

## Propriétés Magnétiques de Quelques Phases de Structure BaFeF<sub>5</sub>

MM. ROLAND GEORGES

*Laboratoire de Physique du Solide de l'Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33 405 — Talence, France*

ET

JEAN RAVEZ, ROGER OLAZCUAGA ET PAUL HAGENMULLER

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au C.N.R.S., 351 cours de la Libération, 33 405 — Talence, France*

Received February 6, 1973

The bulk magnetic properties of the compounds SrCrF<sub>5</sub>, BaVF<sub>5</sub>, and BaFeF<sub>5</sub> have been determined. These properties are discussed from the point of view of the crystal structure, the magnetic sites and the nature of the magnetic ions.

### Introduction

L'étude cristallographique des systèmes MF<sub>2</sub>-TF<sub>3</sub> (M = Ca, Sr, Ba; T = Al, Ga, Ti, V, Cr, Fe) avait permis de mettre en évidence un certain nombre de phases isotypes de formule MTF<sub>5</sub> et de symétrie quadratique: SrAlF<sub>5</sub>, SrGaF<sub>5</sub>, SrCrF<sub>5</sub>, BaTiF<sub>5</sub>, BaVF<sub>5</sub> et BaFeF<sub>5</sub> (1-6). Leur

structure a été déterminée récemment, à partir de monocristaux de SrAlF<sub>5</sub> et de BaFeF<sub>5</sub> (7). La Fig. 1 représente la projection du réseau cristallin de BaFeF<sub>5</sub> sur le plan xOy. On note l'existence de deux types différents de chaînes formées d'octaèdres (FeF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup> associés par leurs sommets; ces chaînes se développent parallèlement à l'axe c et correspondent toutes à la formule (FeF<sub>5</sub>)<sub>n</sub><sup>2n-</sup>. Le premier type (on le désignera par la lettre A) est formé d'une file simple d'octaèdres; le second type (désigné par la lettre B) comporte des ramifications. Les atomes de baryum entourent les chaînes A.

Nous avons effectué une première étude magnétique de quelques unes de ces phases présentant des interactions magnétiques relativement importantes: SrCrF<sub>5</sub>, BaVF<sub>5</sub> et BaFeF<sub>5</sub>. Cette étude est motivée plus particulièrement par la présence des chaînes linéaires A qui présentent un intérêt certain du point de vue de la théorie statistique du magnétisme.

### Partie Experimentale

Les phases étudiées sont préparées par action de SrF<sub>2</sub> ou BaF<sub>2</sub> sur les fluorures VF<sub>3</sub>, CrF<sub>3</sub> ou FeF<sub>3</sub>. Les réactions sont effectuées à 700°C en tubes d'or scellés sous argon. Les mesures magnétiques sont étudiées sur des échantillons en

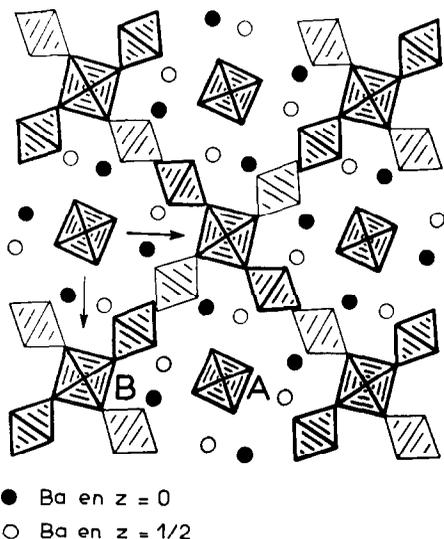


FIG. 1. Projection de la structure de BaFeF<sub>5</sub> sur le plan xOy [Von Der Mühl, Andersson et Galy (7)].

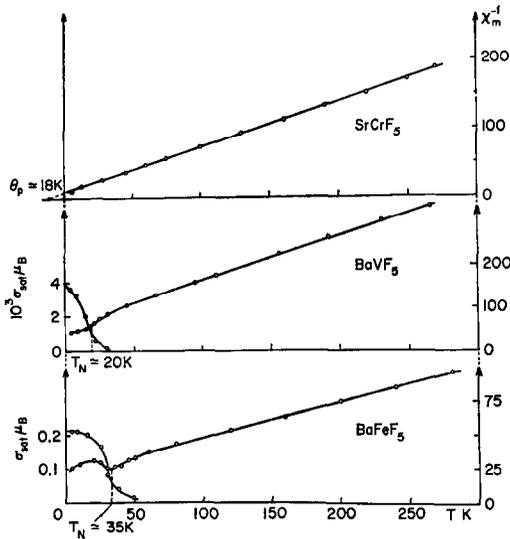


FIG. 2. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique et de l'aimantation parasite dans les composés  $\text{SrCrF}_5$ ,  $\text{BaVF}_5$  et  $\text{BaFeF}_5$ .

poudre au moyen d'un magnétomètre à échantillon vibrant du type Foner (8). Les résultats obtenus sont rassemblés à la Fig. 2.

