

Un Oxyde Magnétique Bidimensionnel: CaLaFeO₄

MM. NGUYEN-TRUT-DINH, M. VLASSE, M. PERRIN,*
ET G. LE FLEM

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405, Talence Cedex, and * Laboratoire Léon Brillouin, Ormes des Merisiers, BP n° 2, 91190, Gif-sur-Yvette, France*

Received December 4, 1978; in revised form May 10, 1979

CaLaFeO₄, de structure K₂NiF₄, comporte des interactions antiferromagnétiques entre proches voisins Fe³⁺. L'intégrale d'échange calculée par la méthode des développements en série de hautes températures est $J/k = -38^\circ\text{K}$. Les relations entre propriétés structurales et magnétiques sont discutées.

CaLaFeO₄, which belongs to the K₂NiF₄-type structure, is characterized by antiferromagnetic interactions between nearest neighboring Fe³⁺ ions. The exchange integral calculated by the high-temperature series expansion method is $J/k = -38^\circ\text{K}$. Relationships between structural and magnetic properties are discussed.

La structure à couches de type K₂NiF₄ est particulièrement propice à l'établissement d'un ordre magnétique bidimensionnel (2D). Elle peut être décrite en effet comme un empilement perpendiculaire à l'axe **c** des séquences *ABBABB*, *A* et *B* ayant respectivement les compositions NiF₂ et KF (Fig. 1).

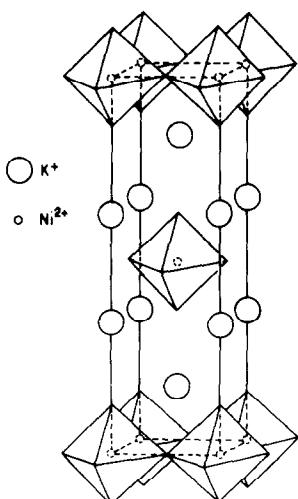


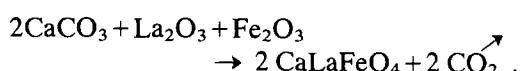
FIG. 1. Structure K₂NiF₄.

Si les études d'halogénures appartenant à ce type structural ont été particulièrement nombreuses, les travaux relatifs aux oxydes sont beaucoup plus rares. La phase Ca₂MnO₄ est le seul exemple signalé dans l'importante mise au point publiée en 1974 par De Jongh et Mediema (1), il faut y ajouter les résultats obtenus récemment pour les phases Sr_{Ln}CrO₄ et Sr_{Ln}FeO₄ (*Ln* = terre rare) par Olliver (2) et pour SrLaFeO₄ et SrLaCoO₄ par l'un d'entre nous (3, 4).

Dans cette même perspective nous étudions ici le comportement de CaLaFeO₄.

I. Préparation

CaLaFeO₄ est obtenu par calcination d'un mélange stoechiométrique de CaCO₃, La₂O₃, et Fe₂O₃ correspondant à la réaction



Deux traitements thermiques à l'air de 4 hr à 1500°C suivis d'une trempe brutale,

entrecoupés d'un broyage sont nécessaires pour que la réaction soit totale. CaLaFeO_4 est métastable: recuit à 1100°C pendant 1 hr, il se décompose en donnant le ferrite de lanthane LaFeO_3 et l'oxyde de calcium CaO .

L'absence de fer divalent ou tétravalent a été vérifiée par analyse chimique et confirmée par spectrométrie Mössbauer (5).

II. Structure cristalline

(a) Etude par diffraction des rayons X

CaLaFeO_4 cristallise dans le système quadratique avec les paramètres

$$a = 3,867 \pm 0,005 \text{ \AA},$$

$$c = 12,30 \pm 0,02 \text{ \AA}.$$

La densité mesurée $d_{\text{exp}} = 5,35 \pm 0,10$ correspond à deux motifs par maille ($d_{\text{calc}} = 5,41$).

Le dépouillement des diffractogrammes ne laisse apparaître qu'une seule règle d'existence pour l'ensemble des raies observées: $h+k+l=2n$, caractéristique d'un mode centré I.

L'hypothèse structurale a été confirmée par l'étude d'un monocristal obtenu par refroidissement lent jusqu'à 1400°C de la masse réactionnelle en fusion.

