

Ordre antiferromagnétique dans les verres fluorés "PbMnFeF₇" et "Pb₂MnFeF₉"

A. LE BAIL, C. JACOBONI, ET R. DE PAPE

Laboratoire des Fluorures et Oxyfluorures Ioniques—ERA 609 Faculté des Sciences, Route de Laval, 72017 Le Mans Cedex, France

Received November 9, 1982

Neutron diffraction experiments have been carried out on fluoride glasses "PbMnFeF₇" and "Pb₂MnFeF₉" to provide informations on the magnetic short range order of M - M pairs ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$). The magnetic correlation function in both glasses shows prevailing strong antiferromagnetic first neighbor interaction at 3.6 Å, and two ferromagnetic interactions at 5.4 and 6.7 Å. The structure of these glasses is described in terms of randomly linked corner-shared MF_6 octahedral chains, with Pb^{2+} in interstitial sites.

L'ordre magnétique moyen des premiers voisins M - M ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) a été établi par diffraction de neutrons pour les verres fluorés "PbMnFeF₇" et "Pb₂MnFeF₉." Les fonctions de corrélation magnétique mettent en évidence, pour les deux verres, une forte interaction antiferromagnétique à 3,6 Å et des interactions ferromagnétiques à 5,4 et 6,7 Å. La structure de ces verres est interprétée selon un modèle de chaînes interconnectées d'octaèdres MF_6 liés par des sommets avec Pb^{2+} en position interstitielle.

Introduction

Les verres fluorés de composition PbF_2 - $M^{\text{II}}\text{F}_2$ - $M^{\text{III}}\text{F}_3$ découverts par J. P. Miranday, où M^{II} et M^{III} sont des éléments de transition 3d, forment une vaste famille autorisant de larges domaines vitreux et des associations variées d'ions magnétiques (1, 2). Les mesures de susceptibilité pour les compositions "PbMnFeF₇" et "Pb₂MnFeF₉" ont clairement montré l'existence de fortes interactions antiferromagnétiques entre atomes $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ voisins (températures de Curie-Weiss: -190 et -135 K, respectivement), et établi le caractère verre de spin, manifesté par un "cusp" aigu en susceptibilité alternative à 11,77 et 5,35 K respectivement (3-6).

Sur le plan structural, l'étude des spectres d'absorption dans le visible conclut à la

coordination octaédrique pour les ions V^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , et Ni^{2+} ; la compatibilité chimique de tous ces verres ainsi que les données de la cristallographie des fluorures permettent de supposer qu'il en est de même pour les ions Mn^{2+} et Fe^{3+} . Pour ces systèmes à quatre constituants, une caractérisation complète de l'ordre local moyen par les méthodes classiques de diffraction, nécessiterait la détermination de dix fonctions de corrélation partielles, ce qui n'est guère réalisable. Cependant, le comportement verre de spin de "PbMnFeF₇" et "Pb₂MnFeF₉" offre l'opportunité d'accéder aux fonctions de corrélation de paires d'ions magnétiques $M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$ (même état fondamental ⁶S) par diffraction de neutrons. Nous reportons ici les résultats de cette étude, réalisée au réacteur à haut flux de l'Institut Laue Langevin (Grenoble).

Diffraction magnétique des neutrons

Dans l'approximation quasistatique de la diffraction magnétique des neutrons non polarisés, la section efficace différentielle de diffraction s'écrit (7):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_m} = \left[\frac{e^2\gamma}{mc^2} \right]^2 \sum_i \sum_j f_i(Q)f_j(Q)\langle S_{i\perp} \cdot S_{j\perp} \rangle \exp iQ[\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j], \quad (1)$$

où e et m représentent respectivement la charge et la masse de l'électron, γ le moment magnétique des neutrons, et c la célérité de la lumière. Le facteur de diffusion magnétique $f(Q)$ ne concerne que les électrons célibataires des orbitales externes. S_{\perp} est la composante du vecteur de spin normale au vecteur diffraction Q , \mathbf{r}_i and \mathbf{r}_j représentent les vecteurs reliant les sites i et j à une origine arbitraire.

