

La Phase SrLaFeO₄: Structures Cristalline et magnétique

J. L. SOUBEYROUX,* P. COURBIN, L. FOURNES, D. FRUCHART,†
ET G. LE FLEM

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351, cours de
la Libération, 33405, Talence Cedex, France*

Received October 24, 1978; in revised form April 16, 1979

SrLaFeO₄ possède la structure K₂NiF₄. La structure magnétique met en évidence des interactions entre ions Fe³⁺ premiers voisins antiferromagnétiques. Les valeurs de l'intégrale d'échange calculées par la méthode des développements en série de hautes températures et par la théorie des ondes de spin sont égales respectivement à -37 et -40 K. Les relations entre propriétés structurales et magnétiques sont discutées.

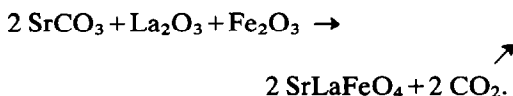
SrLaFeO₄ belongs to the K₂NiF₄-type structure. The magnetic structure is characterized by antiferromagnetic interactions between nearest-neighbor Fe³⁺ ions. The values of the exchange integral calculated by the high-temperature series expansion method and by the spin wave theory are, respectively, -37 and -40 K. Relationships between structural and magnetic properties are discussed.

La structure K₂NiF₄ peut être considérée comme résultant de l'alternance d'un réseau de type perovskite et d'un réseau de type NaCl. Cristallisant dans le système quadratique, elle comporte un empilement de couches perpendiculaires à l'axe c formées d'octaèdres fluorés (NiF₆) liés par quatre sommets communs. La cohésion du réseau est assurée par les ions K⁺ qui occupent des sites de coordinence 9.

Dans le cadre d'une étude générale des composés oxygénés de structure K₂NiF₄ nous décrivons dans ce mémoire la structure cristalline et magnétique de SrLaFeO₄ et nous proposons une interprétation de ses propriétés magnétiques.

I. Préparation

La phase SrLaFeO₄ est obtenue par calcination d'un mélange de SrCO₃, La₂O₃ et Fe₂O₃ dans des proportions correspondant à la réaction:



Ce mélange est introduit dans une nacelle d'alumine, puis calciné sous courant d'argon purifié au préalable dans un four contenant de la tournure de fer pendant 15 hr à 1000°C. Deux traitements thermiques de 18 hr à 1350°C entrecoupés de broyages sont nécessaires pour que la réaction soit totale. A l'issue de chaque calcination une trempe est effectuée à contre-courant d'argon. Le produit obtenu est de couleur rouille. L'absence de fer divalent comme de fer

* I.L.L., 156X, 38042 Grenoble, France.

† D.R.F-DN, Centre d'Etudes Nucléaires, BP 85X, 38041, Grenoble, France.

tétravalent a été vérifiée par analyse chimique et par spectrométrie Mössbauer.

Le spectre Mössbauer de SrLaFeO_4 à température ambiante est représenté à la Fig. 1; ses paramètres ($\delta = 0,33 \pm 0,01$ mm/sec, $\Delta = 1,4 \pm 0,1$ mm/sec et $H = 308$ kOe) sont caractéristiques du fer trivalent à spin fort en coordinence 6.

L'existence éventuelle de fer IV dans ce composé, due, par exemple à un léger écart à la stoechiométrie se traduirait par la présence d'une raie supplémentaire paramagnétique ($\delta \approx 0,05$ mm/sec) et par une réduction sensible du champ hyperfin.

Les raies du spectre de poudre de SrLaFeO_4 ont été indexées dans le système quadratique avec les paramètres indiqués au Tableau I.

L'ordre de grandeur des paramètres semblait impliquer une isotypie avec la phase K_2NiF_4 .

La densité mesurée ($5,94 \pm 0,06$) correspond bien à la présence de deux motifs par maille ($d_{\text{calc}} = 5,99$).

La règle d'existence observée ($h + k + l = 2n$) caractérise effectivement un groupe centré de symétrie quadratique.

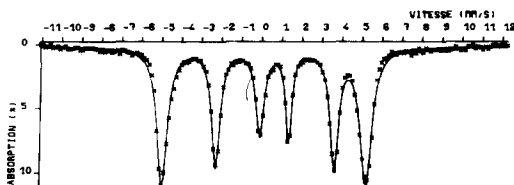


FIG. 1. Spectre Mössbauer de SrLaFeO_4 à 293 K.