Les intensités des réflexions hkl et $h\bar{k}\bar{l}$ ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre automatique Enraf-Nonius utilisant la radiation $\text{Mo}/\text{K}\alpha$ ($\lambda = 0,7106 \text{ \AA}$). Les intensités des taches équivalentes ont été moyennées et la structure a ainsi été déterminée à partir de 240 réflexions indépendantes.

Les calculs ont été effectués sur ordinateur Iris 80 à l'aide de programmes mis au point par Saux dans le groupe d'espace $I4/mmm$ sur la base de la structure de K_2NiF_4 (6). Les facteurs de diffusion atomiques étaient tirés des Tables de McMaster *et al.* (7).

L'affinement par la méthode des moindres carrés a conduit à un facteur de fiabilité $R = 0,05$ lorsque les positions atomiques sont les suivantes:

	x	y	z
Ca, La	0	0	0,358 ₁
Fe	0	0	0
O _I	0	0	0,172 ₁
O _{II}	0	0,5	0

CaLaFeO_4 semble donc bien isotype de K_2NiF_4 . Les atomes de calcium et de lanthane se distribuent statistiquement dans les sites de coordinence 9, les atomes de fer sont situés à l'intérieur d'octaèdres oxygénés liés entre eux par des sommets communs dans deux directions de l'espace.

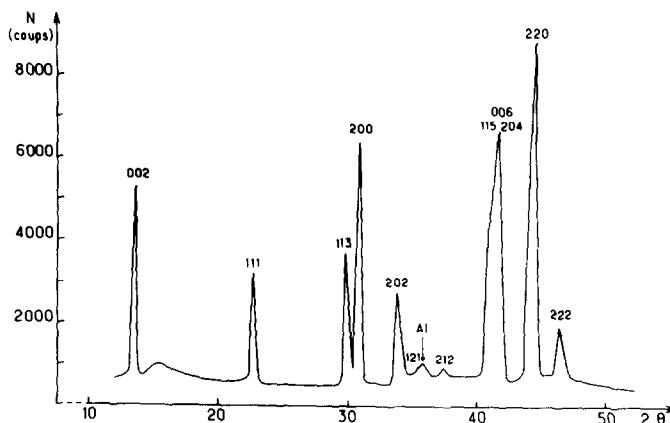
(b) Etude par diffraction de neutrons

Les mesures de diffraction de neutrons ont été effectuées au CEN de Saclay à la pile EL3 en utilisant une longueur d'onde incidente de 1,456 Å.

Les diffractogrammes ont été réalisés successivement à 423°K, c'est-à-dire au-dessus de la température d'ordre magnétique, à 300 et à 4,2°K.

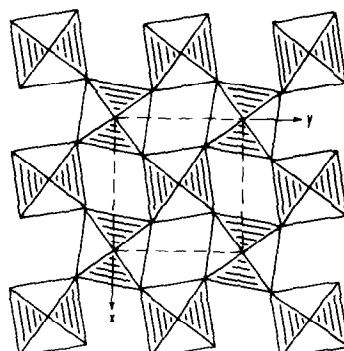
A 423°K, en plus des raies indexables dans la maille quadratique et compatibles avec le groupe d'espace $I4/mmm$, on observe deux raies supplémentaires d'intensité faible à $\theta = 17,65^\circ$ et à $18,65^\circ$, qui ne peuvent être que d'origine nucléaire. La totalité des raies du spectre de poudre peut alors s'indexer dans une maille de paramètres $a_{\text{quad}} 2^{1/2}$ et c (Fig. 2). (À la suite de ce résultat, nous avons vérifié que le cristal utilisé pour l'étude structurale aux rayons X ne présentait sur les clichés de Weissenberg aucune tache supplémentaire incompatible avec la symétrie quadratique et le groupe $I4/mmm$ même après des temps de pose très longs. Toutefois la méthode de croissance cristalline n'exclut pas l'éventualité d'une légère différence de composition entre cristaux et échantillons préparés en phase solide.)

Pour rendre compte de la présence de ces deux raies nouvelles nous avons recalculé la structure nucléaire en envisageant la possibilité d'une déformation du réseau cristallin par une rotation coopérative des octaèdres

FIG. 2. Diffractogramme neutronique de CaLaFeO₄ à 423°K.

oxygénés semblable à celle observée par Athée *et al.* pour la perovskite SrZrO₃ et Schweizer *et al.* pour La₂CuO₄ (8, 9) (Fig. 3). Celle-ci ne pouvait être observée aux rayons X en raison de la faiblesse du facteur de diffusion atomique de l'ion O²⁻ par rapport à ceux des ions Fe³⁺, Ca²⁺, et La³⁺. En revanche les facteurs de diffusion nucléaire sont du même ordre de grandeur, pour les ions concernés, de sorte que cette difficulté n'apparaît pas aux neutrons.

