{Mn}^{\text{III}}}$, $F_{\text{Mg}^{\text{II}}}$, F_{Li} , F_{O_I} , $F_{\text{O}_{\text{II}}}$ sont les facteurs de structure élémentaires respectifs des ions Mn^{III}, Mg^{II}, Li, O_I, O_{II}.

Les positions atomiques des ions Mn^{III}, Mg^{II}, Li, O_I sont sans paramètre.

Seul les positions de O_{II} dépendent d'un paramètre x.

L'intensité $\sim |F(hkl)|^2$ est fonction de x.

On adoptera la valeur de x qui donne le meilleur accord entre les intensités observées et les intensités calculées.

b) Intensités observées

L'échantillon de poudre, sous forme de plaquette (dimension 25 x 15 x 1 mm) est appliqué sur le porte échantillon en aluminium. Le tout est monté sur le goniomètre du diffractomètre Philips

- vitesse de rotation de l'angle 2θ est de $1/4^\circ$ par seconde
- la radiation Cu K α a été utilisée
- les intensités relatives sont obtenues par pesée de l'aire de chaque raie reproduite sur papier calque.

c) Intensités calculées

La partie trigonométrique A du facteur de structure est (groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m) ⁽⁷⁾ :

$$A = 8 \left\{ \begin{aligned} &\cos^2 \pi hx \left[\cos^2 \pi ky \cdot \cos^2 \pi lz + \cos^2 \pi ly \cdot \cos^2 \pi kz \right] \\ &+ \cos^2 \pi kz \left[\cos^2 \pi kz \cdot \cos^2 \pi lx + \cos^2 \pi lz \cdot \cos^2 \pi kx \right] \\ &+ \cos^2 \pi lz \left[\cos^2 \pi kx \cdot \cos^2 \pi ly + \cos^2 \pi lx \cdot \cos^2 \pi ky \right] \end{aligned} \right.$$

et le facteur de structure F(hkl) :

$$F = A \sum f_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$$

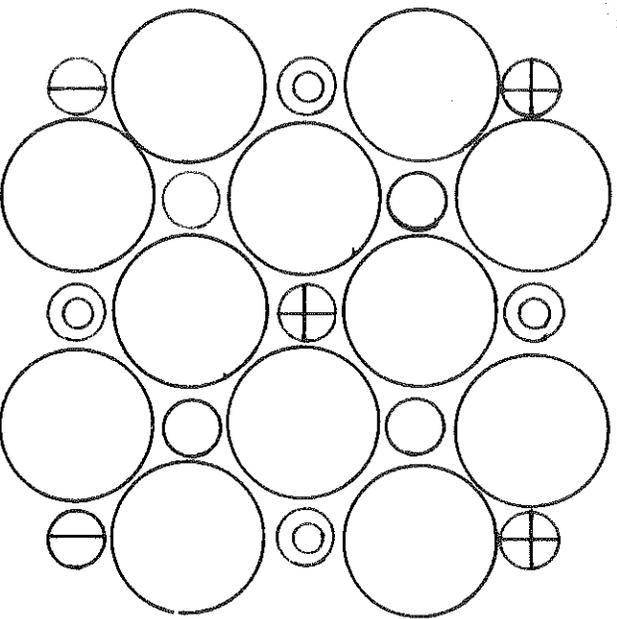
où f_i est le facteur atomique de l'atome i considéré.

d) Calcul de A(hkl) pour $x_0 = 0,250$

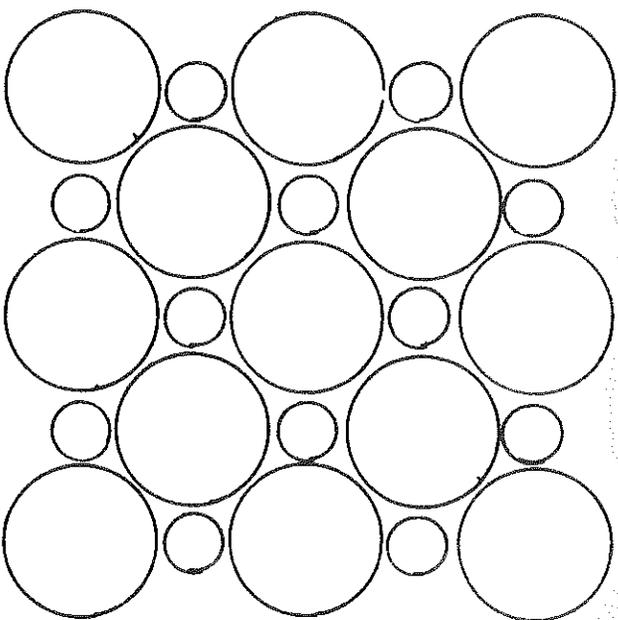
Cette valeur de $x_0 = 0,250$ correspond à un empilement compact idéal.

Le tableau 1 donne les facteurs de structure calculés pour $x_0 = 0.250$.

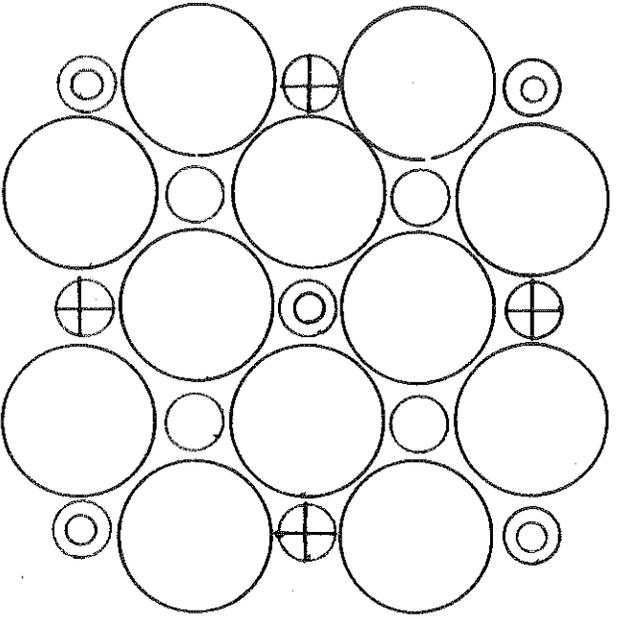
Sur ce tableau on distingue :



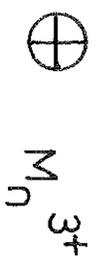
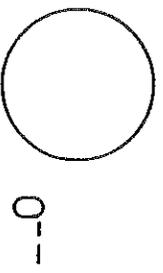
$Z = 0$



