Classification
Physics Abstracts
76.80 — 61.16

Contribution Mössbauer à la recherche de l'ordre cationique dans les pyrochlores CsNiFeF_6 , $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ et $\text{CsLi}_{0,5}(\text{Al}, \text{Fe})_{1,5}\text{F}_6$

F. Varret (*) et G. Courbion (**)

Groupe de Physique et Chimie des Solides, Université du Maine, F 72017 Le Mans Cedex, France

(Reçu le 20 novembre 1979, révisé le 21 décembre 1979, accepté le 2 janvier 1980)

Résumé. — L'étude des gradients de champ électrique et de la largeur de la zone critique autour de T_N , sur les pyrochlores mixtes $\text{CsLi}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{Fe}_{1+x}^{\text{III}}\text{F}_6$ et $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y^{\text{III}}\text{F}_6$, permet de prévoir l'existence d'un certain ordre cationique dans les cas suivants : systèmes non déformés CsNiFeF_6 et $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ (ordres à courte distance) et système déformé $\text{CsLi}_{0,5}(\text{Al}, \text{Fe})_{1,5}\text{F}_6$ ($0 \leq y \leq 1$, ordre à courte puis longue distance). Le gradient de champ électrique s'avère pour l'essentiel, déterminé par la charge des cations voisins. La température d'ordre magnétique varie notablement selon le composé.

Abstract. — The analysis of EFGs and critical temperature range around T_N , for the pyrochlore series $\text{CsLi}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{Fe}_{1+x}^{\text{III}}\text{F}_6$ and $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y^{\text{III}}\text{F}_6$, allows to predict cationic order in the following cases : undistorted CsNiFeF_6 and $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ (short range), distorted $\text{CsLi}_{0,5}(\text{Al}, \text{Fe})_{1,5}\text{F}_6$ (short and long range). Basically, the EFG occurs to be governed by the electric charge of the neighbouring cations. Various magnetic ordering temperatures have been measured.

1. Introduction. — L'existence d'un désordre des cations B sur le réseau 16c des pyrochlores cubiques AB_2X_6 du type RbNiCrF_6 [1] permet de concilier simplement les propriétés de symétrie locale moyenne avec l'existence de la symétrie cristalline cubique.

Toutefois on peut imaginer dans ce cas un ordre cationique local, sur des distances trop courtes pour se manifester dans des expériences de diffraction (un type d'ordre, à grande distance, accompagné d'une distorsion du réseau, a déjà été observé avec des cations de taille très différente dans le réseau 16c [2]).

La spectrométrie Mössbauer peut donner une vue locale, et si les premières études des pyrochlores de Fe^{II} ou Fe^{III} n'ont pas permis de conclure à de l'ordre cationique [3], une étude plus détaillée des pyrochlores cubiques $\text{CsFe}^{\text{II}}\text{CrF}_6$ et $\text{CsFe}^{\text{II}}\text{VF}_6$ [4] montre l'existence de deux types de site assez bien distincts.

L'observation, sur un spectre de routine de deux sites parfaitement résolus dans le pyrochlore cubique $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ a été l'amorce de la présente étude. Une expérience récente des problèmes d'ordre-désordre dans les bronzes K_xFeF_3 [5] nous ayant montré

l'intérêt d'une étude comparative à l'intérieur d'une série, nous avons décidé d'étudier les composés

2. Préparation des échantillons. — Les composés de la série ont été préparés à partir du mélange des fluorures élémentaires dans une boîte à gants sèche ; chaque mélange est porté à 800 °C pendant 12 h, sous atmosphère d'argon en tube d'or scellé.

On a contrôlé, systématiquement, par diffraction X toutes les préparations ; les spectres obtenus correspondent bien à une phase pyrochlore.

3. Spectres à température ambiante : pyrochlores non déformés $\text{CsLi}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{F}_6$. — Des spectres caractéristiques sont représentés sur la figure 1. Seuls les composés extrêmes : $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ et CsNiFeF_6 peuvent s'affiner avec des raies raisonnablement fines, dont les largeurs sont indiquées dans le tableau I (le spectre de CsNiFeF_6 a été décrit antérieurement [3] comme à raies larges ; il est décrit ici par la superposition de deux doublets).