La déformation observée alors pour CaLaFeO₄ à 423°K correspond à une maille orthorhombique de groupe d'espace *Bbcm* et de paramètres $a = b = 5,472 \text{ \AA}$ et $c = 12,34 \text{ \AA}$.

FIG. 3. Distorsion de la couche perovskite au sein du réseau, CaLaFeO₄ (pour la clarté de la figure la déformation a été accentuée).

Les coordonnées réduites obtenues après affinement ($R = 0,05$) prennent les valeurs suivantes:

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Fe(4a)	0	0	0
CaLa(8d)	0	0	0,354
O _I (8f)	0,222	0,278	0
O _{II} (8d)	0	0	0,172

Le Tableau I permet de comparer les intensités calculées et observées dans la maille orthorhombique.

TABLEAU I
INTENSITÉS CALCULÉES ET OBSERVÉES DE
CaLaFeO₄ PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS À 423°K
(MAILLE ORTHORHOMBIQUE)

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>I</i> _{calc}	<i>I</i> _{obs}
0	0	2	27	28
1	1	1	14	15
1	1	3	17	16
2	0	0	46	43
2	0	2	17	18
1	2	1	2	2,5
2	1	2	2	2
1	1	5		
0	0	6	100	96
2	0	4		
2	2	0	81	86

Comme le montre schématiquement la Fig. 3, la structure de CaLaFeO₄ comporte une distorsion des files d'octaèdres oxygénés qui subissent une rotation de 6° autour de l'axe c, d'où un angle Fe–O–Fe de 168°. Les distances Fe–O dans les plans équatoriaux ($1,947 \pm 0,002$ Å) restent nettement inférieures cependant à la somme des rayons ioniques tirés des Tables de Shannon et Prewitt (2,045 Å) (10). En revanche, le long de l'axe c on obtient une distance Fe–O égale à $2,12 \pm 0,01$ Å, qui implique pour l'octaèdre oxygéné un rapport $(\text{Fe}–\text{O})_{\text{axial}}/(\text{Fe}–\text{O})_{\text{équat}} = 1,09$ beaucoup plus élevé que celui observé par Marezio *et al.* pour LaFeO₃, qui n'est que de 1,003 (21).

Dans une étude antérieure des oxydes de type K₂NiF₄ de formule générale CaLnMO₄ (*Ln* = terre rare, M = Cr, Fe, Ga) Daoudi avait déjà montré que la structure était susceptible de se déformer de cette manière lorsque l'ion terre rare était suffisamment petit et l'ion de transition volumineux (11).

La déformation, comme dans le cas des pérovskites de structure GdFeO₃, entraîne une modification de l'environnement oxygéné de l'ion lanthanide, mais ici la distorsion du site est beaucoup moins accentuée, la coordinence restant constamment égale à 9.

III. Structure magnétique de CaLaFeO₄

La structure magnétique a été déterminée à partir des spectres de poudre enregistrés à 4,2 et à 300°K (Fig. 4).

L'ordre magnétique apparaît à 373°K. Il est caractérisé par l'existence sur les spectres de poudres d'un certain nombre de raies supplémentaires d'origine purement magnétique. En revanche la comparaison des diffractogrammes effectués à 4,2°K et à l'ambiente indique que la contribution magnétique est nulle pour toutes les raies d'origine nucléaire à l'exception de celles indexées 121 et 212 qui sont d'intensités très faibles.

Toutes les raies magnétiques s'indexent dans la maille nucléaire. Il y a donc coïncidence entre les deux mailles.

La structure magnétique a été déterminée en comparant les intensités observées et calculées pour les raies d'origine purement magnétique se situant aux angles de diffraction les plus faibles. Deux hypothèses ont été formulées: (i) les couplages entre ions Fe³⁺ premiers voisins sont antiferromagnétiques conformément aux règles du superéchange, (ii) la direction des spins est perpendiculaire à l'axe c, résultat découlant d'une étude antérieure par spectrométrie Mössbauer (5).