$Z = 1/4 \text{ or } 3/4$



$Z = 1/2$



Raies fondamentales :

.si les indices hkl sont tous impairs on a :

$$F(hkl) = 4(f_{\text{Mn}}^{\text{III}} + f_{\text{Li}} + 6 f_{\text{Mg}}^{\text{II}} - 8 f_0)$$

.si les indices hkl sont tous pairs on a :

$$F(hkl) = 4(f_{\text{Mn}}^{\text{III}} + f_{\text{Li}} + 6 f_{\text{Mg}}^{\text{II}} + 8 f_0)$$

Raies de surstructure :

.si les indices hkl sont tous impairs on a :

$$F(hkl) = 4(f_{\text{Mn}} - f_{\text{Li}})$$

.si les indices hkl sont tous pairs on a :

$$F(hkl) = 4(f_{\text{Mn}} + f_{\text{Li}} - 2 f_{\text{Mg}})$$

Remarque :

La valeur de $x_0 = 0.250$ ne correspond certainement pas à la réalité, mais la connaissance de $F(x_0)$ permet de

- classer les différentes raies de réflexions
- s'apprécier qualitativement les intensités diffractées
- calculer la correction à apporter à $F(hkl)$ lorsque $x \neq 0.250$

$$F = F_{\text{O}_{\text{II}}}^{\text{II}}(x) - F_{\text{O}_{\text{II}}}^{\text{II}}(x_0)$$

e) Calcul de $F_{\text{O}_{\text{II}}}^{\text{II}}(x)$ pour $x \neq 0.250$

L'expression $F_{\text{O}_{\text{II}}}^{\text{II}}(hkl)$ a été calculée pour toutes les valeurs de x :

$$0.200 \leq x \leq 0.250$$

en augmentant x de 0.005 en 0.005.

Ce calcul est effectué avec l'aide de la machine CAB 500⁽⁸⁾:

$$F_{\text{O}_{\text{II}}}^{\text{II}}(hkl) = A(x) \cdot f_{\text{O}_{\text{II}}}^{\text{II}} \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$$

où seule la partie trigonométrique $A(x)$ dépend d'un paramètre ; les valeurs de $A(x)$ avec x compris entre 0.200 et 0.250, en effet, vue la disposition des charges électriques autour de O_{II} et la non interpénétration des atomes, x doit être compris entre ces deux bornes.

f) Valeur du paramètre x de O_{II}

Avec l'aide des résultats du calcul précédent on trouve un meilleur accord entre les intensités calculées et les intensités observées (avec un facteur de véracité inférieur à 6 %) pour

$$x = 0.240.$$

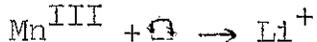
Remarque :

La mesure des intensités a été faite sans précaution spéciale (absorption, élimination du fond continu etc...) il en résulte une forte imprécision sur la détermination de x .

Toutefois ce résultat est acceptable. En effet, dans le composé lacunaire de J.S. KASPER et J.S. PRENER ($Mn \square Mg_6 O_8$) on a trouvé :

$$x = 0.230$$

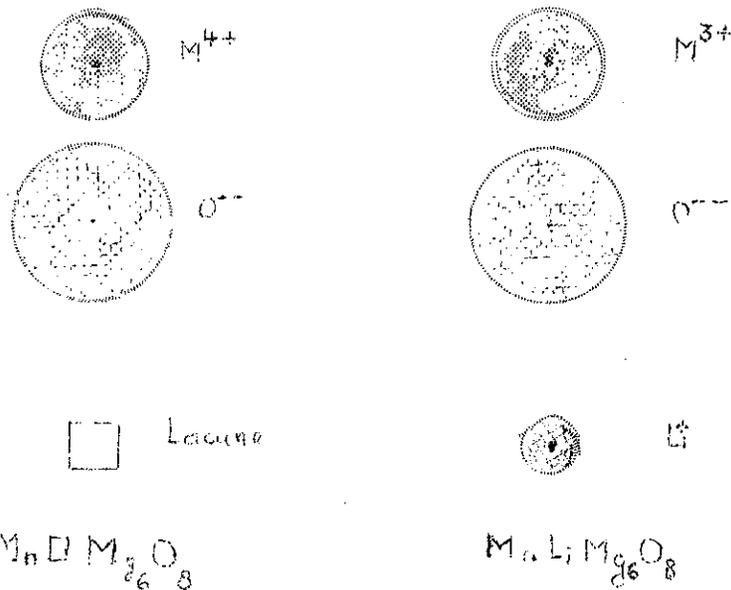
Dans l'étude actuelle la réaction d'échange inverse



on a remplacé une lacune par un Li^+ . La distribution des charges + autour de O_{II}^- devient moins dissymétrique et l'arrangement des oxygènes tend donc vers l'empilement compact.

Il est donc normal de trouver le paramètre x un peu plus grand dans le composé $MnLiMg_6 O_8$ que celui de $Mn \square Mg_6 O_8$.

Schéma de la distribution
de charge autour de l'oxygène.



IV. TRANSFORMATION ORDRE-DESORDRE

a) L'apparition des raies de surstructure est la conséquence directe de l'arrangement ordonné des cations à l'intérieur du réseau cristallin à basse température (au-dessous de 980°).

A la différence du produit lacunaire $Mn \square Mg_6O_8$ où aucun état désordonné a été signalé, le produit étudié ($MnLiMg_6O_8$) présente une transformation ordre-désordre à une certaine température T_c .

b) Mesure de T_c

Principe : le changement de l'arrangement atomique au point de transition entraîne une variation d'énergie interne et d'enthalpie.

Cette transition s'accompagne :
d'une discontinuité de chaleur spécifique, dans le cas d'une transformation du deuxième ordre
d'une chaleur latente, dans une transformation du premier ordre où il existe une température T_c correspondant à deux

états énergétiquement différents. La chaleur spécifique en ce point devient infini.