Nos résultats diffèrent quelque peu de ceux de certains auteurs antérieurs: la présence vraisemblable de traces de Fe^{4+} dans leurs échantillons conduit à une valeur sensiblement différente du paramètre c (Tableau I).

II. Détermination de la structure cristalline de SrLaFeO_4 par diffraction de neutrons

Cette étude était destinée à affiner les positions atomiques au sein de la maille cristalline, essentiellement celles des oxygènes.

Les diffractogrammes ont été enregistrés en utilisant une longueur d'onde incidente de $2,52 \text{ \AA}$ à l'aide du multicompteur à haute résolution D_{1B} de l'Institut Laüe-Langevin. Des filtres en graphite pyrolytique étaient placés sur le trajet du faisceau incident pour éviter une contamination en $\lambda/2$ et $\lambda/3$.

La structure cristalline a été déterminée à partir d'enregistrements effectués à 473 K dans le domaine paramagnétique ($a = 3,885 \text{ \AA}$, $c = 12,784 \text{ \AA}$) ainsi qu'à 4,2 K ($a = 3,878 \text{ \AA}$, $c = 12,723 \text{ \AA}$) en éliminant pour cette température les raies correspondant à une contribution magnétique.

Les longueurs de Fermi utilisées étaient les suivantes: $b_{\text{Sr}} = 0,69 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{La}} = 0,83 \times 10^{-12} \text{ cm}$, $b_{\text{Fe}} = 0,95 \times 10^{-12} \text{ cm}$ et $b_{\text{O}} = 0,577 \times 10^{-12} \text{ cm}$ (6). Les calculs ont été effectués sur la base des positions atomiques du groupe d'espace $I4/mmm$. Les résultats obtenus, très proches de ceux annoncés antérieurement par Collomb (2) et Ollivier (3) sont rassemblés au Tableau II et cor-

TABLEAU I
PARAMÈTRES CRISTALLINS DE SrLaFeO_4

Paramètre (Å)	Ce travail	Blasse (1)	Collomb, Ollivier (2, 3)	Payom (4)	Shimada et Koizumi (5)
a	$3,880 \pm 0,005$	3,86	3,862	3,876	3,880
c	$12,76 \pm 0,01$	12,69	12,707	12,70	12,687

TABLEAU II
COORDONNÉES RÉDUITES DES IONS AU SEIN DE
LA MAILLE

Sites	x	y	z
Sr ²⁺ , La ³⁺	(4e)	0 0	0,357 ± 0,001 (473 K) 0,358 ± 0,001 (4,2 K)
Fe ³⁺	(2a)	0 0	0
O _I ²⁻	(4c)	0 ½	0
O _{II} ²⁻	(4e)	0 0	0,1685 ± 0,0004 (473 K) 0,1673 ± 0,0004 (4,2 K)

respondent à un facteur de reliabilité égal à 0,018.

Les ions Sr²⁺ et La³⁺ sont distribués statistiquement dans les sites de coordinence 9, les ions Fe³⁺ occupent les sites octaédriques.

A 473 K les distances Fe-O dans les plans équatoriaux des octaèdres oxygénés sont égales à 1,9425 Å, elles sont donc nettement inférieures à la somme des rayons ioniques proposés par Shannon et Prewitt (7) qui est de 2,045 Å.

En revanche, le long de l'axe c, la distance Fe-O est égale à 2,154 Å ce qui confère à l'octaèdre oxygéné une valeur du rapport: (Fe-O)_{ax}/(Fe-O)_{équat} = 1,11 nettement plus importante que celle observée par Marezio et Dernier (8) dans LaFeO₃ où elle n'est égale qu'à 1,003.

A 4,2 K la structure est identique et (Fe-O)_{ax}/(Fe-O)_{équat} = 1,10.

III. Structure magnétique de SrLaFeO₄

Les diffractogrammes enregistrés en dessous de la température d'ordre ($T_N \approx 380$ K) laissent apparaître des raies supplémentaires d'origine purement magnétique (Fig. 2).