De l'équation (1), Blech et Averbach (8) ont dérivé une expression pour la diffraction par une poudre de cristaux désorientés qui peut être réécrite pour les solides amorphes (9):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega_m} = \frac{d\sigma^P}{d\Omega_m} \left\{ 1 + \int_0^{\infty} t(r) \left[a(r) \frac{\sin Qr}{Q} + b(r) \left[\frac{\sin Qr}{Q^3 r^2} - \frac{\cos Qr}{Q^2 r} \right] \right] dr \right\}, \quad (2)$$

où $d\sigma^P/d\Omega_m$ est la section efficace de diffusion paramagnétique:

$$\frac{d\sigma^P}{d\Omega_m} = \left[\frac{e^2\gamma}{2mc^2} \right]^2 \cdot \frac{2}{3} S(S+1)f^2(Q), \quad (3)$$

S étant le nombre quantique de spin, $Q = 4\pi \sin \theta/\lambda$, et $t(r)$ la fonction de corrélation spatiale de l'espèce magnétique:

$$t(r) = 4\pi r \rho(r), \quad (4)$$

où $\rho(r)$ représente la densité des ions magnétiques à une distance r d'un ion magnétique origine arbitraire. $a(r)$ et $b(r)$ sont les coefficients de corrélation magnétique:

$$a(r) = \langle S_x^i \cdot S_x^j \rangle / \frac{2}{3} S(S+1), \quad (5)$$

$$b(r) = (2\langle S_x^i \cdot S_y^j \rangle - \langle S_x^i \cdot S_x^j \rangle) / \frac{2}{3} S(S+1), \quad (6)$$

où x et y s'appliquent aux composantes du vecteur de spin S respectivement parallèles et perpendiculaires à \mathbf{r} .

L'équation (2) ne permet pas d'obtenir les fonctions de corrélation spatiale et de spin par une transformation de Fourier unidimensionnelle et son utilisation se réduit à la simulation de la fonction d'interférence magnétique dans le cadre d'une modélisation simultanée des deux fonctions de corrélation (8, 10). Dans cette éventualité, le choix du modèle doit se fonder sur une connaissance au moins partielle de la structure. Cependant, s'il n'existe aucune corrélation entre les directions du moment magnétique et celle du vecteur \mathbf{r} , les coefficients $b(r)$ s'annulent et l'inversion de Fourier peut s'appliquer:

$$d_m(r) = t(r)a(r) = \frac{2}{3} \int_0^{\infty} Q i_m(Q) \sin Qr dQ, \quad (7)$$

avec

$$i_m(Q) = \left[\frac{d\sigma}{d\Omega_m} - \frac{d\sigma^P}{d\Omega_m} \right] / \frac{d\sigma^P}{d\Omega_m}. \quad (8)$$

L'utilisation de l'expression (7) se justifie sur le plan général des amorphes par la multiplicité probable des configurations structurales entre un ion magnétique et ses proches voisins et plus particulièrement dans le cas de Mn²⁺ et Fe³⁺ compte tenu de l'absence de moment orbital.

Lorsqu'un composé présente une température d'ordre magnétique T_M , la différence $(d\sigma/d\Omega_m - d\sigma^P/d\Omega_m)$ est obtenue, à une échelle arbitraire, par simple soustraction entre les intensités enregistrées pour $T < T_M$ et $T > T_M$, si l'on admet que les contributions de la diffraction nucléaire et du fond continu sont pratiquement indépendantes de la température. Nous avons appliqué ce procédé.

Partie expérimentale—traitement des données

Les verres de composition “PbMnFeF₇” et “Pb₂MnFeF₉” peuvent être préparés de deux façons:

(a) à partir des mélanges de fluorures très purs, dégazés sous vide secondaire à 150°C, puis scellés sous argon en tube d’or. Les tubes sont maintenus deux heures à 750°C puis trempés à l’eau.

(b) par fusion des mélanges en creuset de platine couvert, dans un four à moufle à 750°C, suivie d’une coulée sur une sole de bronze chauffée à 220°C; l’utilisation d’un rouleau de bronze permet d’obtenir des lames d’épaisseur variable. Le mélange, le chauffage et la coulée s’effectuent intégralement à l’intérieur d’une boîte à gants séchée par un Dryer automatique U.S.D.