L'analyse thermique permet de déterminer ce point de transition T_c :

$$T_c = 980^\circ \pm 10^\circ$$

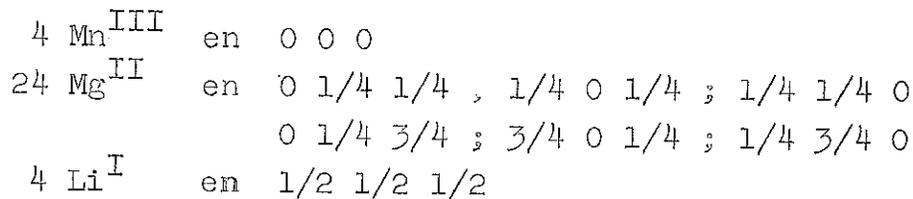
Le tableau suivant résume les principaux résultats acquis au cours de cette étude

Formule chimique	a dés.	a ord.	T_c	D _{RX}	Pm
MnLiMg ₆ O ₈	4,206	8,372	980	3,80 ord. 3.78 dés.	335.79

c) Etat désordonné

Rappelons que dans l'étude de la structure à l'état ordonné du composé MnLiMg₆O₈, nous sommes arrivés aux résultats :

- Les 32 sites octaédriques formés par les oxygènes dans la maille cubique sont occupés par :



+ translation c.f.c.

- Les F(hkl) des raies de surstructure ^{se} divisent en deux catégories :

- (1) hkl sont tous impairs

$$F(hkl) \sim 4(f_{\text{Mn}} - f_{\text{Li}})$$

- (2) hkl sont tous différents de 4n (n entier)
dans ce cas

$$F(hkl) \sim 4(f_{\text{Mn}} + f_{\text{Li}} - 2 f_{\text{Mg}})$$

la répartition des cations est statistique dans les 32 sites octaédriques, les facteurs de diffusion atomique f_i sont tous égaux à f_m , avec :

$$f_m = \frac{6 f_{\text{Mg}} + f_{\text{Mn}} + f_{\text{Li}}}{8}$$

et dans ces conditions :

$$F(hkl) = 0 \quad \text{avec hkl tous impairs}$$

$$F(hkl) = 0 \quad \text{avec h, k, l } \neq \text{ u n } \quad (\text{n entier})$$

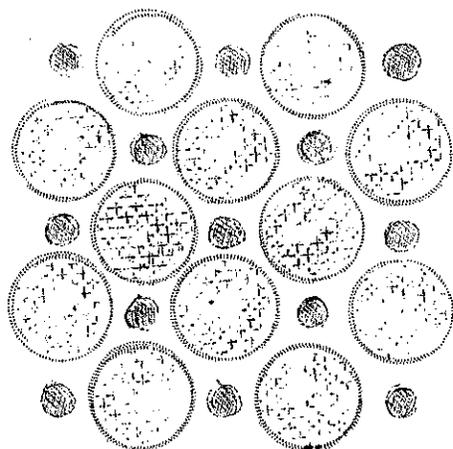
d) Etude à haute température (1000°)

Le composé $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ a été trempé depuis 1000°. Sur le diagramme de poudre de ce produit les deux types de raies signalées plus haut sont effectivement éteintes. Les raies restantes, dites fondamentales, s'indexent encore dans le système cubique à faces centrées de paramètre $a_0 = 4,206 \text{ \AA}$. L'extinction des raies de surstructure est due simplement à la répartition statistique des cations dans les sites octaédriques.

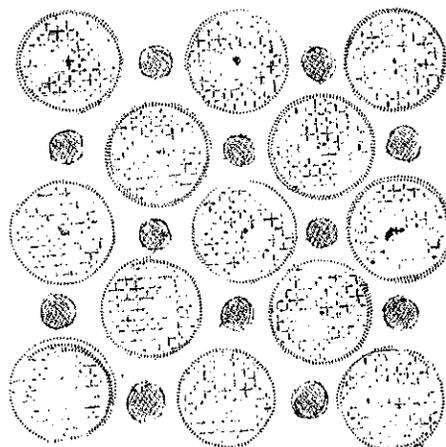
Remarque :

La charpente formée par les atomes d'oxygène reste intacte à haute température.

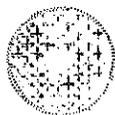
Le schéma suivant donne les positions atomiques du cristal à l'état complètement désordonné :



plan $Z = 0$



plan $Z = \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$



atome oxygene



atome "moyen" (M_n^{3+} , Li^+ , Mg^{2+})

- L'état complètement désordonné est un état limite. Cet état correspondrait à une énergie du réseau trop élevée par rapport à celle de l'état ordonné. Il est plus probable qu'à haute température il subsiste encore de petits noyaux d'ordre. Ces petits domaines d'ordre ont pour effet d'élargir les profils des raies de surstructure qui peuvent être cachées par le fond continu, surtout aux petits angles.

V. DIFFRACTION ELECTRONIQUE

La longueur de raie $\Delta \theta$ est liée à la longueur d'onde utilisée par la formule de Scherrer :

$$\Delta \theta \sim \frac{\lambda}{\cos \theta}$$

On peut donc diminuer $\Delta \theta$ en réduisant λ , ce qui conduit à utiliser la diffraction des électrons. En effet, les électrons utilisés sont accélérés par une tension de 100 kV (o.p.t) ce qui correspond à une longueur d'onde associée (en tenant compte de la correction relativiste) :

$$\lambda = 0.038 \text{ \AA}.$$

La correction de la longueur de raie est de l'ordre :

$$\frac{\Delta \theta \text{ électron.}}{\Delta \theta \text{ R.X.}} = \frac{\lambda \text{ élect.}}{\lambda \text{ R.X.}} \approx \frac{0.038}{1.6} \approx \frac{1}{40}$$

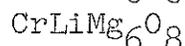
Sur le diagramme de poudre utilisant le faisceau électronique on observe :

- les raies fondamentales observées déjà aux R.X.
- aux petits angles, des raies de surstructure (là où on n'a pas pu les observer avec les rayons X).

En définitive, il semble donc, même à haute température, qu'un ordre à courte distance subsiste, et que les domaines d'ordre grandissent à mesure que la température diminue. Pour chiffrer cet état, il faudrait mesurer les intensités en diffraction électronique, mais pour l'instant ces mesures n'ont pas été faites.

COMPOSES ISOTYPES DE $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$

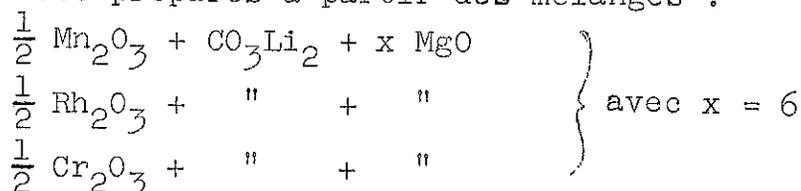
On a préparé, par le même procédé, les composés isotypes de $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$. Ce sont



avec une température de transition d'environ 850° pour le premier, et de 400° pour le second composé.

