La paire $Gd^{3+}-O^{2-}$ dans $RbCaF_3$: une sonde sensible pour l'étude par R.P.E. de la transition structurale a 193 K

J.Y. Buzaré, J.J. Rousseau, J.C. Fayet

► To cite this version:

J.Y. Buzaré, J.J. Rousseau, J.C. Fayet. La paire $Gd^{3+}-O^{2-}$ dans $RbCaF_3$: une sonde sensible pour l'étude par R.P.E. de la transition structurale a 193 K. Journal de Physique Lettres, 1977, 38 (21), pp.445-448. 10.1051/jphyslet:019770038021044500 . jpa-00231417

HAL Id: jpa-00231417

<https://hal.science/jpa-00231417>

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.

Classification
 Physics Abstracts
 76.30K — 64.70K

LA PAIRE $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ DANS RbCaF_3 : UNE SONDE SENSIBLE POUR L'ÉTUDE PAR R.P.E. DE LA TRANSITION STRUCTURALE A 193 K

J. Y. BUZARÉ, J. J. ROUSSEAU et J. C. FAYET

Laboratoire de Spectroscopie du Solide (*)
 Faculté des Sciences du Mans, 72017 Le Mans Cedex, France

(Reçu le 6 juillet 1977, révisé le 30 septembre 1977, accepté le 4 octobre 1977)

Résumé. — L'étude par R.P.E. d'un cristal de RbCaF_3 dopé avec Gd_2O_3 révèle l'existence de la paire $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ qui constitue une des liaisons du complexe octaédrique $|\text{GdOF}_5|^{4-}$. On discute la valeur des paramètres de l'Hamiltonien de Spin et on montre l'intérêt du système comme sonde pour l'étude de la transition displacive de RbCaF_3 à 193 K.

Abstract. — The E.P.R. investigation of $\text{RbCaF}_3 : \text{Gd}_2\text{O}_3$ reveals the $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ n.n. pair which constitutes a bond of an octahedral $|\text{GdOF}_5|^{4-}$ complex. The spin Hamiltonian parameters are discussed. Moreover the pair constitutes a sensitive probe for an E.P.R. investigation of the displacive transition which occurs at 193 K in RbCaF_3 .

1. Introduction. — Récemment une transition structurale comparable à celle qui se produit à 105 K dans SrTiO_3 a été mise en évidence dans RbCaF_3 , RbCdF_3 , TlCdF_3 [1, 2, 3]. Dans SrTiO_3 les études par R.P.E. ont été efficaces, tant pour la détermination du groupe d'espace de la phase tétragonale à basse température [4] que pour une mesure directe du paramètre d'ordre et l'étude des phénomènes critiques [5]. De même dans les fluoperovskites précédentes, on a cherché à développer des sondes paramagnétiques spécifiques de la distorsion tétragonale.

Le principe de ces sondes est de marquer une liaison atomique qui tourne dans le plan (001) de $\pm \varphi$ lors de la distorsion tétragonale qui est due aux rotations alternées des octaèdres de fluors autour d'un axe $|001|$. La sensibilité des sondes est fonction de l'importance du déplacement des raies de résonance lorsque l'angle que fait la liaison marquée avec le champ magnétique varie. Ainsi le centre V_K a été utilisé dans RbCdF_3 [3] et RbCaF_3 [6], la paire $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ l'a été dans RbCdF_3 [7].

Dans cette lettre, nous décrirons les propriétés d'une sonde plus sensible que les précédentes. Il s'agit de la paire $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$.

2. Etude de la paire $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ dans RbCaF_3 à 300 K. — Le spectre R.P.E. des ions de transition dans un état S soumis à un fort champ cristallin axial est caractérisé par une raie de résonance paramagnétique dont les paramètres sont $g_\perp^{\text{eff}} \simeq 2S + 1$; $g_\parallel \simeq 2$.

L'ion Fe^{3+} associé à une lacune d'oxygène dans SrTiO_3 [5] ou à un ion O^{2-} dans RbCdF_3 [7] est dans cette situation.