Les enregistrements ont été réalisés à l’aide du diffractomètre multicompteur D1B de l’Institut Laüe Langevin avec des échantillons obtenus selon la préparation (a), triés, contrôlés optiquement et caractérisés thermiquement (Tableau I). Une série de spectres a été réalisée, pour chacun des deux verres à l’état pulvérulent, entre 250 K et une température inférieure à la température de gel des spins (longueur d’ordre $\lambda = 2,522 \text{ \AA}$ dans l’intervalle $6^\circ <$

TABLEAU I

MASSES VOLUMIQUES ET TEMPÉRATURES DE TRANSITION VITREUSE (T_g), DE CRISTALLISATION (T_c) ET DE FUSION (T_f); GRANDEURS THERMIQUES DÉTERMINÉES SUR ATD NETSCH 404S, MONTÉE EN TEMPÉRATURE: 300°C/h

	$\rho(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$T_g(^\circ\text{C})$	$T_c(^\circ\text{C})$	$T_f(^\circ\text{C})$
“PbMnFeF ₇ ”	5,05	263	311	525
“Pb ₂ MnFeF ₉ ”	5,9	238	283	517

$2\theta < 85,8^\circ$ selon un pas de $0,2^\circ$ (2θ)). La figure 1 montre les spectres obtenus pour PbMnFeF₇ après correction, par interpolation, de deux réflexions parasites de faible intensité attribuées au Vanadium et à l’Aluminium du porte échantillon. Les spectres-différence, correspondant à $(d\sigma/d\Omega_m - d\sigma^p/d\Omega_m) \propto I(2\theta)$, ont été calculés par simple soustraction entre les intensités aux diverses températures de mesure et les intensités à 250 K, température à laquelle la contribution magnétique est considérée comme purement paramagnétique. Les spectres différence $I(2\theta)$ pour “PbMnFeF₇” sont rassemblés figure 2 (l’échelle des intensités correspond au spectre 10–250 K, les autres spectres ayant été décalés successivement d’une valeur constante—il en est de même pour la figure 1 où l’échelle correspond au spectre à 10 K).

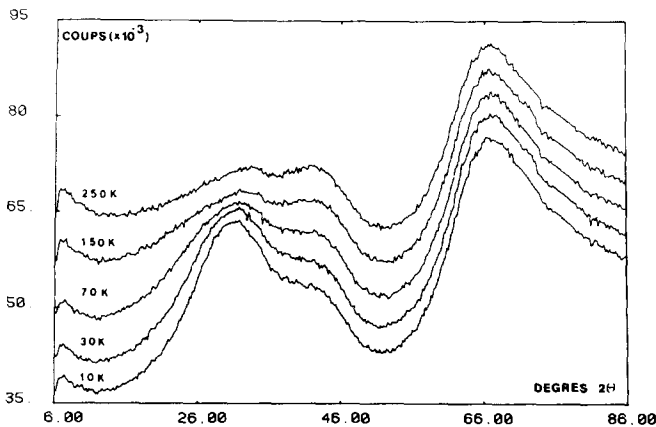


FIG. 1. Spectres de diffraction de neutrons de “PbMnFeF₇.”

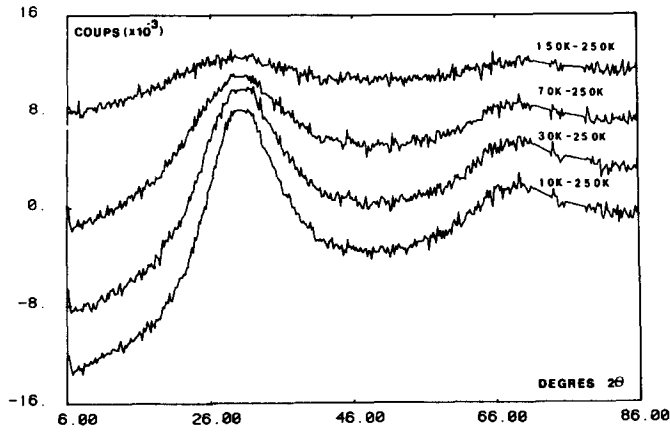


FIG. 2. Spectres différence pour "PbMnFeF₇."