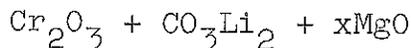
a) Etude d'une solution solide $\text{CrO}_2\text{Li} + x\text{MgO}$ à 1000°

Les composés précédents : $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$, $\text{RhLiMg}_6\text{O}_8$, $\text{CrLiMg}_6\text{O}_8$ ont été préparés à partir des mélanges :

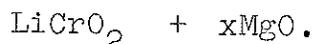


Après calcination à 1000° pendant cinq jours, on obtient un composé de type NaCl.

Or, la valeur $x = 6$ n'est pas une limite inférieure nécessaire pour la formation d'un composé de structure NaCl. Dans le but de déterminer cette limite inférieure x_0 , on a étudié la solution



ou ce qui revient au même



La solution $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$ a été choisie par raison de commodité ; en effet :

- Rh_2O_3 est un produit difficile à obtenir stoechiométriquement

- On ne connaît pas la structure de LiMnO_2

- La structure de LiCrO_2 est connue

On est donc ramené à étudier une solution dont les constituants ont des structures connues.

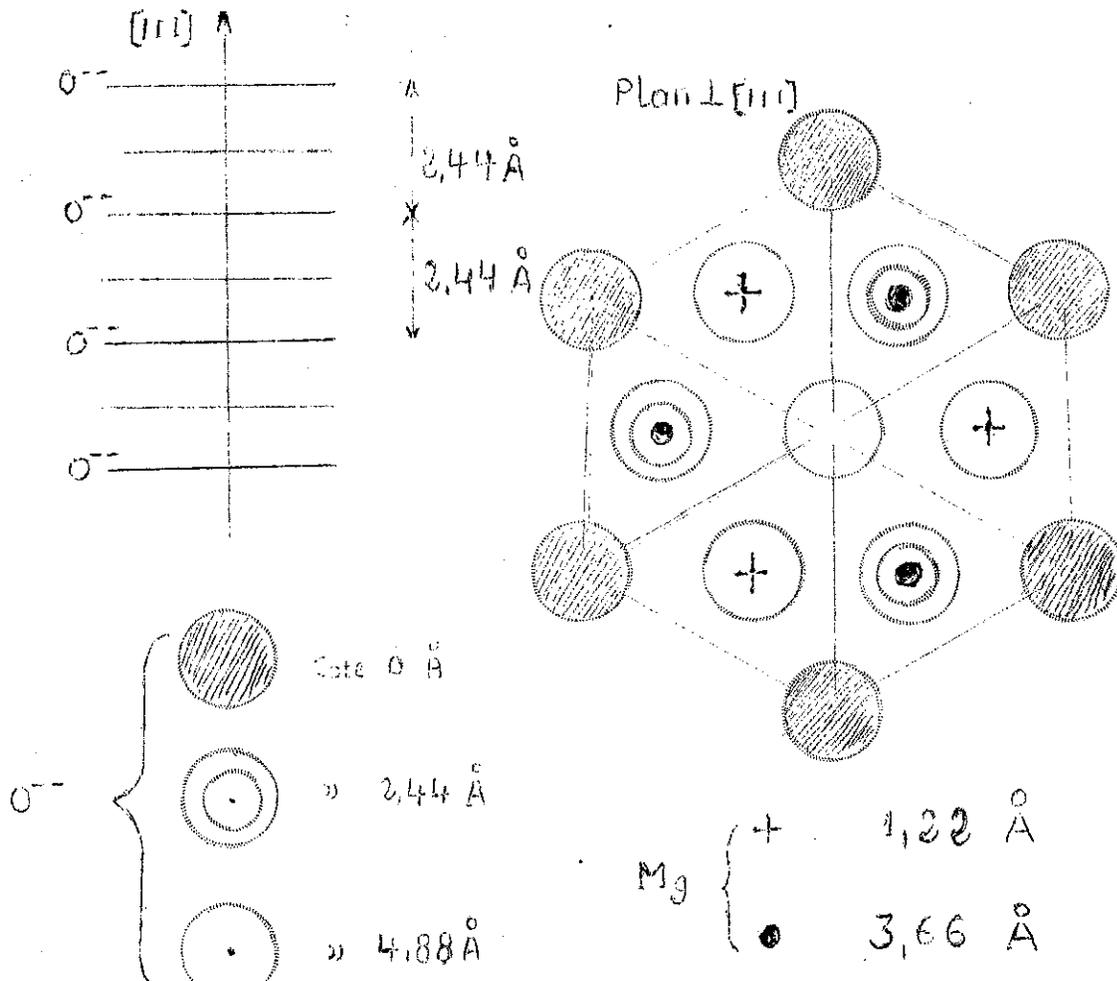
(1) Structure de MgO

C'est une structure de type NaCl ; l'arête de la maille cubique⁽¹⁰⁾ est : $a = 4,208 \text{ \AA}$.

Les oxygènes sont en empilement compact ABC selon l'axe 111 et les ions Mg^{2+} occupent les sites octaédriques formés par les oxygènes.

Pour faire ressortir certaines ressemblances entre la structure de MgO et celle de LiCrO_2 on représente le cristal de MgO selon

