

# Le manganèse IV à l'état isolé au sein d'un oxyde de structure $K_2NiF_4$ :



par

**Gérard DEMAZEAU, Eun-ok OH-KIM, Kai-tai WANG, Léopold FOURNES,  
Jean-Michel DANCE, Michel POUCHARD et Paul HAGENMULLER**

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.,  
Université de Bordeaux-I,

351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

**RÉSUMÉ.** — Le manganèse (IV) a été stabilisé à l'état isolé et caractérisé au sein de la phase  $Sr_{0,50}La_{1,50}Li_{0,50}Mn_{0,50}O_4$  de structure  $K_2NiF_4$ . Un ordre 1/1 a été mis en évidence dans les couches perovskite pour le couple Li-Mn tant par diffraction X que par spectroscopie Mössbauer après substitution au fer.

**ABSTRACT.** — Isolated manganese (IV) has been stabilized and characterized within the  $Sr_{0,50}La_{1,50}Li_{0,50}Mn_{0,50}O_4$  oxide with the  $K_2NiF_4$  structure. 1/1 cationic order has been identified in the perovskite-type layers by X-ray diffraction and Mössbauer resonance spectroscopy in the iron doped phase for the Li and Mn ions.

Le degré d'oxydation +IV du manganèse est relativement courant pour les oxydes avec une coordinence octaédrique. Le manganèse (IV) est cependant rarement isolé, ce qui rend plus difficile la caractérisation de ses propriétés électroniques.

La stabilité de la configuration électronique ( $d_{xy}^1, d_{yz}^1, d_{zx}^1$ ) semble peu sensible au passage d'une symétrie  $O_h$  à une symétrie  $D_{4h}$  (fig. 1) [1]. Dans le cadre d'une étude générale des ions 3d isolés dans la matrice oxygénée  $(AA')_2Li_{0,50}M_{0,50}O_4$  de structure  $K_2NiF_4$  ou dérivée [2], nous étudions ici le manganèse IV au sein de la phase  $Sr_{0,50}La_{1,50}Li_{0,50}Mn_{0,50}O_4$  [3].

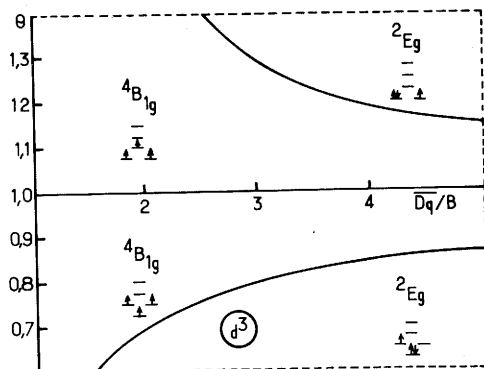


Fig. 1. — Modèle donnant les domaines de stabilité des termes fondamentaux de la configuration  $d^3$  en symétrie  $D_{4h}$  sur la base de la théorie du champ cristallin.

## 1. PRÉPARATION DE $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_4$

Le matériau a été élaboré en deux étapes. La première est une calcination à  $700^\circ\text{C}$  du mélange des nitrates correspondants, un excès de  $\text{LiNO}_3$  a été ajouté afin de compenser la sublimation à cette température de  $\text{Li}_2\text{O}$ . La seconde étape est un traitement thermique à  $750^\circ\text{C}$  pendant 10 heures entrecoupé de broyages.

Pour la phase substituée au  $^{57}\text{Fe}$  ( $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$ ), le fer est introduit lors de la première étape sous forme de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Le degré d'oxydation IV du manganèse que l'on peut proposer d'après la formule a été vérifié par oxydo-réduction après dissolution du composé dans une solution réductrice d'iodure de potassium. L'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Le titrage ainsi effectué donne un degré d'oxydation égal à  $4,00 \pm 0,06$ .