Le fait que Mn²⁺ et Fe³⁺ soient dans le même état ⁶S permet d'utiliser un facteur de diffusion magnétique moyen $\langle f \rangle$ que nous avons calculé d'après les coefficients polynomiaux établis par Lisher et Forsyth (11). Après interpolation des intensités $I(2\theta)$ selon un pas constant en $Q(0,01 \text{ \AA}^{-1})$ et extrapolation à l'origine, les fonctions de corrélation magnétiques $d_m(r)$ ont été évaluées à une échelle arbitraire d'après l'équation:

$$d_m(r) \propto \int_0^{Q_{\max}} \frac{Q \cdot I(Q)}{\langle f \rangle^2} M(Q) \sin rQ \, dQ, \quad (9)$$

où $M(Q)$ est la fonction d'amortissement due à Lorch (12), permettant de réduire les effets de troncature de l'intégrale de Fourier:

$$M(Q) = \frac{\sin \Delta r Q}{\Delta r Q}, \quad \Delta r = \pi/Q_{\max}. \quad (10)$$

Les transformées de Fourier obtenues montraient toutes une forte oscillation négative aux faibles valeurs de r , caractéristique principalement d'une erreur de normalisation. Il n'a pas été possible de corriger cette erreur en faisant intervenir une dépendance de la diffusion nucléaire par rapport à la température selon un facteur de Debye-

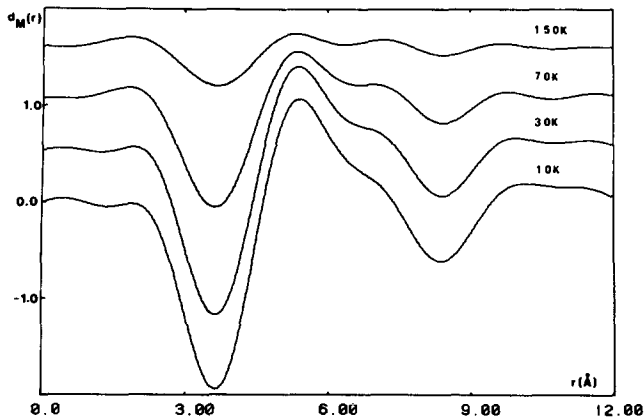
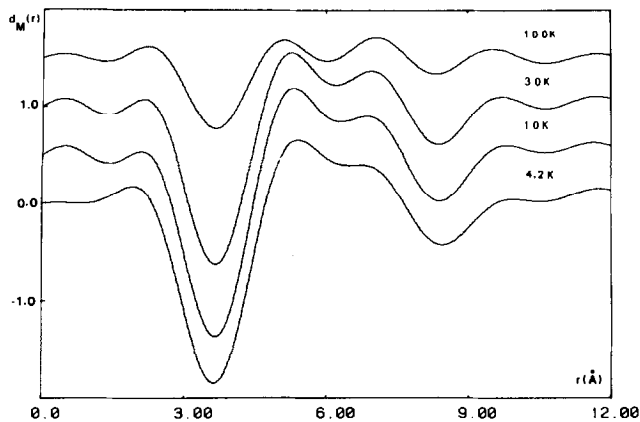


FIG. 3. Fonctions de corrélation magnétiques de "PbMnFeF₇."

FIG. 4. Fonctions de corrélation magnétiques de "Pb₂MnFeF₉."

Waller, dans la mesure où les facteurs de température auraient été les plus faibles à température élevée. L'oscillation parasite a été corrigée en considérant que la correction de Placzek pour la diffusion nucléaire diffère, aux deux températures, d'un terme $X \cos 2\theta$ lié aux variations de l'énergie cinétique moyenne des atomes (13). La valeur numérique de la constante X a été obtenue selon la méthode d'extrapolation à une amplitude nulle pour l'oscillation ("zéro ripple technique") (12). Les fonctions de corrélation magnétiques $d_m(r)$ avec correc-

tion de Placzek pour "PbMnFeF₇" et "Pb₂MnFeF₉" sont représentées respectivement figures 3 et 4. Les quatre premières distances moyennes d'interaction ainsi que le type d'interaction magnétique observés pour "PbMnFeF₇" et "Pb₂MnFeF₉" sont rassemblés tableau II. Afin de mettre en évidence l'effet de correction de la fonction d'amortissement $M(Q)$, nous présentons figure 5 les fonctions de corrélation magnétiques pour "PbMnFeF₇", déterminées selon l'expression (9) avec $M(Q) = 1$ et correction de Placzek. Les distances