- l'axe 111
- le plan \perp à l'axe 111

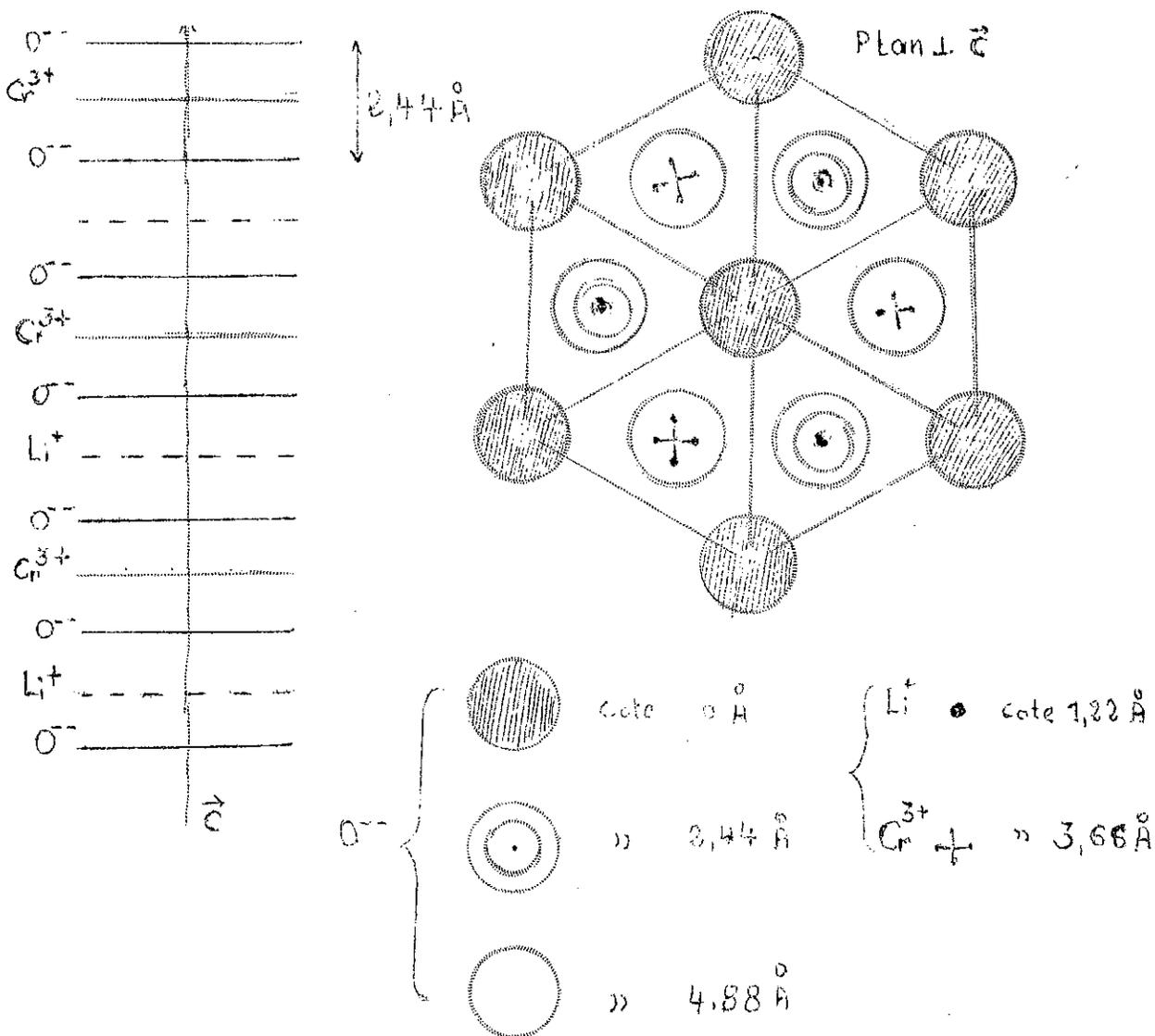


(2) Structure de LiCrO_2

Le chromite de lithium appartient au groupe d'espace $R\bar{3}m$ (11). Les paramètres de sa maille rhomboédrique sont

$$\begin{aligned} a &= 5,1 \text{ \AA} & \alpha &= 33^\circ 07' \\ \text{ou} & & c &= 14,44 \text{ \AA} \\ a &= 2,905 \text{ \AA} & & \end{aligned}$$

a , c sont les paramètres de la maille triple hexagonale. Les oxygènes sont aussi en empilement compact de type ABC, selon l'axe c hexagonale. Les sites octaédriques sont successivement occupés par les plans Cr et Li.



Remarques

- Les distances des plans oxygène-oxygène, perpendiculaires à l'axe $[111]$ dans MgO et perpendiculaires à l'axe c hexagonale dans LiCrO_2 , sont égales :

$$\text{O-O} = 2,44 \text{ \AA}$$

- Les distances des plans (Cr-Li) sont égales aux distances des plans (Mg-Mg).

$$\text{Cr-Li} = \text{Mg-Mg} = 2,44 \text{ \AA}.$$

- Donc, s'il y a désordre de succession des plans Cr et des plans Li, LiCrO_2 serait cubique comme MgO. On a essayé de désordonner (four AT D) les plans Cr et Li pour vérifier cette hypothèse mais, jusqu'à 1200° , LiCrO_2 garde encore la structure de la température ambiante.

b) Préparation de la solution $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$

(1) Préparation de LiCrO_2

Le mélange de $\text{CrO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{CO}_3\text{Li}_2$ a été chauffé d'abord à 400° puis progressivement à 1000° . Le temps de calcination à 1000° est de l'ordre d'une semaine.

(2) Préparation de $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$

La solution $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$ est portée à 1000° pendant cinq jours, cette durée est nécessaire pour stabiliser la solution. Le produit calciné à 1000° est ensuite trempé depuis cette température. On a préparé ainsi les différentes solutions, avec la concentration de MgO variant de:

$$0 \leq x \leq 8.$$

(3) Variation des paramètres hexagonaux a, c
en fonction de la concentration

-a- Les diagrammes de poudre de ces solutions de concentration différente en MgO ($0 \leq x \leq 2,5$) montrent que dans ce domaine la solution solide est hexagonale (de type LiCrO_2).

On observe l'évolution des dimensions de la maille en calculant les paramètres a et c à partir des $\sin^2\theta$ des raies 110, 018 ($\theta \sim 52^\circ$)

x	0	0,5	1	1,5	2	2,5
a	2.903	2.910	2.936	2.943	2.164	2.980
c	14.38	14.42	14.38	14.38	14.38	14.38

Sur ce tableau on remarque :

- a augmente régulièrement avec la concentration x en MgO
- c reste constant quelque soit x, mais la précision sur c n'est pas assez bonne.

Donc lorsque la concentration x en MgO se situe dans le domaine $0 \leq x \leq 2,5$, la solution solide étudiée comporte seulement une phase hexagonale.

-b- Domaine biphasé $2,5 \leq x \leq 5$

Quand la concentration en MgO augmente, il apparaît sur le diagramme D.S. :

- de nouvelles raies appartenant à une phase cubique à faces centrées, de paramètre $a_0 = 4.183 \text{ \AA}$
- a_0 est constant dans le domaine $2,5 < x < 5$
- les raies hexagonales restent inchangées.

Il y a donc dans ce domaine une coexistence de deux phases cubique à faces centrées et hexagonale.

	hexagonale	c.f.c.
a	2.998	
c	14.39	
a _o		4.183

La concentration de la phase cubique croît avec x , et inversement pour la phase hexagonale. Ainsi lorsque $x > 5,5$ la solution ne contient plus que la phase cubique.