La phase  $\text{BaFeF}_5$  semble présenter une température de Néel au voisinage de 35 K. Une faible composante ferromagnétique disparaît progressivement lorsqu'on élève la température. Le comportement de  $\text{BaVF}_5$  est analogue; sa température de Néel est proche de 20 K. Mais le ferromagnétisme qui apparaît est très faible par rapport à celui observé pour  $\text{BaFeF}_5$ . La variation thermique de la susceptibilité magnétique de  $\text{SrCrF}_5$  ne permet de mettre en évidence ni température d'ordre au-dessus de 4.2 K ni faible ferromagnétisme.

Les valeurs des moments effectifs, des températures de Néel, des températures de Curie paramagnétiques et des aimantations spontanées extrapolées à 0 K sont rassemblées au Tableau I.

TABLEAU I

	$\mu_{\text{eff}}(\text{exp})(\mu_B)$	$\mu_{\text{eff}}(\text{théor})(\mu_B)$	$T_N$ (K)	$\theta_p$ (K)	$\sigma_{\text{sat}}(0 \text{ K})(\mu_B)$
$\text{SrCrF}_5$	3.50	3.87	—	-18	0
$\text{BaVF}_5$	2.80	2.83	20	-45	0.0037
$\text{BaFeF}_5$	5.26	5.92	35	-78	0.21

## Discussion

Dans l'étude des composés comportant des chaînes d'ions magnétiques, une question essentielle est l'importance relative des interactions entre moments magnétiques au sein d'une même chaîne ou entre chaînes voisines.

Au sein de chaque chaîne, les moments premiers voisins sont séparés par un ion  $\text{F}^-$ . Ils se couplent donc par superéchange par l'intermédiaire de cet anion. L'angle de couplage est voisin de  $180^\circ$  dans la structure étudiée pour les interactions parallèles à l'axe  $c$ , le couplage étant alors de type  $e_g-p\sigma-e_g$  ou  $t_{2g}-p\pi-t_{2g}$ . Les études de Anderson, Goodenough, et Kananori (9-11) prévoient alors un couplage antiferromagnétique entre les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$ . L'angle d'interaction est nettement inférieur à  $180^\circ$  lorsque le superéchange s'effectue parallèlement au plan (001) (chaînes B). Le couplage de superéchange reste vraisemblablement antiferromagnétique pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  mais il est sensiblement affaibli entre les ions  $\text{Cr}^{3+}$ , pour lesquels un angle d'interaction de  $90^\circ$  entraîne souvent un couplage ferromagnétique par double échange ou par délocalisation  $t_{2g}-p-e_g$ . Les interactions d'échange dépendent aussi des distances interatomiques: au sein des chaînes A, ces distances sont alternativement de 6.95 et de 8.26 Å pour  $\text{BaFeF}_5$  par exemple; pour les chaînes B ces valeurs sont intermédiaires. Cette dispersion des distances interatomiques peut entraîner des différences notables entre valeurs des interactions d'échange sans toutefois affecter leur signe (12). Aussi pour une première approche quantitative, les représenterons-nous par une quantité unique  $J$ , l'expression de l'énergie magnétique d'une paire de premiers voisins ( $ij$ ) dans les composés  $\text{SrCrF}_5$  ou  $\text{BaFeF}_5$  étant alors donnée par:

$$W_{ij} = J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j. \quad (1)$$

$J$  est positif pour un couplage antiferromagnétique.

La situation est moins simple dans le cas de

BaVF<sub>5</sub>; l'importante déformation des octaèdres de fluor qui définissent les sites magnétiques entraîne la levée de dégénérescence des orbitales  $t_{2g}$  et  $e_g$  par abaissement de symétrie. Cet effet, qui a peu d'importance pour les ions Fe<sup>3+</sup> et Cr<sup>3+</sup>, peut jouer un rôle prépondérant pour V<sup>3+</sup>, puisque deux électrons seulement occupent les orbitales  $t_{2g}$ . La nature des fonctions d'onde stabilisées par le champ cristallin n'est pas connue. A température donnée la probabilité d'occupation par les deux électrons disponibles dépend de la différence d'énergie entre niveaux successifs, qui résulte de l'action du champ cristallin, mais aussi de l'énergie d'échange et de l'importance des couplages spin-orbite. Les cas possibles sont nombreux, il n'est pas exclu que certaines paires soient couplées ferromagnétiquement, alors que d'autres le sont antiferromagnétiquement. Il n'est donc pas possible d'utiliser l'expression simplifiée (1) pour BaVF<sub>5</sub>. Seule une étude par diffraction de neutrons, à température suffisamment basse, pourra permettre de connaître éventuellement le signe des interactions.

