Propriétés magnétiques des ions d3 dans des structures lamellaires

Gilles Le Flem, Claude Delmas, François Ménil, Michel Niel, Christian Cros,
Claude Fouassier, M. Pouchard

► To cite this version:

Gilles Le Flem, Claude Delmas, François Ménil, Michel Niel, Christian Cros, et al.. Propriétés magnétiques des ions d3 dans des structures lamellaires. Journal de Physique Colloques, 1977, 38 (C7), pp.262-265. 10.1051/jphyscol:1977750 . jpa-00217253

HAL Id: jpa-00217253

<https://hal.science/jpa-00217253>

Submitted on 1 Jan 1977

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES IONS d^3 DANS DES STRUCTURES LAMELLAIRES

G. LE FLEM, C. DELMAS, F. MENIL, M. NIEL, C. CROS, C. FOUASSIER et M. POUCHARD

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I,
351 cours de la Libération, 33405 Talence, Cedex, France

Résumé. — Les propriétés magnétiques des phases bidimensionnelles VX_2 ($X = \text{Cl, Br, I}$) et ACrO_2 ($A = \text{Li, Na, K}$) ont été étudiées entre 4,2 et 800 K. Les intégrales d'échange ont été calculées sur la base d'un modèle de Heisenberg bidimensionnel. Les résultats obtenus impliquent de fortes interactions antiferromagnétiques à l'intérieur des couches. La nature des couplages est discutée.

Abstract. — The magnetic properties of 2D antiferromagnetic VX_2 ($X = \text{Cl, Br, I}$) and ACrO_2 ($A = \text{Li, Na, K}$) phases have been studied in the temperature range 4.2-800 K. The exchange integrals have been calculated according to a Heisenberg two-dimensional model. The results obtained involve strong antiferromagnetic interactions inside the layers. The nature of the couplings is discussed.

Le caractère anisotrope de la structure cristalline d'un matériau n'est pas sans influence sur ses propriétés magnétiques. C'est ainsi que la compréhension des phénomènes critiques et l'établissement des diagrammes de phase magnétique ont permis de dégager depuis quelques années le concept de dimensionalité des interactions magnétiques.

Il s'agit de déterminer les conditions d'existence d'une température d'ordre et de calculer la valeur des intégrales d'échange en prenant en considération la dimensionalité de la structure (1D : chaînes, 2D : couches, 3D : tridimensionnelle), la topologie des ions magnétiques et le nombre de composantes n du paramètre d'ordre ($n = 1$: Ising, $n = 2$ XY, $n = 3$: Heisenberg).

Cette nouvelle approche des relations entre structure et propriétés magnétiques peut être illustrée par l'étude des deux familles de composés lamellaires VX_2 ($X = \text{Cl, Br, I}$) et ACrO_2 ($A = \text{Li, Na, K}$) dont les ions magnétiques V^{2+} et Cr^{3+} possèdent le même nombre quantique de spin $S = 3/2$ et la même topologie au sein de leur structure cristalline respective.

Les dihalogénures VCl_2 , VBr_2 et VI_2 sont caractérisés par une structure à couches de type CdI_2 . Le réseau peut être décrit comme constitué par des feuillets $[\text{VX}_2]$ d'octaèdres mettant en commun six de leurs arêtes et se développant perpendiculairement à l'axe c (figure 1). Ces feuillets se déduisent les uns des autres par simple translation le long de l'axe c . Les ions V^{2+} situés au sein des plans successifs sont distants d'une valeur égale au paramètre a . Entre plans 001 adjacents, les distances séparant les ions

V^{2+} les plus proches sont égales au paramètre c (tableau I) [1].

TABLEAU I
Paramètres des phases VX_2 [1]

	VCl_2	VBr_2	VI_2
a (Å)	3,601	3,776	4,057
c (Å)	5,835	6,229	6,750

FIG. 1. — Structure des phases VX_2 .

Les oxydes ACrO_2 appartiennent au type structural $\text{NaFeO}_2\alpha$ caractérisé par un empilement ABCABC des atomes d'oxygène. La structure est donc constituée

de feuillets $(\text{CrO}_2)_n^-$ d'octaèdres à arêtes communes séparés par des couches de cations alcalins (figure 2). Les ions Cr^{3+} au sein des couches oxygénées sont distants d'une valeur égale au paramètre a . Les distances Cr-Cr intercouche entre premiers voisins sont

FIG. 2. — Structure des phases ACrO_2 .

TABLEAU II
Evolution des paramètres cristallographiques des phases ACrO_2 [2]

	LiCrO_2	NaCrO_2	KCrO_2
a (Å)	2,90	2,97	3,02
c (Å)	14,43	15,94	17,76
$d_{\text{Cr-Cr}}^{\text{intracouche}}$ (Å)	2,90	2,97	3,02
$d_{\text{Cr-Cr}}^{\text{intercouche}}$ (Å)	5,02	5,58	6,17

nettement supérieures (tableau II) [2]. Les susceptibilités magnétiques de tous ces composés ont été mesurées de 4,2 à 800 K. Pour tenir compte de l'effet Zeeman du second ordre et du couplage spin orbite, les valeurs mesurées de la susceptibilité magnétique χ_M^{mes} ont été corrigées à l'aide de la relation suivante établie pour un terme fondamental $^4\text{A}_{2g}$:

$$\chi_M^S = \frac{\chi_M^{\text{mes}} - 8 k^2 N \mu_B^2 / \Delta}{1 - 8 k^2 \lambda_0 / \Delta}.$$

Dans cette expression N est le nombre d'Avogadro, μ_B le magnéton de Bohr, λ_0 le paramètre de couplage spin orbite, k le facteur de liaison déterminé par RPE, Δ l'éclatement dû au champ de ligande, déterminé par des mesures optiques (tableau III) [3].