-c- Phase cubique $x > 5,5$

Dans ce domaine riche en MgO, on reconnaît les raies caractéristiques d'une structure cubique à faces centrées :

- h k l sont tous de même parité,
- les réflexions d'indices pairs sont fortes,
- les réflexions d'indices impairs sont faibles.

Le volume de la maille cubique se dilate lorsque x croît, et tend vers celui de MgO.

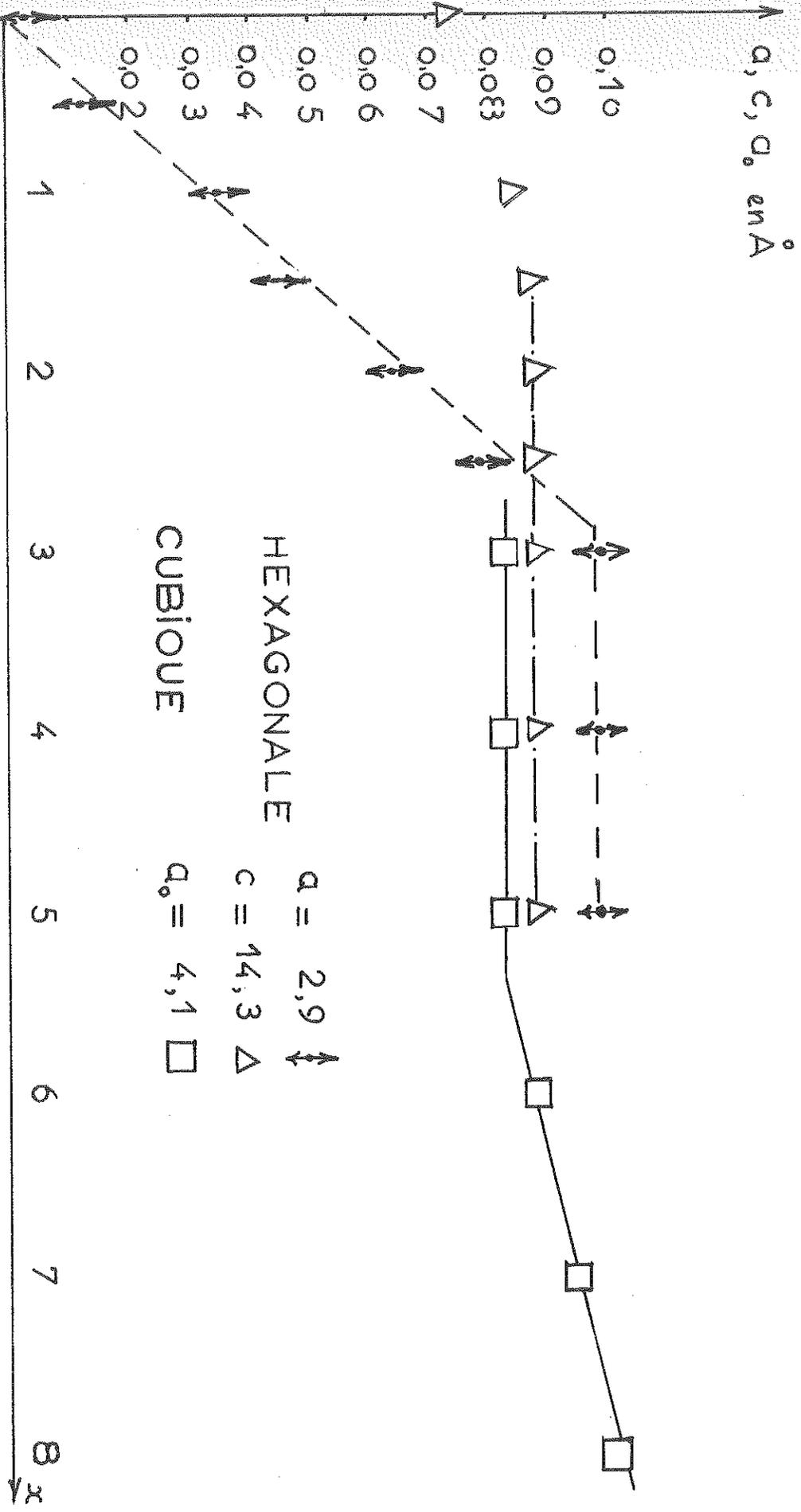
Le tableau suivant donne la variation de a_0 en fonction de x

Solution de $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$ à 1000°

Variation des paramètres en fonction de x.

x	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	4	5	6	7	8	
a	2.903	2.910	2.936	2.943	2.964	2.980	2.999	2.998	2.988				
c	14.38	14.42	14.38	14.38	14.38	14.38	14.38	14.38	14.38				
a.							4.183	4.184	4.184	4.184	4.187	4.194	4.201
hexagonal							hexagonal + cubique		cubique				

SOLUTION: $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$
 $\delta = 1000^\circ$



HEXAGONALE
 $a = 2,9 \updownarrow$
 $c = 14,3 \Delta$

CUBIQUE
 $a_0 = 4,1 \square$

Conclusion

A 1000° la solution solide : $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$
est possible dans les domaines

$0 < x < 2.5$ phase hexagonale

$5.5 > x$ phase cubique.

Dans le domaine intermédiaire :

$2.5 < x < 5.5.$

la solution contient deux phases :

hexagonale de type LiCrO_2

cubique de type MgO .

(4) Détermination de x_0

Rappelons que x_0 est la concentration minimum
de MgO dans la solution solide $\text{LiCrO}_2 + x\text{MgO}$ calcinée à 1000°
pour que le produit formé soit encore cubique de type NaCl .
L'application de la loi de Végard permet de déterminer x_0 .

Loi de Végard :

Lorsqu'un domaine de solution solide est possible
on constate que les dimensions de la maille, correspondant
à la phase homogène, varie de façon à peu près linéaire en
fonction de la composition suivant la loi de Végard (Végard
et Dole 1928).

Cette règle n'est cependant vraie qu'en première approximation
et en particulier on observe, souvent dans le cas des métaux
dont les propriétés chimiques sont différentes, une contrac-
tion dans les dimensions réticulaires par rapport aux dimen-
sions auxquelles on pourrait s'attendre normalement à partir
de la loi linéaire (12).