La comparaison entre intensités observées et calculées à partir du diffractogramme enregistré à 300°K conduit à proposer une structure où tous les spins des ions Fe³⁺ sont dirigés suivant l'axe a et où le moment porté par chaque ion Fe³⁺ est de 2,32 μ_B (Tableau II).

A 4,2°K la structure magnétique est identique à celle observée à 300°K et le moment porté par chaque ion Fe³⁺ est de 3,74 μ_B (Fig. 5).

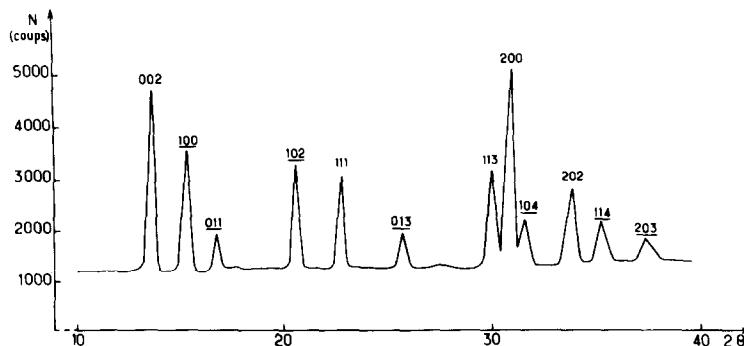
La valeur du moment de l'ion Fe³⁺ à la température de l'hélium liquide semble particulièrement faible, les 3/4 environ de celle attendue pour un tel ion (5 μ_B).

IV. Calcul de l'intégrale d'échange de CaLaFeO₄

La mesure de la variation thermique de la susceptibilité molaire de CaLaFeO₄ a été effectuée à l'aide d'une balance de Faraday mise au point au laboratoire par Pouchard (12).

La Fig. 6 représente la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire. Entre 300 et 1000°K la susceptibilité varie peu; la forme de la courbe obtenue à haute température est tout à fait caractéristique d'un magnétisme bidimensionnel (2D).

Le calcul de l'intégrale d'échange intraplanaire a été effectué par la méthode

FIG. 4. Diffractogramme neutronique de CaLaFeO₄ à 4,2°K.

des développements en série de hautes températures. Nous avons utilisé les équations de Rushbrooke et Wood relatives à des interactions de type Heisenberg pour un motif carré (13).

L'expression obtenue est alors:

$$\frac{Ng^2\mu_B^2}{\chi_{MJ}} = 3 \left[x + 8 \cdot \frac{5,792}{x} + \frac{1,824}{x^2} + \frac{4,192}{x^3} + \frac{3,808}{x^4} + \frac{1,808}{x^5} \right],$$

avec $x = kT/JS(S+1)$, où les paramètres ont leurs valeurs habituelles.

L'analyse de la Fig. 6 montre qu'à haute température, les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique correspondent à une intégrale d'échange $J/k = -38^\circ\text{K}$.

Pour interpréter les propriétés magnétiques de CaLaFeO₄, il est nécessaire de rappeler celles de la perovskite LaFeO₃ et

de les comparer également à celles de SrLaFeO₄ que nous avons étudiées antérieurement (3).

V. Discussion des résultats obtenus

On sait que la structure magnétique de LaFeO₃ est caractérisée par une configuration antiferromagnétique de type G (14). La température de Néel est de 750°K et le moment porté par chaque ion Fe³⁺ à 4,2°K est de 4,60 μ_B. L'intégrale d'échange calculée par la méthode des développements en série de hautes températures est égale à -29°K (15).

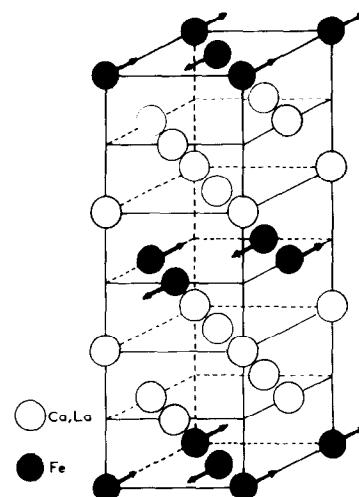
FIG. 5. Structure magnétique de CaLaFeO₄.