## 2. ÉTUDE STRUCTURALE

Le spectre de diffraction X de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_4$  est caractéristique d'une structure de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  ( $a_0 = 3802 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 12655 \text{ \AA}$ ). Cependant l'existence sur le spectre Guinier de quelques raies supplémentaires de très faible intensité aux petits angles conduit à une indexation avec une maille plus grande ( $a = a_0 \sqrt{2}$ ,  $c = c_0$ ). Ceci suggère un ordre 1/1 dans la distribution des atomes de Li et de Mn au sein des plans perovskite de la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Une telle maille avait été antérieurement mise en évidence lors d'études par diffraction électronique de la phase homologue  $\text{La}_2\text{Li}_{0,50}\text{Co}_{0,50}^{\text{III}}\text{O}_4$  [4] et par diffraction neutronique de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}^{\text{IV}}\text{O}_4$  [5].

Une étude par spectroscopie Mössbauer de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_4$  avait montré en outre l'existence de deux sites pour le fer (IV) à spin fort

[6]. L'existence de ces deux sites avait été expliquée par la juxtaposition de l'ordre 1/1 dans les plans perovskite et d'un désordre d'empilement de tels plans le long de l'axe  $O_z$  (fig. 2).

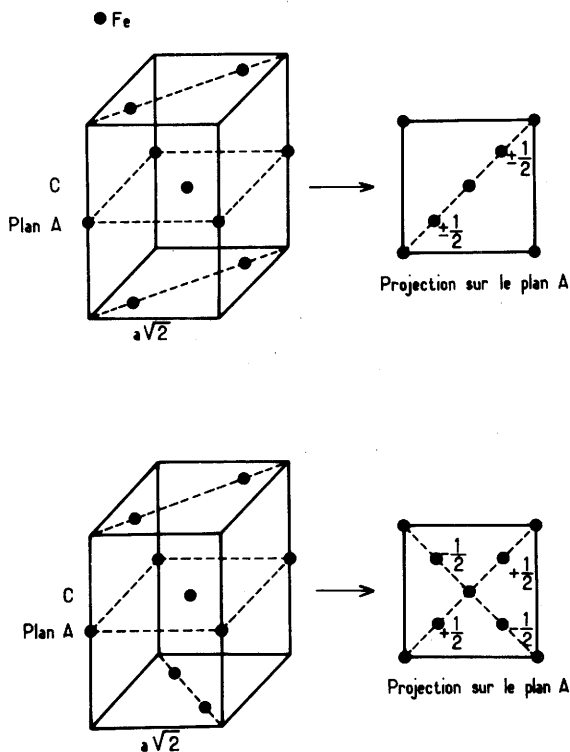


Fig. 2. — Représentation des deux environnements possibles pour le fer au sein de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_4$ .

### 3. ÉTUDE PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

Afin de confirmer l'ordre 1/1 des atomes de Li et de Mn, une étude Mössbauer a été entreprise pour la phase substituée  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$ .

Le spectre à 293 K comporte deux raies élargies qui peuvent être décomposées en deux doublets caractérisés par un déplacement chimique voisin de  $-0,19 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  (fig. 3) (tableau I). Comme pour le cas de la phase  $\text{Ba}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_4$  ces deux doublets révèlent sans ambiguïté

TABLEAU II

Principales caractéristiques du spectre Mössbauer de  
 $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$  à 4,2 K.

Site	$\delta$ (mm/s) ( $\pm 0,02$ )	$\Delta$ (mm/s) ( $\pm 0,02$ )	Popul. % ( $\pm 3$ )	Ch. hyperfin H (T) ( $\pm 0,05$ )
Site I	-0,12	0,62	60	16,2
Site II	-0,09	0,49	40	13,5

long de l'axe Oz. Le déplacement chimique observé et les valeurs des éclatements quadrupolaires ( $\Delta_1 \simeq 1,21 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $\Delta_2 \simeq 0,82 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  à 293 K) caractérisent la configuration à spin fort du fer tétravalent ( $t_{2g}^3 d_z^2$ ) [6]. Une telle configuration entraîne un effet Jahn-Teller décelable par l'accroissement de la valeur du rapport  $c_0/a_0$  caractéristique de la distorsion du site octaédrique au sein des couches perovskite de la structure  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (tableau III).

TABLEAU III

Comparaison des paramètres cristallins et des rapports  $c_0/a_0$ .