TABLEAU II

DISTANCES MOYENNES ET TYPES D'INTERACTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE^a

T(K)	Distance moyenne (Å) et type d'interaction ^b				
	r_1 (afm)	r_2 (fm)	r_3 (fm)	r_4 (afm)	
"Pb ₂ MnFeF ₉ "	4,2	3,62 (3,68)	5,40 (5,02)	6,68 (7,00)	8,44 (8,20)
	10,0	3,64 (3,68)	5,30 (4,94)	6,86 (6,97)	8,38 (8,18)
	30,0	3,66 (3,68)	5,26 (4,92)	6,96 (7,00)	8,38 (8,18)
	100,0	3,66 (3,67)	5,10 (4,85)	7,06 (6,98)	8,32 (8,12)
"PbMnFeF ₇ "	10,0	3,62 (3,74)	5,38 (5,10)	— (7,06)	8,38 (8,24)
	30,0	3,62 (3,76)	5,36 (5,09)	— (7,10)	8,40 (8,24)
	70,0	3,62 (3,80)	5,36 (5,14)	6,88 (7,17)	8,42 (8,26)
	150,0	3,66 (3,97)	5,32 (5,18)	7,16 (7,20)	8,44 (8,24)

^a Les valeurs entre parenthèse correspondent à $M(Q) = 1$.^b afm = antiferromagnétique; fm = ferromagnétique.

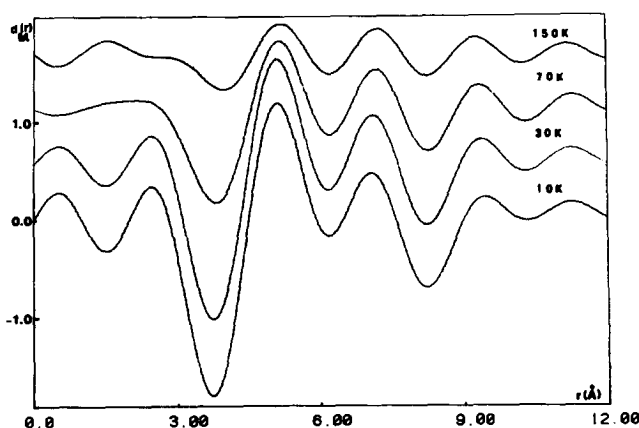


FIG. 5. Fonctions de corrélation magnétiques de "PbMnFeF₇" pour $M(Q) = 1$.

moyennes obtenues sans correction de l'effet de troncature apparaissent tableau II entre parenthèses.

Resultats et discussion

Pour un composé antiferromagnétique, les maxima et minima de $d_m(r)$ correspondent respectivement aux paires d'ions magnétiques dont les spins sont couplés en moyenne de façon parallèle et antiparallèle. En accord avec les structures magnétiques connues pour les fluorures des éléments de transition 3d, l'interaction entre premiers voisins $M-M$ ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) est antiferromagnétique de façon prédominante pour les deux verres.

L'évolution des spectres différence avec la température met en évidence un gel progressif des moments magnétiques lorsque la température s'abaisse, le processus s'amorçant à une température très supérieure à la température de gel définie par le maximum de susceptibilité alternative. Ce phénomène est communément observé dans les systèmes désordonnés (14, 15).

Dans la mesure où la valeur de Q_{max} utilisée dans cette étude est faible ($3,4 \text{ \AA}^{-1}$) on doit s'attendre à un important effet de troncature qui se manifeste figure 5 ($M(Q) = 1$) par l'apparition de satellites "fantômes",