La maille magnétique est liée à la maille cristallographique par les relations suivantes:

$$a_{\text{magn.}} = 2a_{\text{crist.}}$$

$$c_{\text{magn.}} = c_{\text{crist.}}$$

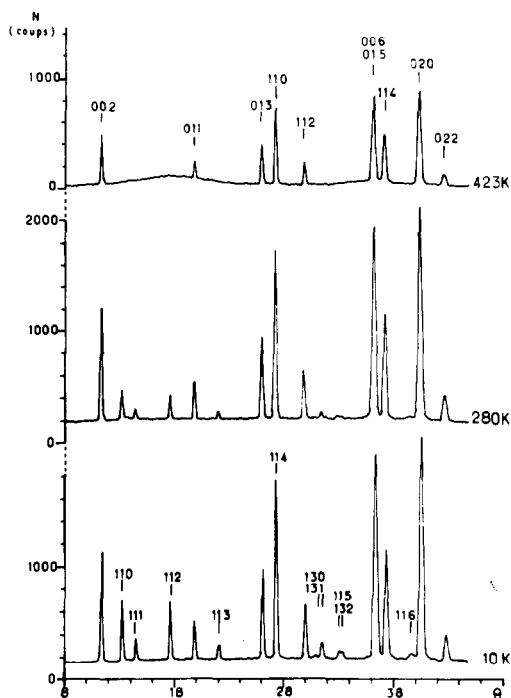


FIG. 2. Diffractogrammes neutroniques de SrLaFeO₄.

Deux vecteurs de propagation sont possibles:

$$\mathbf{k}_1 = [\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0] \quad \text{et} \quad \mathbf{k}_2 = [-\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0].$$

Si \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 sont les moments portés par les ions Fe³⁺ en (000) et ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) respectivement au sein de la maille nucléaire, on peut définir deux combinaisons linéaires entre \mathbf{S}_1 et \mathbf{S}_2 : $\mathbf{F} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ et $\mathbf{A} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2$ caractérisant les modes ferromagnétiques et antiferromagnétiques.

La recherche des vecteurs de base selon les représentations irréductibles du groupe *Immm* fait apparaître les modes reportés au Tableau III.

Chacun des deux vecteurs de propagation \mathbf{k}_1 et \mathbf{k}_2 étant possible, il est nécessaire de considérer les combinaisons linéaires des vecteurs de base correspondants.

La comparaison entre les intensités calculées et les intensités observées indique que les seules solutions acceptables sont celles qui appartiennent aux représentations

TABLEAU III
VECTEURS DE BASE RELATIFS AUX VECTEURS
DE PROPAGATION k_1 ET k_2

Représentations irréductibles symétriques de $Immm$	Vecteurs de base	
	k_1	k_2
Γ_g^1	—	—
Γ_g^2	αA_z	βF_z
Γ_g^3	$\alpha(A_x + A_y)$	$\beta(F_x - F_y)$
Γ_g^4	$\alpha(A_x - A_y)$	$\beta(F_x + F_y)$

Γ_g^3 et Γ_g^4 . Plusieurs structures sont donc possibles:

—un premier modèle non colinéaire associé aussi bien à la représentation Γ_g^3 qu'à Γ_g^4 met en évidence une structure magnétique où le moment porté par S_1 fait un angle $\phi = 17 \pm 1^\circ$ avec l'axe $0x$ (Fig. 3). La variation du facteur de reliabilité R en fonction de l'angle ϕ de S_1 avec $0x$, alors que S_2 tourne en sens contraire, laisse apparaître les orientations équivalentes (Fig. 4).

On notera que pour les modes colinéaires purs ($\alpha = 0, \beta \neq 0$ ou $\alpha \neq 0, \beta = 0$) les valeurs

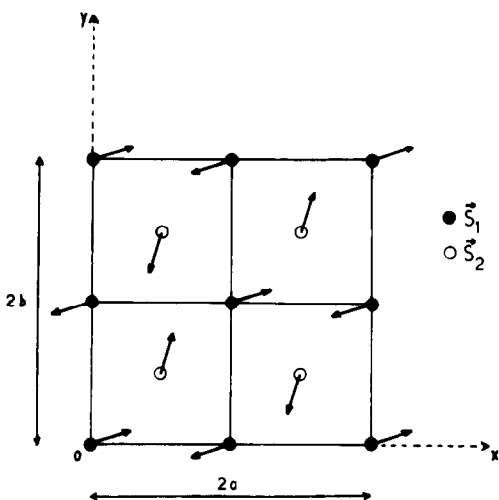


FIG. 3. Modèle pur non colinéaire: $\alpha[(A_x - A_y) + 2(F_x + F_y)]$.