Tous les composés intermédiaires présentent des raies très larges dont on peut rendre compte par une distribution d'interactions quadrupolaires (à cette température, il n'y a pas d'effets magnétiques ; les

(*) ERA CNRS n° 682.

(**) ERA CNRS n° 609.

Tableau I. — Paramètres hyperfins à température ambiante et températures de Néel déduites de la présente étude.

Composé	D.I. (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	% mes.	Γ (mm/s)	$\bar{T}_N$ (K)	ΔT_N
CsNiFeF ₆	0,444/0,444 ($\pm 0,01$)	0,418/0,741 ($\pm 0,02$)	72/28 (± 5)	0,296/0,248 ($\pm 0,02$)	6,2	0,3
CsLi _{0,1} Ni _{0,8} Fe _{1,1} F ₆	0,442				5,6	0,9
CsLi _{0,25} Ni _{0,5} Fe _{1,25} F ₆	0,443				< 4,2	—
CsLi _{0,4} Ni _{0,2} Fe _{1,4} F ₆	0,440				8,0 $\pm$ 0,5	2,5
CsLi _{0,5} Fe _{1,5} F ₆	0,445/0,443	0,752/1,534	69/31	0,300/0,283	9,3	0,5
CsLi _{0,5} Fe _{1,5} F ₆ trempé	0,442/0,442	0,746/1,499	71/29	0,320/0,300	8,6	0,5
CsLi _{0,5} Fe ₁ Al _{0,5} F ₆	0,443/0,439	0,804/1,600	62/38	0,322/0,322	< 4,2	—
CsLi _{0,5} Fe _{0,75} Al _{0,75} F ₆	0,446/0,439	0,813/1,574	49/51	0,370/0,356	—	—
CsLi _{0,5} Fe _{0,5} Al ₁ F ₆	0,461/0,442 $\pm 0,002$	0,848/1,544 $\pm 0,005$	33/66 ± 2	0,438/0,376 $\pm 0,005$	— $\pm 0,2$	—

D.I. = déplacement isomérique, relatif au fer à température ambiante.
 ΔE_Q = séparation quadrupolaire = $| (eQV_{zz}/2) \sqrt{1 + \eta^2/3} |$.
% mes. = surface relative du doublet considéré.
 Γ = largeur à mi-hauteur (profil lorentzien).
 $\bar{T}_N$, ΔT_N définis dans le texte (partie V).

Fig. 1. — Spectres Mössbauer à température ambiante, système Li^INi^{II}Fe^{III}.

[Room temperature spectra, system (Li^I, Ni^{II}, Fe^{III}).]

spectres restent d'ailleurs inchangés jusque vers 10 K). Ce résultat est compatible avec l'impossibilité d'un ordre cationique pour x quelconque.

Nous avons effectué l'analyse en distribution [6] de tous ces spectres ; la figure 2 en présente les résultats, après lissage selon la formule de [7] (largeur de raie unique, $\Gamma = 0,20$ mm/s).

Fig. 2. — Distribution d'interactions quadrupolaires, obtenue par affinement des spectres à 300 K (après lissage ; courbes tracées à la main) système Li^INi^{II}Fe^{III}. En pointillé : échantillon trempé. (Formules abrégées Li_x, correspondant à CsLi_xNi_{1-2x}Fe_{1+x}F₆.)

[Quadrupole splitting distributions at room temperature, system (Li^I, Ni^{II}, Fe^{III}) : smoothed histograms, least square fitted. Quenched sample (dotted line).]

Cette analyse qui montre l'existence de deux pôles bien distincts pour CsNiFeF_6 , confirme la présence de deux sites. La comparaison immédiate avec les composés intermédiaires implique la présence d'un certain ordre dans les composés extrêmes, bien que la diffraction X leur attribue une structure cubique [8].

On peut déduire des affinements de la figure 1 les taux d'occupation des deux types de sites concernés dans chaque composé. Un spectre fait à 15 K avec $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ donne les mêmes intensités relatives qu'à température ambiante, et montre tout d'abord que la fraction résonnante prend une valeur identique dans les deux types de site, ce qui permet de se fier aux surfaces relatives mesurées. Toutefois, du fait du recouvrement des raies, la détermination des largeurs n'est pas très précise et il résulte une incertitude importante sur les surfaces relatives.