situés à des distances $\pm 7,8/Q_{\text{max}}$ des pics réels (16) et susceptibles de perturber fortement leurs positions (cf. tableau II). Une comparaison des figures 5 et 3 permet d'apprécier l'efficacité de la fonction d'amortissement des oscillations parasites due à Lorch (12); cependant, son effet secondaire est d'introduire une perte de résolution importante. Ainsi, la précision sur la distance moyenne entre premiers voisins n'est probablement pas inférieure à $0,1 \text{ \AA}$; les corrélations ferromagnétiques entre seconds et troisièmes voisins sont certainement encore moins précises du fait du chevauchement important des deux pics. L'évolution de $d_m(r)$ en fonction de la température montre principalement une séparation progressive des deux pics à environ $5,4$ et $6,7 \text{ \AA}$ (le deuxième pic se présente en fait comme un épaulement du premier pour "PbMnFeF₇" à 10 et 30 K) et une variation faible des distances moyennes pour les premiers et quatrièmes voisins (environ $3,6$ et $8,4 \text{ \AA}$) mais plus importante pour les seconds et troisièmes voisins. Il est hasardeux de chercher à relier les évolutions observées en distances à de réelles variations des corrélations de spin (les corrélations spatiales pouvant être considérées comme indépendantes de la température); il est plus vraisemblable que ces évolutions reflètent

l'imprécision croissante des spectres différence. Ces considérations nous conduisent à retenir les distances moyennes observées aux plus basses températures avec correction de troncature de l'intégrale de Fourier. Un examen de ces valeurs permet de dégager deux points essentiels concernant l'ordre local dans "PbMnFeF₇" et "Pb₂MnFeF₉":

(a) Les octaèdres MF₆ ($M = \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$) sont connectés exclusivement par leurs sommets. En effet, si l'on se réfère au tableau III qui rassemble les distances $M-F$ les plus récentes (2,02 Å en moyenne), deux octaèdres MF₆ liés par une arête correspondent à une distance $M-M$ au plus égale à 2,9 Å, ce qui est tout à fait incompatible avec la première distance moyenne, d'interaction observée pour nos verres: 3,6 ± 0,1 Å.

(b) la similitude évidente observée entre les fonctions de corrélation magnétiques de "PbMnFeF₇" et "Pb₂MnFeF₉" aussi bien pour les distances moyennes que pour le type d'interaction indique que l'action modificatrice que l'on pourrait attribuer au plomb, au sens habituel des verriers, s'effectue sans grande perturbation de l'arrangement des polyèdres formateurs MF₆ jusqu'à une distance de l'ordre de 9 Å. L'arrangement des octaèdres reste donc fondamentalement le même pour des concentrations en plomb variant du simple au double.

TABLEAU III

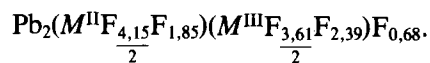
DISTANCES MOYENNES Mn-F ET Fe-F ET ANGLES MOYENS $M-F-M$ DANS QUELQUES COMPOSÉS FLUORÉS CONTENANT Mn²⁺ ET Fe³⁺ (ANGLES UNIQUEMENT POUR OCTAÈDRES À SOMMET COMMUN)

	$\overline{\text{Mn-F}}$ (Å)	$\overline{\text{Fe-F}}$ (Å)	angle $\overline{M-F-M}$	Référence
$\alpha\text{-LiMnFeF}_6$	2,126	1,935	133,3	(17)
$\text{Na}_2\text{MnFeF}_7$	2,08	1,937	135,3	(18)
BaMnFeF_7	2,116	1,927	130,4	(19)
$\text{NH}_4\text{MnFeF}_6$	2,113	1,932	137,1 154,4	(20)

Une évaluation de l'angle moyen $M-F-M$ sur la base d'une distance moyenne $M-F$ de 2,02 Å et de la distance $M-M$ de 3,6 ± 0,1 Å conduit à une valeur comprise entre 120 et 133°. Ce résultat est en bon accord avec les valeurs observées dans des fluorures cristallisés contenant à la fois les ions Mn²⁺ et Fe³⁺ (cf. tableau III): les interactions entre paires métalliques mettant en commun un seul fluor sont antiferromagnétiques, l'angle moyen de superéchange étant de 134°.