	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$a$ (Å)	$c_0/a_0$ (Å)
$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_4$	3,802	12,665	5,337	3,33
$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$	3,785	12,813	5,353	3,385
$\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_4$	3,76	13,03	5,317	3,46

#### 4. ÉTUDE MAGNÉTIQUE

La susceptibilité magnétique de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_4$  a été mesurée de 4,2 à 300 K à l'aide d'une balance de Faraday. Après correction du diamagnétisme des ions l'évolution thermique de la susceptibilité molaire réciproque ( $\chi_M^{-1}$ ) dénote un comportement antiferromagnétique à basse température avec un minimum voisin de 15 K (fig. 5). L'ordre magnétique est d'ailleurs confirmé par l'existence d'un spectre hyperfin à 4,2 K lors de l'étude Mössbauer de la phase substituée au Fe+IV ( $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$ ). Il est à noter que les couplages magnétiques par superéchange au sein de cette matrice ne font intervenir que les orbitales  $t_{2g}$  (fig. 6) [7]. La valeur de la constante de Curie déterminée dans le domaine paramagnétique ( $C_{\text{exp}} \simeq 1,78 \pm 0,02$ ) est proche de celle calculée pour trois électrons non appariés dans l'hypothèse de la seule contribution

l'existence de deux sites distincts dont les populations sont respectivement 60% pour le site I et 40% pour le site II. Cette différence de population suggère un ordre partiel dans l'empilement des plans successifs le long de Oz.

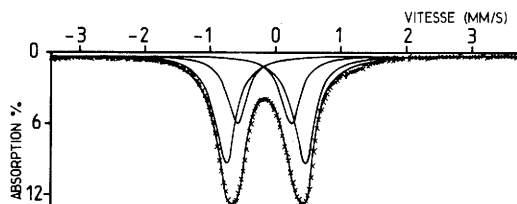


Fig. 3. — Spectre Mössbauer à 293 K de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$ .

TABLEAU I

*Principales caractéristiques du spectre Mössbauer de*  
 $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$  à 293 K.

	$\delta$ (mm/s) ( $\pm 0,02$ )	$\Delta$ (mm/s) ( $\pm 0,02$ )	Popul. % ( $\pm 3\%$ )
Site I	-0,19	1,21	63
Site II	-0,19	0,82	37

Le spectre à 4,2 K peut également être déconvolué en deux sextuplets (fig. 4) qui caractérisent les sites mentionnés. Leurs populations sont sensiblement les mêmes que celles trouvées à 293 K. Les principales caractéristiques du spectre à 4,2 K sont données au tableau II.

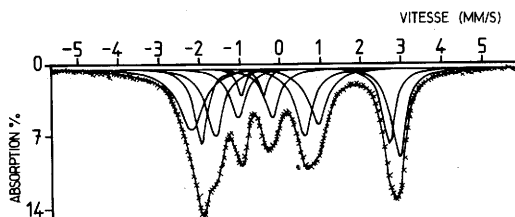


Fig. 4. — Spectre Mössbauer à 4,2 K de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$ .

Cette étude par résonance Mössbauer a permis de montrer sans ambiguïté que le fer se substituait au manganèse au sein de la phase  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_4$ . Cette substitution s'effectuant dans deux sites distincts, un tel résultat conforte l'hypothèse de l'ordre Li-Mn au sein des plans perovskite du réseau et d'un certain désordre d'empilement de ces plans le

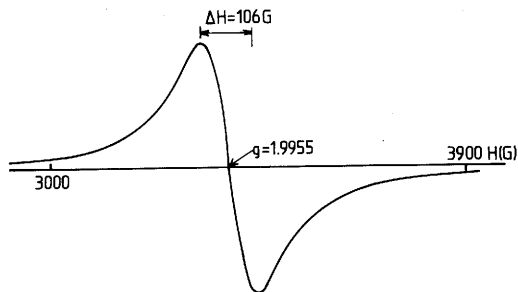


Fig. 7. — Spectre RPE de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_4$  à 300 K.