Les courbes $\chi_M^S = f(T)$ pour les phases VX_2 et $(\chi_M^S)^{-1} = f(T)$ pour les phases ACrO_2 sont représentées aux figures 3 et 4. Les valeurs de la constante de Curie, du moment effectif, de la température de Curie paramagnétique correspondantes sont ras-

TABLEAU III
Paramètres de corrections des susceptibilités magnétiques [1, 2]

	VCl_2	VBr_2	VI_2	LiCrO_2	NaCrO_2	KCrO_2
g'	1,97	1,99	2,02	1,98	1,98	1,98
k	0,78	0,43	0	0,7	0,7	0,7
Δ (cm ⁻¹)	9.200	8.600	7.900	17.500	17.100	16.600

FIG. 3. — Variation thermique des susceptibilités observées et calculées pour les phases VX_2 .

FIG. 4. — Variation thermique des susceptibilités réciproques observées et calculées pour les phases ACrO_2 .

semblées au tableau IV. Les valeurs de μ_{eff} sont comparées à celles calculées dans l'hypothèse de la seule contribution de spin pour $S = 3/2$.

Calcul de l'intégrale d'échange. — La morphologie des deux types structuraux impliqués laissait prévoir que les couplages magnétiques à l'intérieur des plans

TABLEAU IV
Données magnétiques expérimentales
et théoriques relatives aux phases VX_2 et $ACrO_2$.

	VCl_2	VBr_2	VI_2	$LiCrO_2$	$NaCrO_2$	$KCrO_2$
C_M	1,96	2,07	2,07	1,83	1,75	1,72
$\mu_{eff} (\mu_B)$	3,96	4,07	4,07	3,82	3,74	3,71
$g\sqrt{S(S+1)} (\mu_B)$	3,815	3,854	3,912	3,83	3,83	3,83
$\theta_p (K)$	- 437	- 335	- 143	- 680	- 280	- 155

où

$$\frac{Ng^2 \mu_B^2}{\chi_M^S J} = 3 \left[x + 4 + \frac{3,20}{x} - \frac{2,816}{x^2} + \frac{0,08}{x^3} + \frac{3,45}{x^4} - \frac{3,99}{x^5} \right]$$

$$x = \frac{kT}{JS(S+1)} \quad (4)$$

Le tableau V présente les résultats obtenus qui sont illustrés également par les figures 3 et 4.

TABLEAU V
Intégrales d'échange intraplanaires des phases VX_2
et $ACrO_2$

	VCl_2	VBr_2	VI_2	$LiCrO_2$	$NaCrO_2$	$KCrO_2$
$J/k (K)$	- 26	- 16	- 6	- 40	- 20	- 12

Interprétations des résultats obtenus. — A basse température la variation thermique de la susceptibilité magnétique de VCl_2 , VBr_2 et $KCrO_2$ est très faible. En revanche pour VI_2 , $LiCrO_2$ et $NaCrO_2$ elle présente un maximum respectivement à 25, 75 et 50 K, ce qui suppose l'existence d'une température critique T_C au-dessous de laquelle s'établirait l'ordre à grande distance.

D'une manière générale dans un modèle de Heisenberg l'existence d'une différence entre T_C et le maximum de susceptibilité reflète la présence d'un ordre à courte distance au-dessus de T_C . Cet écart s'accroît lorsque la dimensionalité du système s'abaisse [5]. Pour VI_2 , $LiCrO_2$ et $NaCrO_2$ les températures T_C sont proches respectivement de 15 K, 60 K et 40 K.

Le modèle de Heisenberg idéal exclut l'existence d'une température critique différente de zéro pour un système bidimensionnel. Un écart à l'idéalité du modèle peut résulter soit de l'existence d'une anisotropie caractérisée par un champ H_A soit d'un couplage J' non négligeable entre plans.

L'influence de l'anisotropie a été discutée par De Jongh, Bloembergen et Colpa [6]. Ces auteurs montrent que tout modèle idéal où intervient un champ H_A se traduit par l'existence d'une température

étaient nettement supérieurs aux couplages entre plans. D'autre part les valeurs des températures de Curie paramagnétiques supposaient des interactions anti-ferromagnétiques (AF) prépondérantes.

Ces deux hypothèses nous ont conduits à déterminer les intégrales d'échange intraplanaires des phases VX_2 et $ACrO_2$ à partir des calculs de Rushbrooke et Wood pour des interactions AF bidimensionnelles dans le cas de mailles triangulaires [4].