TABLEAU II

INTENSITÉS CALCULÉES ET OBSERVÉES LORS DE LA DÉTERMINATION DE LA STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE CaLaFeO₄ À 300°K

h	k	l	I_{obs}	I_{calc}
0	1	0	160	172
0	1	1	67	71
0	1	2	339	344
0	1	3	228	219

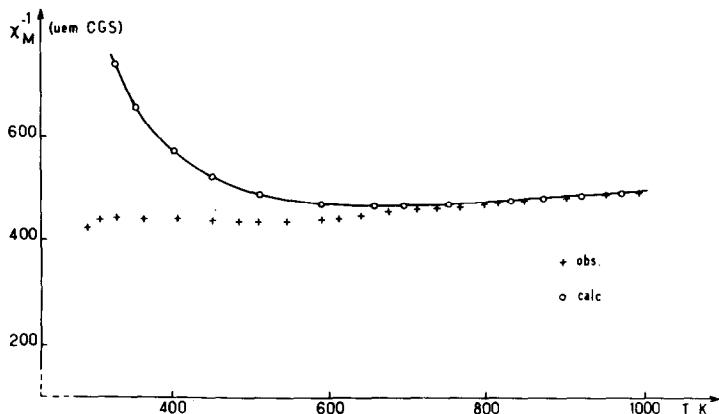


FIG. 6. Variation de la susceptibilité réciproque de CaLaFeO_4 .

Le passage de la phase perovskite à la phase K_2NiF_4 se traduit par l'évolution suivante:

(a) sur le plan structural les valeurs des distances Fe–O sont très proches, mais dans CaLaFeO_4 elles sont nettement plus courtes en positions équatoriales. Les angles $\angle \text{Fe}-\text{O}-\text{Fe} >$ qui conditionnent la valeur des intégrales d'échange sont légèrement plus élevés: 168° dans CaLaFeO_4 pour 157° seulement dans LaFeO_3 ;

(b) sur le plan magnétique:

—la caractére antiferromagnétique subsiste en accord avec la théorie du superéchange,

—la température d'ordre diminue cependant de moitié environ,

—le moment porté par les ions Fe^{3+} décroît de 20% environ, mais la valeur absolue de l'intégrale d'échange augmente de 25%.

La diminution de la température d'ordre résulte de toute évidence du plus petit nombre de premiers voisins qui passe de 6 à 4. Cette diminution est nettement plus importante toutefois que celle prévue par la théorie du champ moléculaire.

La réduction du moment porté par les ions Fe^{3+} a deux origines: d'une part une contribution plus importante de la déviation de spin au point zéro, puisque le système est de

dimensionnalité 2D (16), d'autre part le caractère plus covalent des liaisons intraplanaires Fe–O qui sont sensiblement plus courtes.

L'estimation de la contribution de la déviation de spin au point zéro nécessite la connaissance du rapport K de l'énergie d'anisotropie à l'énergie d'échange. Utilisant le formalisme des fonctions de Green, Lines a établi une relation entre T_N et K qui, appliquée à CaLaFeO_4 , conduit à une valeur de cette constante égale à $8 \cdot 10^{-3}$ (17). Dans l'approximation des ondes de spin on obtient alors une réduction du spin égale à 0,16 (18). Si on tenait compte de cette seule contribution la valeur du moment porté par Fe^{3+} dans CaLaFeO_4 serait donc de $4,68 \mu_B$. Comme la valeur expérimentale est en fait de $3,74 \mu_B$ on peut en déduire que l'influence de la covalence de la liaison métal-ligande sur la valeur du moment de l'ion Fe^{3+} est particulièrement importante.

Ce caractère fortement covalent des liaisons équatoriales se manifeste également par la valeur élevée de l'intégrale d'échange, puisqu'elle entraîne un accroissement simultané des couplages:

$$t_{2g} - p\pi - t_{2g} \quad \text{et} \quad d_{x^2-y^2} - p\sigma - d_{x^2-y^2}.$$

La phase SrLaFeO_4 isostructurale à la distorsion près de CaLaFeO_4 possède des

caractéristiques magnétiques extrêmement proches.

L'ordre magnétique apparaît à 380°K (3). Les structures magnétiques sont identiques et les intégrales d'échange sont pratiquement égales (3).

Ces grandeurs physiques doivent être replacées dans la perspective des relations entre propriétés magnétiques et dimensionnalité d'un système.