En dopant RbCaF_3 avec Gd_2O_3 nous avons cherché à réaliser la paire $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ (Fig. 1) en espérant un fort champ axial pour obtenir une plus forte anisotropie ($g_\perp^{\text{eff}} \simeq 8$, $g_\parallel \simeq 2$) que dans les systèmes précédents ($g_\perp^{\text{eff}} \simeq 6$, $g_\parallel \simeq 2$). Le choix de RbCaF_3 repose

FIG. 1. — Le complexe $|\text{GdOF}_5|^{4-}$ orienté suivant $|010|$. Les flèches courbes indiquent les axes d'ordre quatre des deux types de domaines observés dans la phase tétragonale.

[The $|\text{GdOF}_5|^{4-}$ cluster along $|010|$. The bended arrows indicate the four-fold axis of the two types of domains in the tetragonal phase.]

sur l'intérêt suscité actuellement par ce composé et sur une bonne adaptation des rayons ioniques des éléments substitués :

$$(r_{\text{Gd}} + r_{\text{O}} = 1,08 + 1,26 = 2,34 \text{ \AA} ;$$

$$r_{\text{Ca}} + r_{\text{F}} = 1,14 + 1,19 = 2,33 \text{ \AA}) .$$

(*) Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S. n° 682.

Cette adaptation était *a priori* un indice favorable de réussite de dopage par une sonde peu perturbatrice.

Le spectre RPE en bande X du cristal dopé indique l'existence d'un centre unique qui possède les caractéristiques escomptées. L'interprétation complète du spectre nécessite la diagonalisation de la matrice correspondant à l'hamiltonien :

$$\mathcal{H} = g_{\parallel} \beta H_z S_z + g_{\perp} \beta (H_x S_x + H_y S_y) + \frac{1}{3} b_2^0 O_2^0 + \frac{1}{60} (b_4^0 O_4^0 + b_4^4 O_4^4)$$

dans lequel nous avons négligé les termes du 6^e ordre.

Après affinement les valeurs obtenues pour les paramètres sont les suivantes :

$$g_{\parallel} = g_{\perp} = 1,9915; \\ b_2^0 = \pm 2615 \quad b_4^4 = \pm 100 \quad b_4^0 = \mp 5 (10^{-4} \text{ cm}^{-1}).$$

Les paramètres b_2^0 et b_4^4 sont de même signe. La valeur faible de b_4^0 qui a un signe différent n'est pas significative. Elle est le résultat d'un ajustement dans le cadre de l'approximation utilisée.

L'absence de structure superhyperfine fait que l'on ne peut confirmer la formation du complexe $[\text{GdOF}_5]^{4-}$. Cependant pour les ions ^8S les paramètres de l'Hamiltonien de spin semblent pouvoir s'interpréter par la somme de contributions de chacun des ligands [10] :

$$b_n^m = \sum_i \bar{b}_n^i \left(\frac{R_0^i}{R_1^i} \right)^{t_n^i} K_n^m(\theta_i, \varphi_i)$$

$\bar{b}_n^i$, t_n^i sont des paramètres caractéristiques du ligand et de la coordinence. R_0^i est une distance de référence, R_1^i la distance ion-ligand dans le cristal considéré, $K_n^m(\theta_i, \varphi_i)$ un facteur de coordination analogue aux harmoniques tesseraux.

$\bar{b}_2$, t_2 sont connus pour O^{2-} d'après les mesures sous contrainte uniaxiale dans $\text{CaO} : \text{Gd}^{3+}$ (10) où l'ion Gd^{3+} est en coordinence 6 :

$$\bar{b}_2 = -2000 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}; \quad t_2 = 0,4 \\ R_0 = d_{\text{Ca-O}} = 2,398 \text{ Å} (\text{CaO}); \\ R_1 = d_{\text{Ca-F}} = 2,227 \text{ Å} (\text{RbCaF}_3).$$

En admettant que l'ion O^{2-} a une contribution prépondérante on trouve $b_2^0 = -2060 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. On justifie ainsi l'ordre de grandeur de la valeur expérimentale correspondante et l'on doit admettre un signe négatif pour les paramètres b_2^0 et b_4^4 . Ce dernier ne provient que de la contribution des fluors équatoriaux. Il vient :

$$\bar{b}_4(\text{F}) = b_4^4 \cdot \frac{2}{35} = -5,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$$

soit

$$\bar{B}_4(\text{F}) = -0,095 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Cette valeur peut être comparée à celle qui est connue pour $\text{CaO} : \text{Gd}^{3+} : \bar{B}_4(\text{O}^{2-}) = -0,059 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Cette analyse élémentaire, qui ne peut être approfondie sans données sur la contribution des ions fluors constitue un autre élément d'identification du centre.