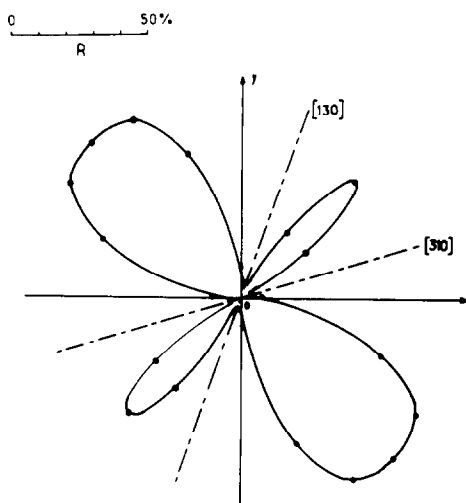


FIG. 4. Variation du facteur R en fonction de l'angle ($S_1, 0x$).

du facteur de reliabilité sont plus élevées que celles correspondant à ce modèle.

—Un second modèle possible s'obtient en considérant un mélange des représentations irréductibles Γ_g^3 et Γ_g^4 , ce qui implique la présence dans l'hamiltonien décrivant l'énergie des interactions magnétiques de termes d'ordre supérieur au deuxième degré pour les spins ou de termes d'anisotropie (9). Ce modèle comporte deux solutions simples:

—une structure colinéaire où le moment porté par S_1 forme un angle de $28 \pm 1^\circ$ avec l'axe $0x$ (soit $-17 \pm 1^\circ$ par rapport à l'axe cristallographique $[110]$),

—un modèle orthogonal, où S_1 et $0x$ font un angle de $-17 \pm 1^\circ$.

Dans ces deux cas la variation de R avec l'angle d'orientation de S_1 montre, comme pour le premier modèle, l'existence de trois autres orientations équivalentes ($(\pi/2) - \phi$, $\pi + \phi$ et $(3\pi/2) - \phi$). Les deux solutions sont représentées aux Figs. 5 et 6.

Ces modèles purement théoriques donnent un même ensemble d'intensités calculées, mais pour l'un et l'autre l'orientation des moments semble peu compatible avec la symétrie du site ponctuel de l'ion Fe^{3+} (Tableau IV).

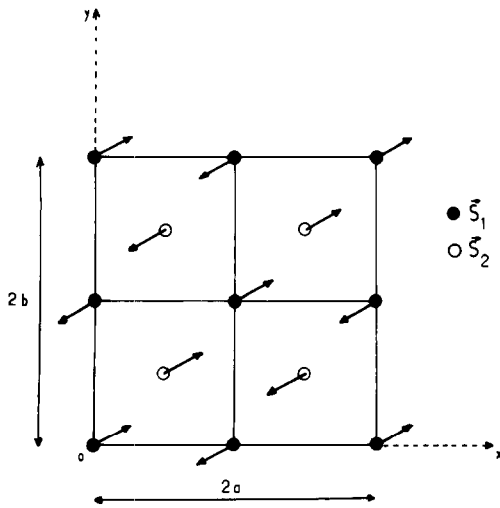


FIG. 5. Modèle colinéaire.

Un troisième modèle peut être proposé en considérant l'échantillon comme inhomogène, du fait qu'il comporterait des domaines de configurations magnétiques différentes (modèle inhomogène).

On envisage alors l'association de deux modèles colinéaires purs ($A_x + A_y$) ou ($F_x - F_y$) avec ($A_x - A_y$) ou ($F_x + F_y$) correspondant chacun à la structure magnétique de l'un des domaines possibles.

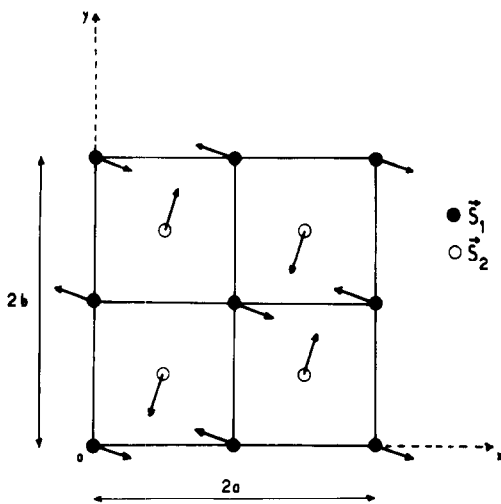


FIG. 6. Modèle orthogonal.