Le taux d'occupation des sites de Fer est vraisemblablement le même dans les deux composés extrêmes, CsNiFeF_6 et $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$. Les taux simples les plus proches sont 2 : 1 et 3 : 1 pour lesquels les surfaces relatives sont 66 %, 33 % et 75 %, 25 %. A ce stade de notre étude, le taux le plus probable est 2 : 1 car c'est vers lui que tendent les surfaces relatives lorsque l'on considère un échantillon à raies fines et résolues ($\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$) comparé à des échantillons dont les raies sont plus larges (le même, trempé) ou moins résolues (CsNiFeF_6). Toutefois il faut remarquer que le mécanisme exact de la variation des surfaces relatives par effet de recouvrement ne nous est pas connu, et que par ailleurs les effets d'épaisseur effective agissent en sens contraire.

4. Spectres à température ambiante, série $\text{CsLi}_{0,5}(\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y)\text{F}_6$. — Des spectres caractéristiques sont indiqués sur la figure 3. Au contraire de la série précédente, on passe d'un bout à l'autre de la série en conservant une distribution d'interactions quadrupolaires à deux pôles, légèrement élargis vers le milieu de la série (Fig. 4). La séparation quadrupolaire, pour chacun des pôles, est pratiquement constante, alors que les proportions correspondantes varient de manière continue (Tableau I).

Une étude cristallographique [8] montre que le pyrochlore se déforme de manière visible par diffraction X lorsque la proportion d' Al^{3+} dépasse la formule ($\text{Fe}_1\text{Al}_{0,5}$); cette déformation nécessite l'existence d'un certain type d'ordre à longue distance. Remarquons que cette valeur ne représente rien de particulier pour la variation de l'écart quadrupolaire et des proportions.

Remarquons aussi que, pour cette série, on n'observe pas les distributions très larges que l'on pourrait espérer avec des compositions intermédiaires qui interdisent un ordre cationique local. L'explication la plus naturelle est que Fe^{3+} et Al^{3+} , ayant même charge, contribuent de manière identique au gradient de champ électrique. La légère dissymétrie observée dans le spectre du composé le plus pauvre en fer est

Fig. 3. — Spectres Mössbauer à température ambiante, série $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Al}^{\text{III}}$. (Formules abrégées $\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y$ correspondant à $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y\text{F}_6$.)

[Room temperature spectra, system (Fe^{III} , Al^{III}).]

Fig. 4. — Distribution d'interactions quadrupolaires, série $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Al}^{\text{III}}$. (Formules abrégées $\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y$ correspondant à $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y\text{F}_6$.)

[Quadrupole splitting distributions at room temperature, system (Fe^{III} , Al^{III}).]

attribuée à un ralentissement de la relaxation électronique de Fe^{3+} ; cet effet, amplifié dans le composé ($\text{Fe}_{0,25}\text{Al}_{1,25}$) (spectre non figuré), impose une limite à l'analyse des gradients dans la série.

La quantité de fer dans chaque site varie linéairement avec y ; toutefois les lois linéaires extrapolées jusqu'à $y = 1,5$ ne donnent pas la quantité nulle impliquée par la formule générale ($\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y$). Dans ces conditions il n'y a pas d'interprétation simple de la variation de ces quantités; alors il paraît difficile que le composé $\text{CsLi}_{0,5}\text{Al}_{1,5}\text{F}_6$ puisse présenter le même type d'ordre que les composés mixtes Fe-Al étudiés.

5. Etude de la transition vers l'état magnétique ordonné. — Au voisinage de la température critique de transition vers un état magnétiquement ordonné (T_c ou T_N), les effets locaux tels que les impuretés, les distorsions locales, les voisinages, peuvent se manifester très violemment; les phénomènes caractéristiques de la mise en ordre magnétique, au lieu de survenir brutalement, se trouvent étalés sur une zone de température d'autant plus grande que les causes de désordre sont nombreuses. En spectrométrie Mössbauer (sans rentrer dans la discussion sur la nature du phénomène, dynamique et statique), on observe de manière très générale des élargissements de raies très considérables, capables éventuellement

de faire disparaître la structure résolue du spectre.

Des spectres de ce type ont été observés à 4,2 K sur tous les composés étudiés (Fig. 5), sauf bien sûr ceux qui présentent encore un spectre paramagnétique. Il faut préciser que, dans cette zone critique, ce sont les spectres à raies fines qui sont l'exception, et nécessitent un état cristallin de grande qualité [9]; l'observation de spectres élargis comme ceux de la figure 5 ne signifie pas forcément qu'il existe un désordre local dans tous ces composés.