3. Comportement du spectre lors d'un refroidissement progressif du cristal. — L'évolution des spectres R.P.E. (Fig. 2a, b, c) lors de la transition a été effectuée dans les conditions suivantes :

a) Le champ magnétique est dans le plan (001), à $22,5^\circ$ de l'axe $|010|$ (Fig. 1). On observe les centres pour lesquels la liaison Gd-O est orientée suivant cet axe. Alors une variation de $\pm 1^\circ$ de l'angle provoque à 300 K un déplacement de ± 45 gauss de la raie caractérisée par $g_{\perp}^{\text{eff}} \simeq 8$, $g_{\parallel} \simeq 2$.

b) Le cristal était refroidi par un courant d'azote,

FIG. 2. — Raie $g_{\perp}^{\text{eff}} \simeq 8$, $g_{\parallel} \simeq 2$ correspondant à la situation de la figure 1 : a) phase tétragonale

$$1/\theta = T - T_0 = -11 \text{ K} \quad 2/\theta = -5 \text{ K} \quad 3/\theta = -1,4 \text{ K};$$

b) région transitoire $\varphi_0 \simeq 2^\circ$

$$4/\theta = 0 \text{ K} \quad 5/\theta = 0,8 \text{ K} \quad 6/\theta = 1,3 \text{ K};$$

c) phase cubique

$$7/\theta = 2 \text{ K} \quad 8/\theta = 5 \text{ K} \quad 9/\theta = 6 \text{ K};$$

X représente un ensemble de raies non identifiées.

[The $g_{\perp}^{\text{eff}} \simeq 8$, $g_{\parallel} \simeq 2$ line : a) the tetragonal phase

$$1/\theta = T - T_0 = -11 \text{ K} \quad 2/\theta = -5 \text{ K} \quad 3/\theta = -1,4 \text{ K};$$

b) the transient region $\varphi_0 \simeq 2^\circ$

$$4/\theta = 0 \text{ K} \quad 5/\theta = 0,8 \text{ K} \quad 6/\theta = 1,3 \text{ K};$$

c) the cubic phase

$$7/\theta = 2 \text{ K} \quad 8/\theta = 5 \text{ K} \quad 9/\theta = 6 \text{ K};$$

X represents unidentified lines.]

à débit constant, dont la température était contrôlée à 3 cm au-dessus de l'échantillon. Nous n'avons pas cherché à mesurer le gradient de température dans la veine gazeuse. La vitesse de refroidissement ou de réchauffement était inférieure à 0,1 K par minute. L'enregistrement d'une raie de R.P.E. durait environ 10 secondes.

Dans la phase quadratique, bien au-dessous de 193 K [3], l'échantillon comporte des domaines cristallographiques orientés suivant $|010|$ et $|001|$. Les premiers, dans lesquels la liaison Gd-O n'a pas tourné, sont responsables de la raie centrale. Les seconds fournissent un doublet dû à la rotation de $\pm \varphi$ de la liaison. Lorsqu'on réchauffe le cristal, la décroissance du paramètre d'ordre (Fig. 3 courbe I portion AB) provoque une diminution progressive de l'écartement du doublet (Fig. 2). Les fluctuations critiques sont responsables de l'élargissement des raies et de leur diminution de hauteur (Fig. 2a; Fig. 3 courbe II).

FIG. 3. — Courbe I : position de la raie- φ du doublet en fonction de la température. AB phase tétragonale ; BC régime transitoire ; CD phase cubique. Courbe II : variation de la hauteur de la raie centrale en fonction de la température.

[Curve I : The- φ line position versus temperature. AB the tetragonal phase ; BC the transient region ; CD the cubic phase. Curve II : The central line height versus temperature.]