## 6. CONCLUSIONS

Au sein de la phase  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_4$ , le degré d'oxydation +IV du manganèse est confirmé d'une part par le dosage d'oxydo-réduction, d'autre part par les diverses techniques physiques de caractérisation utilisées. Comme au sein des phases homologues du fer +IV ( $\text{A}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Fe}_{0,50}\text{O}_4$  avec  $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) l'étude par résonance Mössbauer de la phase substituée ( $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,30}\text{Fe}_{0,20}\text{O}_4$ ) a montré l'existence de deux types de sites de substitution. Ce résultat confirme l'existence d'un ordre 1/1 du lithium et du cation  $3d$  au sein des plans perovskite du réseau  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  et suggère un désordre d'empilement de ces plans le long de l'axe Oz de la maille  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. BUFFAT, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *Proc. Indian Acad. Sc. (Chem. Sc.)*, 1984, **93**, p. 313.
- [2] G. DEMAZEAU, B. BUFFAT, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 1984, **54**, p. 389.
- [3] E. O. KIM, G. DEMAZEAU, J. M. DANCE, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sc.*, Paris, 1985, **300**, série II, p. 791.
- [4] R. A. MOHAN RAM, K. K. SINGH, W. H. MADHUSUDAN, P. GANGULY et C. N. R. RAO, *Mat. Res. Bull.*, 1983, **18**, p. 703.
- [5] J. L. SOUBEYROUX, N. CHEVREAU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD et P. HAGENMULLER, *J. Solid. State Chem.*, 1984, **51**, p. 38.
- [6] G. DEMAZEAU, N. CHEVREAU, L. FOURNES, J. L. SOUBEYROUX, M. THOMAS et M. POUCHARD, *Rev. Chim. Miner.*, 1983, **20**, p. 155.
- [7] G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, N. CHEVREAU, M. THOMAS, F. MENIL et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 1981, **16**, p. 689.
- [8] K. A. MÜLLER, *Phys. Rev. Letters*, 1959, **2**, p. 341.

de spin ( $C=1,875$ ) sur la base d'une réduction du moment magnétique : ( $\mu^2 = \mu_{\text{theor}}^2 (1 - 8 K^2 \lambda_0 / 10 Dq)$ ). En prenant  $\lambda_0 = 138 \text{ cm}^{-1}$ ,  $10 Dq \text{ Mn}^{4+} = 23\,000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $k=1$ , on calcule  $C=1,875$ , valeur très proche de celle mesurée. Les couplages à basse température sont essentiellement de type super-superéchange faisant intervenir deux oxygènes voisins (fig. 6) [7]. Le caractère antiferromagnétique résulte du couplage d'orbitales  $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$  et  $d_{zx}$  à demi-remplies pour le manganèse (IV).

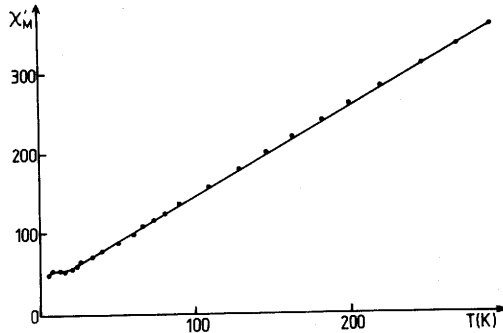


Fig. 5. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire de  $\text{Sr}_{0,50}\text{La}_{1,50}\text{Li}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}\text{O}_4$ .

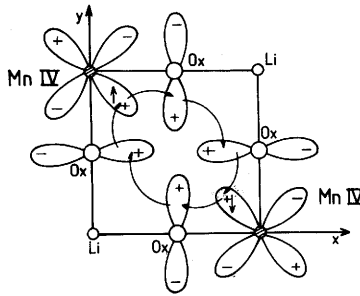


Fig. 6. — Couplage de type super-super échange entre deux orbitales  $d$  à moitié remplies du manganèse (IV) faisant intervenir deux atomes d'oxygène proches voisins.

## 5. ÉTUDE RPE

Le spectre RPE à 300 K est représenté à la figure 7. La valeur observée pour  $g_{\text{Mn(IV)}}$  ( $g=1,995 \pm 0,001$ ) est proche de celle annoncée par K. A. Müller pour le manganèse (IV) substitué au titane + (IV) au sein de la perovskite  $\text{SrTiO}_3$  ( $g=1,994 \pm 0,001$ ) [8].