Une autre méthode d'étude de la zone critique est la méthode du *scan thermique*, méthode rapide consistant à mesurer en fonction de la température, à une vitesse constante coïncidant avec une raie paramagnétique, l'absorption résonnante [5]; le résultat est proportionnel à la fraction paramagnétique représentant la proportion de noyaux paramagnétiques. Les résultats de cette étude sont indiqués sur la figure 6; on en a déduit une température T_N moyenne (définie par $F_p = 0,5$) et une largeur de la zone critique (définie par $0,25 \leq F_p \leq 0,75$), dont les valeurs sont indiquées dans le tableau I.

Fig. 5. — Spectres Mössbauer à 4,2 K. (Formules abrégées Li_x correspondant à $\text{CsLi}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{F}_6$.)

[Mössbauer spectra at 4.2 K.]

Fig. 6. — Fraction paramagnétique, mesurée en fonction de la température (courbe en pointillé : échantillon trempé). (Formules abrégées Li_x correspondant à $\text{CsLi}_x\text{Ni}_{1-2x}\text{Fe}_{1+x}\text{F}_6$.)

[Paramagnetic ratio versus temperature. Quenched sample (dotted line).]

A côté des phénomènes généraux qui font l'objet de la discussion, nous attirons l'attention sur le comportement particulier de $\text{CsLi}_{0,4}$, qui semble caractéristique d'un échantillon inhomogène (ces phases éventuelles sont peu discernables par rayons X, vu la faible variation du paramètre cristallin dans la série).

6. Discussion. — Le problème posé est celui de l'ordre cationique éventuel (Li^I , Ni^{II} , Fe^{III} , Al^{III})

dans les sites 16c du réseau pyrochlore. On peut faire deux remarques préliminaires :

a) En l'absence d'effets de substitution cationique, la structure pyrochlore idéale, non déformée, offre des sites 16c tous équivalents ; la symétrie locale autorise un gradient de champ électrique non nul. On imagine donc assez mal qu'une distribution parfaitement aléatoire des cations puisse conduire à une distribution d'écarts quadrupolaires centrée sur deux pôles distincts.

b) Lorsque les mesures de diffraction X concluent à une structure non déformée (cubique), l'existence de distorsions locales n'est pas exclue ; on peut y associer de l'ordre cationique local.

Un premier travail consiste à faire la part des effets dus au réseau (distorsion) et des effets cationiques purement locaux (effets de charges et de déplacement local des fluors) dans les variations d'interaction quadrupolaire observées :

Bien que la distorsion du réseau se manifeste différemment dans $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ (qui n'est pas distordu), $\text{CsNa}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ [10] et $\text{CsLi}_{0,5}\text{Al}_1\text{Fe}_{0,5}\text{F}_6$ (ces deux derniers étant distordus différemment), on retrouve des séparations quadrupolaires pratiquement identiques (respectivement 1,50, 1,56, 1,54 mm/s et 0,75, —, 0,85 mm/s pour les deux doublets). Par conséquent, la distorsion du réseau n'affecte pas sensiblement les écarts quadrupolaires.

Les distributions de séparations quadrupolaires observées sont donc dues aux effets cationiques purement locaux ; le fait que la substitution $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Al}^{\text{III}}$ n'introduise que peu d'effets, indique que pour l'essentiel, seule la charge du cation intervient.

L'observation de deux pôles dans les distributions de séparations quadrupolaires correspond donc à un ordre cationique, ordre local concernant Li^{I} , Ni^{II} et Fe^{III} dans les deux composés CsNiFeF_6 et $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$. Pour les composés de la série $\text{CsLi}_{0,5}(\text{Fe}, \text{Al})_{1,5}\text{F}_6$, il y a un ordre entre Li^{I} et globalement (Fe^{III} , Al^{III}) ; cet ordre se maintient dans la partie étudiée de la série, d'abord à courte distance ($y < 0,5$), puis à longue distance ($0,5 < y < 1$) lorsque la distorsion du réseau devient visible par diffraction.