A partir d'une température T_0 qui peut être repérée à mieux que 0,1 K, l'écartement du doublet devient stationnaire. Le réchauffement, durant plusieurs dixièmes de degré, a pour seul effet de diminuer l'amplitude du doublet au profit de la raie centrale (Fig. 2b). Tout se passe dans cette zone, comme si des domaines tétragonaux, de paramètre d'ordre bien

défini $\varphi_0 \approx \pm 2^\circ$, se transformaient progressivement en domaines cubiques. Avec cette interprétation, le paramètre d'ordre mesuré localement subirait une discontinuité, et la transition manifesterait un caractère de premier ordre.

La température de disparition du doublet tétragonal est difficile à préciser. Lorsqu'on ne peut discerner qu'une raie centrale, caractéristique d'un cristal cubique, le réchauffement se manifeste par un rétrécissement progressif de la raie (Fig. 2c ; Fig. 3 courbe III) dû à une diminution de l'influence des fluctuations critiques.

L'ensemble des observations est résumé dans la figure 3. Nous avons défini T_0 comme étant la température à partir de laquelle l'écartement du doublet passe d'un régime de décroissance monotone à un régime stationnaire. Les différents régimes mis en évidence se reproduisent réversiblement lorsqu'on fait subir au cristal une série de cycles thermiques. Actuellement on doit affiner le repérage de la température au niveau de l'échantillon pour conclure à l'existence de phénomènes d'hystérésis.

Une étude de la biréfringence de RbCaF_3 [8] conclut également à un *léger caractère de premier ordre* pour la transition. Un résultat analogue a été obtenu pour RbCdF_3 [7] par l'étude de la paire $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$.

Plus récemment, C. Ridou [9] en étudiant le profil de la raie 400 de diffraction de rayon X, a proposé une discontinuité de $0,86^\circ$ du paramètre d'ordre. Cette estimation diffère de la nôtre. Nous avons négligé les variations du paramètre b_2^0 en fonction de la température, ainsi que l'influence du paramètre de champ orthorhombique b_2^2 qui doit apparaître dans la phase tétragonale, car les centres responsables du doublet n'ont plus en toute rigueur la symétrie C_{4v} .

4. Conclusion. — Nous pensons avoir réalisé la paire $\text{Gd}^{3+}\text{-O}^{2-}$ dans un cristal de RbCaF_3 . Elle constitue un exemple d'ion Gadolinium, en coordination 6, dans un champ de ligands hétérogènes de géométrie simple. L'encombrement des ions substitués permet d'estimer raisonnablement les distances ions-ligands à partir des données cristallographiques.

L'analyse des paramètres de l'hamiltonien de spin, dans le cadre du principe empirique de superposition ou par des calculs ab-initio, peut permettre d'éclairer les problèmes que posent encore actuellement la contribution des ligands à la levée de dégénérescence des termes ^8S .

Par ailleurs, la paire est très sensible aux phénomènes critiques qui accompagnent la transition displacive à 193 K.

C'est sous ce double point de vue que nous poursuivons l'étude.

Bibliographie

- [1] MODINE, F. A., SONDER, E., UNRUH, W. P., FINCH, C. B., WESTBROOK, R. D., *Phys. Rev.* **10** (1974) 1623.
- [2] ROUSSEAU, M., GESLAND, J. Y., JULLIARD, J., NOUET, J., ZAREMBOWITCH, J., ZAREMBOWITCH, A., *Phys. Rev. B* **12** (1975) 1579.
- [3] ROUSSEAU, J. J., ROUSSEAU, M., FAYET, J. C., *Phys. Status Solidi B* **73** (1976) 625.
- [4] UNOKI, H., SAKUDO, T., *J. Phys. Soc. Japan* **23** (1967) 546.
- [5] VON WALDKIRCH, T., MULLER, K. A., BERLINGER, W., *Phys. Rev. B* **7** (1973) 1052.
- [6] HALLIBURTON, L. E., SONDER, E., *Solid State Commun.* **21** (1977) 445.
- [7] BUZARÉ, J. Y., FAYET, J. C., *Solid State Commun.* **21** (1977) 1097.
- [8] BATES, J. B., MAJOR, R. W., MODINE, F. A., *Solid State Commun.* **17** (1975) 1347.
- [9] RIDOU, C., ROUSSEAU, M., FREUND, A., *J. Physique Lett.* **38** (1977) L-359.
- [10] NEWMAN, D. J., URBAN, W., *Adv. Phys.* **24** (1975) 793.

Commission paritaire N° 59.024