Néanmoins, pour un domaine de solution solide, la loi de Vegard reste une approximation suffisante pour permettre de déterminer avec précision les limites de phases en extrapolant les dimensions de la maille élémentaire. On a appliqué ce principe pour déterminer x_0 :

$$x_0 = 5.5$$

C h a p i t r e III

CALCUL DE L'ENERGIE DE STABILISATION

DANS LES CRISTAUX $Mn \square Mg_6O_8$ et $MnLiMg_6O_8$

1) Introduction :

Dans l'étude précédente on a constaté que même à haute température ($T > 950^\circ$; 950° est la température de transition donnée par l'analyse thermique) les raies de surstructure existent (Dif. élect.) dans le composé $MnLiMg_6O_8$. Ces raies de structure sont dues probablement à un ordre à très courte distance. Dans le produit $Mn \square Mg_6O_8$, préparé par Kasper et Prener, les lacunes s'ordonnent à la température de préparation (1100°). Il semble donc impossible que les lacunes et les ions métalliques occupent des positions désordonnées. Le calcul de l'énergie de stabilisation permet de comprendre pourquoi l'état complètement désordonné ne serait pas stable.

2) Energie électrostatique dans un cristal

Selon E.F. Bertaut, on peut représenter l'énergie électrostatique dans un cristal par une série absolument convergente qui est la différence de deux termes positifs :

$$W_i = \frac{18\pi R^2}{V} \sum_h |F(h)|^2 |\psi(x)|^2 - \frac{3}{5R} \sum_i q_i^2$$

où

$$F(h) = \sum_k q_k \exp 2\pi i h,$$

pour la même espèce d'atomes les q_k sont identiques et on a alors :

$$F(h) = q_k \sum \exp 2\pi i h x_k = q_k f(h, x_k)$$

$f(h, x_k)$: partie trigonométrique du facteur de structure
appelée facteur "d'emplacement"

$\alpha = 2 \pi h R$ où R est la plus courte distance entre
deux atomes voisins

$\varphi(a)$: est la transformée de Fourier de $\varphi(x)$ avec

$$\varphi(x) = 0 \quad x > R$$

$$\varphi(x) = \text{Cte} \quad x \leq R$$

3) Applications aux cristaux $\text{Mn} \square \text{Mg}_6 \text{O}_8$ et $\text{MnLiMg}_6 \text{O}_8$

Rappelons qu'à l'état ordonné certains ions
oxygène s'écartent légèrement de la position correspon-
dant à l'empilement compact:

$x = 0.230$ au lieu de $x = 0.250$ dans $\text{Mn} \square \text{Mg}_6 \text{O}_8$

$x = 0.240$ au lieu de $x = 0.250$ dans $\text{MnLiMg}_6 \text{O}_8$.

Ce déplacement modifie le facteur $F(h)$, posons :

$$F(h, x) = F(h, \frac{1}{4}) + \Delta F(h, x)$$

$$\Delta F(h, x) = q \cdot \Delta f(h, x)$$

- $F(h, \frac{1}{4})$ à l'état désordonné

les anions portent la charge $-q_1$

les cations portent la charge q_1 ou q_2 ($q_1 < q_2$)

f_0 facteur d'emplacement des lacunes

f_1 facteur d'emplacement des cations de valence q_1

f_2 facteur d'emplacement des cations de valence q_2

$$F_0(h, \frac{1}{4}) = (f_0 + f_1 + f_2) q_1 + F_A(h, \frac{1}{4})$$

- $F_0(h, x)$ à l'état ordonné

On distingue deux catégories

1°) ceux qui sont communs à la structure désordonnée

$$F_0(h, x) = q_1 f_1 + q_2 f_2 + F_A(h, x)$$

2°) ceux qui sont propres à l'état ordonné (raies de sur-structure)

$$F_o(h, x) = f_1 q_1 + f_2 q_2 + \Delta F_A(h, x)$$

avec

$$f_o + f_1 + f_2 = 0$$

ce qui entraîne

$$F_o(h, x) = (q_2 - q_1) f_1 - q_1 f_o + \Delta F_A(h, x)$$

- l'Energie de stabilisation W_{st} est la différence entre l'énergie de l'état ordonné et l'énergie de l'état désordonné, soit :

$$W_{st} = W_{ord} - W_{dés}$$

d'après la formule (1)

$$(1) \quad W_{st} = \frac{18\pi R^2}{V} \left(\sum_{h_{ord}} (q_2 - q_1) f_2 - q_1 f_o + \Delta F_A(h, x) \right) \left(\frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^4} \right)^2 - \frac{3}{5R} \left(\sum_i q_{i_{ord}}^2 - \sum_i q_{i_{des}}^2 \right)$$

$$\Delta F_A(h, x) = q_1 \Delta f(h, x)$$

$$q_2 = 4f ; \quad f_o = f_2 = 4 \text{ (il y a 4 Mn et } \square \text{ dans le cube } a=8,380\text{Å)}$$

$$q_1 = 3f$$

d'après la formule

$$(2) \quad W_{st} = \frac{72\pi R^2 f^2}{V} \sum |4 + \Delta f|^2 \left(\frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha^4} \right)^2 - \frac{3}{5R} \left(\sum_i q_{i_{ord}}^2 - \sum_i q_{i_{des}}^2 \right)$$

La formule (2) montre que W_{st} comporte aussi deux termes

- le premier dépend fortement du paramètre x
- le deuxième est indépendant de x , par contre il dépend fortement de la distribution des charges à l'intérieur du cristal.

Finalement on trouve :

- pour le composé $\text{Mn}\square\text{Mg}_6\text{O}_8$

$$W_{st}(\square) = \frac{72\pi R^2 e^2}{V} \sum_h |4 + \Delta_f|^2 \left(\frac{\sin \alpha - \cos \alpha}{\alpha} \right)^2 - \frac{76,8}{R} e^2$$

- pour le composé $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$

$$W_{st}(\text{Li}) = \frac{72\pi R^2 e^2}{V} \sum_h |4 + \Delta_f|^2 \left(\frac{\sin \alpha - \alpha \cos \alpha}{\alpha} \right)^2 - \frac{4,8}{R} e^2$$

où R est la plus courte distance entre deux atomes voisins c'est-à-dire dans le cas présent :

$$R = x \cdot a$$

x étant le paramètre de O_{II} .