L'étude au voisinage de T_N permet de compléter cette analyse, dans la mesure où la finesse de la transition nécessite un ordre strict pour CsNiFeF_6 et $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$. Par ailleurs l'observation d'une variation linéaire de T_N avec la composition (loi de Vegard magnétique) permettrait de conclure qu'il s'agit du même type d'ordre pour tout le domaine de composi-

tion. Ce n'est pas le cas dans la série

les deux composés extrêmes présentent donc vraisemblablement des types d'ordre différents.

Enfin on peut tenter d'évaluer la portée de l'ordre cationique local, dans le cas de CsNiFeF_6 et $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$, composés appartenant à une série qui s'avère sensible aux effets de distribution cationique. On peut associer à un ordre local une structure en domaines distordus dont il s'agit de mesurer l'extension. Admettons que les fer en limite de domaines ont une interaction quadrupolaire différente de celle des fer intérieurs ; ces fer en limite sont alors responsables des ailes des pôles de distribution de la figure 2, ce qui permet d'en estimer, très grossièrement, la proportion à quelque 20 % au maximum. Une telle proportion est atteinte dans un système de domaines cubiques adjacents lorsque la dimension de l'arête correspond à 15 sites de fer (sites totaux $15^3 = 3\,375$, sites intérieurs $14^3 = 2\,744$, soit $\sim 80\%$ du total) ; chaque domaine cubique contient alors $3\,375/16$, soit environ 200 mailles de la structure pyrochlore ; l'arête du cube, voisine de 6 mailles, représente donc un ordre de grandeur de la portée de l'ordre cationique local. (Cet ordre de grandeur est une estimation *minimum*, faite dans une hypothèse basse de l'épaisseur des parois entre domaines distordus, par ailleurs largement inférieure à la dimension minimale d'une zone ordonnée visible par rayons X estimée à quelques dizaines de mailles.)

Pour mettre en évidence un effet de taille de domaines, nous avons étudié un échantillon trempé de $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$ dont les résultats sont indiqués en pointillé sur les figures 2 et 6 (c'est bien sûr le tube d'or scellé qui a été trempé dans l'eau). On observe sur la figure 2 un léger affaiblissement des pôles de la distribution, au profit de la partie intermédiaire, que notre analyse attribue à des fer *en limite* ; la trempe a donc conduit à une réduction de la portée de l'ordre à courte distance. La température d'ordre magnétique est légèrement abaissée, ce qui n'est pas choquant ; par contre la largeur de la transition ne paraît pas affectée, ce qui nous incite à ne pas pousser trop loin les déductions d'une étude purement Mössbauer.

7. Conclusion. — L'étude d'une série complète de composés est souvent nécessaire pour mettre en évidence les propriétés de composés particuliers : ordre cationique à courte distance, dans les pyrochlores cubiques CsNiFeF_6 et $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5}\text{F}_6$; ordre cationique à courte puis à longue distance se maintenant dans la partie étudiée de la série $\text{CsLi}_{0,5}\text{Fe}_{1,5-y}\text{Al}_y\text{F}_6$ ($0 \leq y \leq 1$).

Bibliographie

- [1] BABEL, D., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **B 387** (1972) 161.
  - [2] JACOBONI, C., Thèse Université Paris VI (1975).
COURBION, G., JACOBINI, C., DE PAPE, R., *Acta Cryst.* **B 32** (1976) 3190.
FEREY, G., LEBLANC, M., DE PAPE, R., *J. Solid State Chem.* (sous presse).
  - [3] BANKS, E., DELUCA, J. A., BERKOOZ, O., *J. Solid. State Chem.* **6** (1973) 569.
  - [4] CALAGE, Y., VARRET, F., *Chem. Phys. Lett.* **55** (1978) 380.
  - [5] FEREY, G., Thèse, Université (1976).
FEREY, G., DE PAPE, R., VARRET, F., *J. Physique Colloq.* **38** (1977) C7-107.
  - [6] TEILLET, J., VARRET, F., Programmes de calcul non publiés.
  - [7] Formule P_i (lissé) = $(P_{i-1} + 2 P_i + P_{i+1})/4$.
  - [8] COURBION, G., Thèse, Le Mans (1979).
  - [9] WERTHEIM, G. K., *Mössbauer Effect Methodology* **4** (1968) 159.
  - [10] COURBION, G., VARRET, F., résultats non publiés.
-