Nos résultats restent compatibles avec le modèle de chaînes interconnectées d'octaèdres MF₆ liés par des sommets avec Pb²⁺ en position interstitielle, proposé précédemment (2) par analogie avec des fluorures mixtes cristallisés de composition similaire. L'unité structurale des verres du système PbF₂-MnF₂-FeF₃ pourrait être réalisée au moyen de chaînes [(MnFe)F₅]_n distordues et plus ou moins connectées entre elles, la distance de 6,7 Å pouvant correspondre aux seconds voisins $M-M$ appartenant à une même chaîne et la distance de 5,4 Å aux seconds voisins appartenant à deux chaînes différentes. La fréquence des connections entre chaînes serait plus grande pour "PbMnFeF₇" que pour "Pb₂MnFeF₉" ainsi que le suggère le rapport des intensités des pics à 5,4 et 6,7 Å nettement plus élevé pour "PbMnFeF₇" que pour l'autre verre.

Une étude récente par R.M.N. de ¹⁹F de l'effet de la dilution par des atomes diamagnétiques de Ga et Zn sur "Pb₂MnFeF₉" (5) a permis de préciser le nombre moyen d'ions F⁻ non liés à un ion paramagnétique conduisant à la formule structurale moyenne suivante:



Ce résultat, dans l'hypothèse du modèle précédent, tend à montrer que les chaînes sont connectées préférentiellement par les octaèdres M^{II}F₆.

De prochaines mesures par EXAFS, diffraction des rayons X et des neutrons dans le domaine nucléaire devraient nous permettre de préciser ce modèle structural.

Remerciements

Georges Courbion a participé activement aux enregistrements effectués dans le cadre du proposal 7-01-167-1980 à l'I.L.L. que nous remercions pour les facilités techniques accordées.

References

1. J. P. MIRANDAY, C. JACOBONI, AND R. DE PAPE, *Rev. Chim. Miner.* **16**, 277 (1979).
2. J. P. MIRANDAY, C. JACOBONI, AND R. DE PAPE, *J. Non-Cryst. Solids*, **43**, 393 (1981).
3. J. P. RENARD, J. P. MIRANDAY, AND F. VARRET, *Solid State Commun.* **35**, 41 (1980).
4. E. VELU, J. P. RENARD, J. P. MIRANDAY, *J. Phys. (Paris)* **42**, L-237 (1981).
5. C. DUPAS, K. LE DANG, J. P. RENARD, P. VEILLET, J. P. MIRANDAY, AND C. JACOBONI, *J. Phys. (Paris)* **42**, 1345 (1981).
6. J. P. RENARD, C. DUPAS, E. VELU, C. JACOBONI, G. FONTENEAU, AND J. LUCAS, *Physica* **108B**, 1291 (1981).
7. P. G. DE GENNES, "Magnetism," Vol. III, p. 115, Academic Press, New York (1963).
8. I. A. BLECH AND B. L. AVERBACH, *Physics* **1**, 31 (1964).
9. A. C. WRIGHT, *J. Non-Cryst. Solids* **40**, 325 (1980) and E. F. BERTAUT, P. BURLET, *Solid State Commun.* **5**, 279 (1967).
10. W. NAGELE, K. KNORR, W. PRANDL, P. CONVERT, AND J. L. BUEVOZ, *J. Phys. C* **11**, 3295 (1978).
11. E. J. LISHER AND J. B. FORSYTH, *Acta Crystallog. Sect. A* **27**, 545 (1971).
12. E. A. LORCH, *J. Phys. C* **2**, 229 (1969).
13. F. A. WEDGWOOD AND A. C. WRIGHT, *J. Non-Cryst. Solids* **21**, 95 (1976).
14. A. P. MURANI, *J. Magn. Magn. Mater.* **5**, 95 (1977).
15. M. HENRY, F. VARRET, J. TEILLET, G. FERREY, O. MASSENET, AND J. M. D. COEY, *J. Phys. (Paris)* **41**, C1-279 (1980).
16. B. E. WARREN, "X-ray Diffraction," Addison-Wesley, Reading, Mass. (1969).
17. G. COURBION, C. JACOBONI, AND R. DE PAPE, *J. Solid State Chem.* **45**, 127 (1982).
18. W. VERSCHAREN AND D. BABEL, *J. Solid State Chem.* **24**, 405 (1978).
19. H. HOLLER, D. BABEL, M. SAMOUEL, AND A. DE KOZAK, *J. Solid State Chem.* **39**, 345 (1981).
20. M. LEBLANC, G. FERREY, Y. CALAGE, AND R. DE PAPE, *J. Solid State Chem.* **47**, 24 (1983).