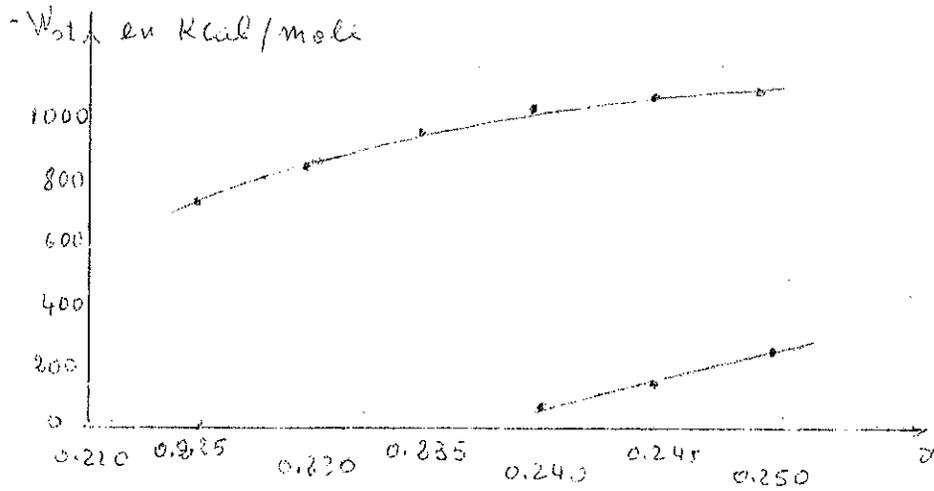
Variation de W_{st} en fonction de x ^{(13) (14)}

$$W_{st} = W_{ord} - W_{dés} \quad (\text{purement électrostatique})$$

x	0.250	0.245	0.240	0.235	0.230	0.225
$W_{st}(\text{Mn}\square\text{Mg}_6\text{O}_8)$	- 1166	- 1127	- 1082	- 945	- 950	- 750
$W_{st}(\text{MnLiMg}_6\text{O}_8)$	- 179	- 152	- 76			

Remarques :

1) W_{st} est beaucoup plus grand que l'énergie mise en cause dans la transformation ordre-désordre, il semble donc que l'état complètement désordonné soit un état limite et qu'au-dessus de la température de transition, il subsiste encore un ordre à courte distance.



Variation de W_{st}
en fonction de α

2) L'énergie de stabilisation W_{st} dans le composé $MnLiMg_6O_8$ stoechiométrique est plus forte que l'énergie W_{st} dans le composé lacunaire $Mn\Box Mg_6O_8$ ce qui explique que les lacunes restent ordonnées jusqu'à 1100° .

Conclusion :

Cette étude nous a permis

- 1) d'établir l'isomorphisme entre les composés $\text{Mn}\square\text{Mg}_6\text{O}_8$ et $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$
- 2) de déterminer le paramètre de position des ions oxygène entourant les cations trivalent M^{3+}
- 3) de calculer l'énergie de stabilisation W_{st} dans les composés lacunaires et stoechiométriques. On remarque pour la même valeur du paramètre x que cette énergie est beaucoup plus grande dans le composé lacunaire. L'ordre des lacunes est donc un état stable dans ce type de composé. Cependant avant de tirer une conclusion définitive il reste à évaluer l'énergie de polarisation des ions d'oxygène qui est sans doute loin d'être négligeable dans ce cas.

Diagramme de $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ désordonné

(trempé depuis 1100°)

CuK α

h k l	I	$\sin^2 \theta_{\text{obs}}$	$\sin^2 \theta_{\text{cal}}$
1 1 1	m	0.10094	0.10061
2 0 0	F	0.134621	0.13415
2 2 0	M	0.26835	0.26835
3 1 1	m	0.36948	0.36892
2 2 2	M	0.40288	0.40245
4 0 0	M	0.53792	0.5366
3 3 1	m	0.63865	0.63722
3 3 1		0.64033	0.6401
4 2 0	m	0.6714	0.6708
4 2 0		0.67469	0.6452
4 2 2	m	0.8054	0.8049
4 2 2		0.8092	0.8090
3 3 3		0.90553	0.90553
5 1 1		0.9093	0.9090

Diagramme de $\text{MnLiMg}_6\text{O}_8$ ordonné
 (recuit de 1100° à 500°)

Cu $K\alpha$

h k l	I	$\sin^2\theta_{\text{obs}}$	$\sin^2\theta_{\text{cal}}$
1 1 1	f	0.02542	0.02539
3 1 1	f ⁺	0.09319	0.09311
2 2 2	f	0.10199	0.10157
4 0 0	F	0.13581	0.13543
3 3 1	tf	0.16156	0.16083
3 3 3	f	0.22951	0.22855
5 4 1			
4 4 0	m	0.27184	0.2709
5 3 1	f	0.29703	0.29626
5 3 3	tf	0.36680	0.36398
6 2 2	f	0.37312	0.37244
4 4 4	f ⁺	0.40674	0.40630
7 1 1	f	0.43214	0.43170
5 5 1			
8 0 0	f ⁺	0.54401	0.54174
7 5 1	f	0.63698	0.63485
5 5 1			
6 6 2	f	0.64493	0.6433
8 4 0	f ⁺	0.67796	0.67717
8 4 0	f	0.68121	0.68110
9 1 1	f	0.70416	0.70257
7 5 3			
9 3 1	f ⁻	0.77048	0.77029
8 4 4	f	0.812621	0.81261
8 4 4		0.81736	0.81721
9 5 1	f	0.90578	0.90572
7 7 3			
10 2 2	f	0.91403	0.91418
10 2 2		0.91909	0.91901
9 5 3	f ⁻	0.97346	0.97343

Références

- (1) M. Chevreton (1964) thèse Lyon
- (2) F. Jellinek (1957) Acta Cryst., 10, 620
- (3) E.F. Bertaut (1953), Acta Cryst., 6, 557
- (4) E.F. Bertaut (1952), J. Phys. Rad., 13 Nov., p.429.
- (5) J.S. Kasper et J.S. Prener (1954), Acta Cryst., 7,
246
- (6) A. Durif et J.C. Joubert (1963), C.R. Acad. Sci.,
Paris, 256, 4403.
- (7) Tables Internationales de Cristallographie, Tome I
(1935)
- (8) L. Bolliet, N. Gastinel, P.J. Laurent
Un nouveau langage Scientifique Algol, Manuel prati-
que - Ed. Hermann.
- (9) Guinier-Technique de Radiocristallographie
- (10) Standard X R. Diffraction Powder Patterns (1957) 1
- (11) W. Rudorff (1954), Z. Naturforsch, 96, 614
- (12) R.C. Evans- An Introduction to Crystal Chemistry
- (13) Ukītōtakhasi et Yosio Sakomato (1960) J. Sc. Hiroshima
University.
- (14) Tables of the function $\sin\theta / \theta$ and of its first
eleven derivatives -
Harward University -