Le modèle d'Heisenberg pour un système 2D exclut l'existence d'une température d'ordre magnétique différente de zéro. Tout écart à ce modèle idéal implique la présence d'un ordre à grande distance. Celui-ci peut résulter soit de l'existence d'un champ d'anisotropie H_A soit d'un couplage J' non négligeable entre couches structurales. Le comportement du matériau sera considéré comme étant de caractère 2D anisotrope ou 3D suivant que $g\mu_B H_A > J'$ ou $g\mu_B H_A < J'$.

L'influence de l'anisotropie sur le modèle de Heisenberg a été discutée par De Jongh *et al.* (19). Ces auteurs montrent que l'existence d'une anisotropie notable se traduit nécessairement par l'apparition d'une température d'ordre 2D dont la limite inférieure est la température de Stanley et Kaplan T_{SK} (20).

En revanche la présence de couplages importants entre couches donne naissance à un ordre 3D qui sera observé nettement au-dessous de cette température T_{SK} .

T_{SK} se déduit de l'intégrale d'échange par la relation

$$T_{SK} = \frac{J}{5K} (Z - 1)[2S(S + 1) - 1],$$

où Z est le nombre de proches voisins (20).

Les valeurs de T_{SK} pour CaLaFeO₄ et SrLaFeO₄ sont égales respectivement à 376 et 367°K, c'est-à-dire très proches de T_N . Nous sommes donc en présence de matériaux dont le caractère 2D anisotrope est très prononcé.

D'autre part les températures d'ordre sont indépendantes des distances entre couches, ce qui implique bien des interactions interplanaires très faibles. Cette dernière conclusion est d'autant moins surprenante que la structure magnétique des deux phases CaLaFeO₄ et SrLaFeO₄ est telle que le champ créé sur un ion magnétique par les huit premiers voisins situés dans les plans (001) adjacents est nul.

Remerciement

Nous remercions le Dr. P. Meriel, qui a bien voulu s'intéresser à ce travail.

Bibliographie

1. L. J. DE JONGH ET A. R. MEDIEMA, *Advan. Phys.* **23**, 1 (1974).
2. G. OLLIVER, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1973).
3. J. L. SOUBEYROUX, P. COURBIN, D. FRUCHART, ET G. LE FLEM, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
4. G. DEMAZEAU, P. COURBIN, G. LE FLEM, M. POUCHARD, P. HAGENMULLER, J. L. SOUBEYROUX, I. G. MAIN, ET G. A. ROBINS, *Nouv. J. Chim.*, en cours de parution.
5. J. FAVA, M. DANOT, NGUYEN TRUT DINH, A. DAOUDI, ET G. LE FLEM, *Solid State Commun.* **22**, 733 (1977).
6. M. SAUX, communication personnelle.
7. W. H. MAC MASTER, N. KERR DELGRANDE, J. H. MALLETT, ET J. H. HUBBEL, "Compilation of X Ray Cross Section," Rep. UCRL, 50174, National Bureau of Standards 1962, section II, revision 1.
8. A. ATHEE, M. ATHEE, A. M. GLAZER, ET A. W. HEWAT, *Acta Crystallogr. B* **22**, 3243 (1976).
9. B. GRANDE, M. MÜLLER-BUSCHBAUM, ET M. SCHWEIZER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **428**, 120 (1977).
10. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. B* **25**, 925 (1969); **26**, 1046 (1970).
11. A. DAOUDI, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Université de Bordeaux I (1974).
12. M. POUCHARD, Thèse de Doctorat ès-Sciences, Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux (1967).

13. G. S. RUSHBROOKE ET P. J. WOOD, *Mol. Phys.* **1**, 257 (1958).
14. W. C. KOELHER ET E. O. WOLAN, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1957).
15. M. EIBSCHUTZ, S. SHTRIKMAN, ET D. TREVES, *Phys. Rev.* **156**, 562 (1967).
16. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **86**, 694 (1952).
17. M. E. LINES, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 101 (1970).
18. K. KUBO, *Phys. Rev.* **87**, 568 (1952); T. OGUCHI, *Phys. Rev.* **117**, 117 (1960).
19. L. J. DE JONGH, P. BLOEMBERGEN, ET J. H. P. COLPA, *Physica* **58**, 305 (1972).
20. H. E. STANLEY ET T. A. KAPLAN, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 913 (1966).
21. M. MAREZIO ET P. D. DERNIER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 23 (1971).