TABLEAU IV
COMPARAISON DES INTENSITÉS MAGNÉTIQUES OBSERVÉES ET CALCULÉES POUR LES MODÈLES THÉORIQUES

hkl	I _{obs}	I _{calc}	
		Modèles théoriques	Modèle inhomogène
110	31,7	31,2	32,1
111	15,1	15,1	14,5
112	50,8	54,7	56,0
113	30,6	34,1	34,35
114 ^a	—	42,5	43,0
130	9,2	9,3	9,1
131	59,5	53,9	56,2
115	29,5	28,1	28,5
132	27,2	23,1	23,0
133 ^a	—	46,9	46,2
116	23,2	24,8	25,0

^a Raies confondues avec des raies nucléaires.

Un bon accord entre intensités calculées et observées est obtenu en émettant l'hypothèse que l'échantillon étudié était constitué à 92% de domaines comportant le mode ($A_x - A_y$) ou ($F_x + F_y$) et à 8% de domaines de mode ($A_x + A_y$) ou ($F_x - F_y$) (Tableau IV).

Si l'on examine les Figs. 7 et 8 qui représentent la structure de chacun de ces

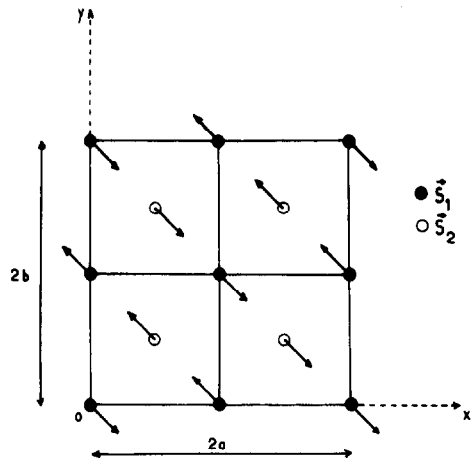
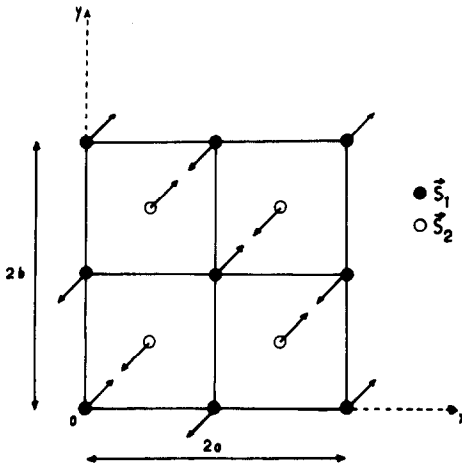


FIG. 7. Mode ($A_x - A_y$).

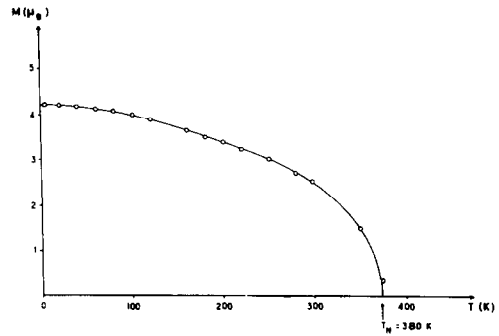
FIG. 8. Mode $(Ax + Ay)$.

domaines, nous constatons que les configurations des moments à l'intérieur des plans (001) sont identiques. En revanche les deux structures magnétiques diffèrent par les corrélations entre plans adjacents.

Dans une structure de type K_2NiF_4 , lorsque les couplages entre premiers voisins sont antiferromagnétiques, le champ créé sur un ion en site octaédrique par les huit premiers voisins situés dans les plans adjacents est nul. Les interactions magnétiques entre plans sont donc toujours très faibles et le moindre défaut (un écart infime à la stoechiométrie par exemple) peut donner naissance à l'une ou l'autre des structures magnétiques de type colinéaire. Ce troisième modèle nous semble donc le plus probable.

L'indétermination quant aux structures magnétiques possibles de $SrLaFeO_4$ trouve son origine dans le caractère très "bidimensionnel" des sites occupés par les ions Fe^{3+} au sein de la maille cristalline. Quel que soit le modèle proposé, les couplages dans les plans (001) entre deux ions Fe^{3+} proches voisins sont antiferromagnétiques, conformément aux règles du superéchange.

Toutes ces structures proposées conduisent à un moment de $4,23 \pm 0,05 \mu_B$ à 4,2 K. La variation du moment avec la température portée à la Fig. 9 permet

FIG. 9. Variation thermique du moment porté par l'ion Fe^{3+} dans la phase $SrLaFeO_4$.