Pour ce modèle la susceptibilité χ_M^S est liée à la température T par la relation :

T_C bidimensionnelle toujours supérieure à la température $T_C^{(2)}$ définie d'après Stanley et Kaplan par la relation

$$T_C^{(2)} = \frac{1}{5} (Z - 1) [2S(S+1) - 1] \frac{|J|}{k}$$

où Z représente le nombre de premiers voisins dans le plan [7].

Les valeurs de $T_C^{(2)}$ calculées pour toutes les phases étudiées excluent l'hypothèse d'une anisotropie notable, puisqu'elles sont nettement supérieures aux températures où les susceptibilités passent par des maxima (tableau VI).

TABLEAU VI
Températures de Stanley-Kaplan des phases VX_2
et $ACrO_2$

	VCl_2	VBr_2	VI_2	$LiCrO_2$	$NaCrO_2$	$KCrO_2$
$T_C^{(2)} (K)$	143	98	42	254	130	78

En revanche l'influence d'une interaction interplanare J' se traduira par un certain ordre tridimensionnel qui peut être confirmé par la mesure du coefficient critique β caractérisant l'évolution de l'aimantation du sous-réseau au voisinage de la température d'ordre. A titre d'exemple, nous avons déterminé ce coefficient pour la phase $LiCr_{0,99}Fe_{0,01}O_2$ à partir d'une étude par résonance Mössbauer. La valeur obtenue $\beta = 0,25$ est à comparer aux valeurs théoriques calculées pour des modèles bidimensionnels ($\beta \approx 0,125$) ou tridimensionnels ($\beta \approx 0,33$) [8]. Elle suggère la présence simultanée de corrélations magnétiques bi- et tridimensionnelles en dessous du point d'ordre.

Les valeurs des intégrales d'échange peuvent être interprétées à l'aide de la théorie du superéchange. Dans toutes les phases considérées les atomes de vanadium ou de chrome sont au centre d'octaèdres liés à leurs voisins par six arêtes et l'angle métal-ligande-métal diffère peu de 90° . Trois types d'interactions intraplanaires sont à considérer :

- un couplage AF par recouvrement direct des orbitales t_{2g} ,
- des couplages F par superéchange de type délocalisation $t_{2g}-p-e_g$,
- des couplages par superéchange de type corrélation $t_{2g}-p-e_g : F$; $e_g-s-e_g : AF$; $e_g-p\sigma-p\sigma'-e_g : F$ et $t_{2g}-p\pi-p\pi'-t_{2g} : F$.

Pour la séquence VCl_2 , VBr_2 , VI_2 , le renforcement des interactions ferromagnétiques coïncide avec une augmentation des distances V-V et un accroissement du caractère covalent de la liaison métal-halogène. L'évolution de J/k s'explique par l'affaiblissement des couplages directs AF très sensibles aux distances V-V et par l'extension des orbitales p plus importante que celle des orbitales s lors du passage du chlore à l'iode. Le couplage $t_{2g}-p-e_g$ ainsi que les couplages par

doubles corrélations qui sont ferromagnétiques, prendraient alors une importance accrue par rapport aux interactions AF e_g-s-e_g .

Pour les phases $ACrO_2$ les interactions directes AF sont prédominantes et l'évolution de J/k est liée à l'accroissement de la distance Cr-Cr avec l'élément alcalin. Les interactions par superéchange ne varient pas sensiblement : à l'augmentation de la covalence de la liaison Cr—O avec le caractère électropositif de l'alcalin s'oppose une dilatation du réseau résultant de l'accroissement de la taille de l'alcalin.

On peut aussi comparer l'évolution des interactions interplanaires pour ces deux familles de composés : l'augmentation de la distance Cr-Cr intercouches coïncide avec la diminution de la température d'ordre observée dans les phases $ACrO_2$ lorsqu'on passe du lithium au potassium. En revanche dans le cas des halogénures de vanadium, l'établissement d'un ordre à grande distance n'est observable uniquement que pour VI_2 tout au moins au-dessus de 4,2 K. Ce phénomène est à attribuer au caractère très covalent des liaisons vanadium-iode dont la conséquence est l'existence de fortes interactions interplanaires V-I-I-V par *super super-échange*.

Bibliographie

- [1] NIEL, M., Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux I, 1976.
- [2] DELMAS, C., Thèse de doctorat ès sciences, Université de Bordeaux I, 1976.
- [3] FIGGIS, B. N., *Introduction to Ligand Fields* (Intersciences, Publ. New York) 1961.
- [4] RUSHBROOKE, G. S. et WOOD, J. P., *Mol. Phys.* **6** (1963) 409.
- [5] DE JONGH, L. J. et MIEDEMA, A. R., *Adv. Phys.* **23** (1974) 1.
- [6] DE JONGH, L. J., BLOEMBERGEN, P. et COLPA, J. H. P., *Physica* **58** (1973) 305.
- [7] STANLEY, H. E. et KAPLAN, T. A., *Phys. Rev. Lett.* **17** (1966) 913.
- [8] FISCHER, M. E., *Rep. Prog. Phys.* **30** (1967) 615.