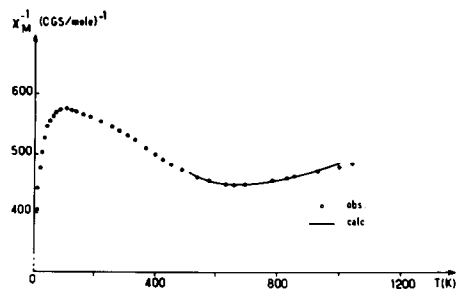
d'estimer la température d'ordre magnétique à 380 ± 10 K.

IV. Calcul de l'intégrale d'échange de $SrLaFeO_4$

a. Développement en série de hautes températures

La mesure de la variation thermique de la susceptibilité molaire de $SrLaFeO_4$ a été effectuée à l'aide d'une balance de Faraday mise au point au laboratoire par Pouchard (10) entre 4,2 et 1000 K. Pour éviter toute dégradation de l'échantillon celui-ci est placé dans un tube de silice scellé sous vide de 10^{-6} Torr.

La Fig. 10 représente la variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire. Entre 500 et 700 K la susceptibilité varie peu, χ_m^{-1} présente cependant un mini-

FIG. 10. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité molaire de la phase $SrLaFeO_4$.

mum aux environs de 600 K. La forme de la courbe obtenue est tout à fait caractéristique d'un magnétisme bidimensionnel.

Le calcul de l'intégrale d'échange intraplanaire a été effectué par la méthode 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 (11).

L'expression est alors:

$$\frac{Ng^2\mu_B^2}{\chi_m J} = 3 \left(x + 8 + \frac{5,792}{x} + \frac{1,824}{x^2} + \frac{4,192}{x^3} + \frac{3,808}{x^4} + \frac{1,088}{x^5} \right),$$

avec $x = k_B T / JS(S+1)$.

L'analyse de la Fig. 10 montre qu'à haute température les valeurs expérimentales de la susceptibilité correspondent à une valeur $J/k_B = -37 \pm 1$ K.

b. Théorie des ondes de spin

Dans un système bidimensionnel, la déviation de spin au point zéro entraîne une réduction notable du moment porté par l'ion magnétique: dans l'approximation des ondes de spin la variation thermique de l'aimantation du sous-réseau d'un antiferromagnétique est donnée par la relation $\bar{S} = S + \frac{1}{2} - \frac{1}{2}x$ (12-14).

Pour le cas particulier d'un composé quadratique à couche:

$$x = \left\langle \frac{1+K}{[(1+K)^2 - \gamma_k^2]^{1/2}} \cdot \coth \left\{ \frac{4JS}{k_B T} [(1+K)^2 - \gamma_k^2]^{1/2} \right\} \right\rangle_k,$$

où $\gamma_k = \frac{1}{2}(\cos k_x a + \cos k_y a)$, k_x et k_y sont les composantes d'un vecteur d'onde qui décrit les $N/2$ valeurs permises de la première zone de Brillouin du sous-réseau réciproque, K est le rapport de l'énergie d'anisotropie sur l'énergie d'échange, les autres symboles conservent leur signification habituelle (14).

En utilisant les résultats de Lines (14) qui a proposé une relation entre K et T_N , pour $S = 5/2$ et $T_N = 380$ K, $K \approx 8 \times 10^{-3}$.

La variation thermique du moment porté de 0 K à TK s'exprime par l'équation:

$$g\mu_B[\bar{S}_0 - \bar{S}] = \frac{g\mu_B}{\pi} \left(\log \frac{1}{2K} \right) \frac{k_B T}{2zJS} \quad (z = 4). \quad (1)$$

La Fig. 11 représente en fonction de la température les différences observées expérimentalement par diffraction de neutron entre le moment porté à 4,2 K et le moment porté à la température T par l'ion Fe^{3+} dans SrLaFeO₄. Selon la relation (1) la pente de la droite permet de calculer J/k_B qui égale -40 ± 3 K.

La concordance entre les valeurs obtenues par ces deux méthodes illustre le caractère bidimensionnel des interactions magnétiques dans SrLaFeO₄.

Conclusions

Pour interpréter les propriétés magnétiques de SrLaFeO₄ il est nécessaire de rappeler celles de la perovskite LaFeO₃.

La structure magnétique de LaFeO₃ est caractérisée par une configuration antiferromagnétique de type *G*. La température de Néel est de 750 K et le moment porté par chaque ion Fe^{3+} à 4,2 K est de $4,60 \mu_B$ (15). Les valeurs de l'intégrale d'échange

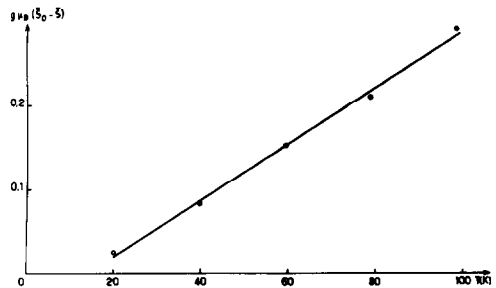


FIG. 11. Variation thermique de la différence entre le moment porté à 4,2 K et celui porté à différentes températures pour la phase SrLaFeO₄.

calculées par la méthode des développements en série de hautes températures et dans l'approximation des ondes de spin sont respectivement égales à $-29,5$ et -29 K (16).

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

(a) Sur le plan structural la valeur moyenne des distances Fe-O est identique, mais dans $SrLaFeO_4$ celles-ci sont nettement plus courtes pour les oxygènes en position équatoriale.

D'autre part les angles Fe-O-Fe, qui conditionnent la valeur des intégrales d'échange sont de 180° dans $SrLaFeO_4$, alors que leur valeur moyenne était de 157° pour $LaFeO_3$.

(b) Sur le plan magnétique:

—le caractère antiferromagnétique des couplages Fe-O-Fe subsiste en accord avec la théorie du superéchange,

—la température d'ordre diminue cependant de moitié,

—le moment porté par les ions Fe^{3+} décroît (de 10% environ), mais la valeur absolue de l'intégrale d'échange augmente de 25%.

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

La réduction du moment porté par les ions Fe^{3+} a deux causes: d'une part une contribution plus importante de la déviation de spin au point zéro, puisque le système est bidimensionnel (13), d'autre part le caractère fortement covalent des liaisons intraplanaires Fe-O.

Cette augmentation de la covalence se manifeste également par la valeur élevée de l'intégrale d'échange, puisqu'elle entraîne un accroissement des couplages $t_{2g}-p\pi-t_{2g}$ et $d_{x^2-y^2}-p\sigma-d_{x^2-y^2}$; celui-ci est d'autant plus sensible que ces couplages s'effectuent cette fois à 180° .

Dans la mesure où la structure K_2NiF_4 donne naissance à des distances métal-oxygène intraplanaires particulièrement courtes, les propriétés magnétiques des matériaux obtenus ne font que traduire le renforcement du caractère covalent des liaisons correspondantes.

Bibliographie

1. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2683 (1965).
2. A. COLLOMB, Thèse de 3ème cycle, Univ. scientifique et médicale de Grenoble (1970).
3. G. OLLIVIER, Thèse de doctorat-ès sciences, Univ. Scientifique et médicale de Grenoble (1973).
4. G. PAYOM, Thèse de doctorat ès-sciences, Univ. Louis Pasteur, Strasbourg (1977).
5. M. SHIMADA ET M. KOIZUMI, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1237 (1976).
6. G. E. BACON, *Neutron Diffract. Newslett.* (1977).
7. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **25**, 925 (1960).
8. M. MAREZIO ET P. DERNIER, *Mater. Res. Bull.* **6**, 22 (1971).
9. E. F. BERTAUT, in "Magnetism: A Treatise on Modern Theory and Materials" (G. T. Rado and H. Suhl, Eds.), Vol. 3, p. 149, Academic Press, New York (1963).
10. M. POUCHARD, Thèse de doctorat ès-Sciences, Bordeaux (1966).
11. G. S. RUSHBROOKE ET P. J. WOOD, *Mol. Phys.* **1**, 257 (1958).
12. P. W. ANDERSON, *Phys. Rev.* **86**, n° 5, 694 (1952).
13. K. KUBO, *Phys. Rev.* **87**, n° 4, 568 (1952).
14. M. E. LINES, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 101 (1970).
15. W. C. KOEHLER ET E. O. WOLLAN, *J. Phys. Chem. Solids* **2**, 100 (1975).
16. M. EIBSCHUTZ, S. SHTRIKMAN, ET D. TREVES, *Phys. Rev.* **156**, 562 (1967).