L'importance des couplages magnétiques entre chaînes est difficile à évaluer. On peut néanmoins dégager les points suivants:

Si l'arrangement est effectivement antiferromagnétique au sein des chaînes A et B, le couplage est nul entre deux chaînes de type différent. En effet, un ion d'une chaîne A est soumis de la part des ions d'une chaîne B voisine à des interactions qui se compensent deux à deux.

Deux chaînes A sont séparées par une distance d'au moins 10 Å. On peut donc négliger leur couplage mutuel.

Entre chaînes B proches voisines, la situation est moins simple: ces chaînes comportent en effet des octaèdres de fluor orientés l'un vers l'autre; les ions magnétiques qui occupent les sites correspondants peuvent être couplés par une interaction de superéchange.

La compensation qui se produit pour les couplages A-B en raison de l'arrangement antiferromagnétique des chaînes ne se retrouve pas pour les couplages B-B. On peut cependant remarquer que l'interaction entre deux chaînes voisines met en jeu deux ions F<sup>-</sup> et intéresse seulement un ion magnétique sur quatre. Pour ces deux raisons, elle joue un rôle limité, en particulier dans les expressions qui donnent la température de Curie paramagnétique et la susceptibilité perpendiculaire au-dessous du point d'ordre.

Il est donc raisonnable dans une première analyse de considérer chacune des chaînes comme isolée. L'existence et la nature éventuelle d'un ordre à grande distance sont incertaines, ce qui peut expliquer que l'on n'observe pas de température de Néel pour la phase SrCrF<sub>5</sub> au-dessus de 4.2 K. La disparition progressive de la faible composante ferromagnétique lorsqu'on élève la température de BaFeF<sub>5</sub> et de BaVF<sub>5</sub> peut traduire l'existence d'un ordre à courte distance important corollaire d'un comportement magnétique unidimensionnel.

#### *Etude du Domaine Paramagnétique*

Les valeurs des moments effectifs (Tableau I) déduites de la variation thermique de la susceptibilité magnétique sont inférieures pour les ions Cr<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup> aux valeurs théoriques calculées en l'absence de contribution orbitale. Cet écart pourrait être dû à l'ordre à courte distance, en particulier dans le cas du fer où il est le plus important. Dans cette hypothèse les températures de Curie paramagnétiques  $\theta_p$  portées au Tableau I devraient se trouver affaiblies, en valeur absolue, pour BaFeF<sub>5</sub> et SrCrF<sub>5</sub>. Ces températures peuvent être reliées, compte tenu de la relation simplifiée (1), à l'interaction  $J$  entre premiers voisins et au spin  $S$  dans le modèle du champ moléculaire:

$$\theta_p = -\frac{J}{k_B} \frac{S(S+1)}{3}. \quad (2)$$

En prenant, pour valeurs respectives de  $S$ , 3/2 et 5/2 pour les ions Cr<sup>3+</sup> et Fe<sup>3+</sup> nous obtenons les valeurs de  $J$  portées à la première colonne du Tableau II. En accord avec les règles de Goodenough, Anderson et Kanamori, le couplage observé est de nature antiferromagnétique. La différence importante entre les valeurs de  $J$  obtenues pour SrCrF<sub>5</sub> et BaFeF<sub>5</sub> peut s'expliquer par l'absence d'électron dans les orbitales  $e_g$  de

TABLEAU II

	$J$ (K) à partir de $\theta_p$	$J$ (K) à partir de $\chi_{\perp}$
SrCrF <sub>5</sub>	-6	—
BaVF <sub>5</sub>	-21	-35
BaFeF <sub>5</sub>	-11	-18

$\text{Cr}^{3+}$ , ce qui interdit le couplage  $e_g-p\sigma-e_g$  prépondérant par rapport à  $t_{2g}-p\pi-t_{2g}$ , alors que l'un et l'autre apparaissent pour les ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

Bien que les interactions puissent être très différentes d'une paire à l'autre dans  $\text{BaVF}_5$ , il est possible de définir une interaction moyenne  $J$  pour ce composé, reliée à la température de Curie paramagnétique par la relation (2). La valeur correspondante de  $J$  calculée avec  $S = 1$  a également été portée au Tableau II. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour  $\text{SrCrF}_5$ . L'une des raisons est sans doute la plus grande extension des orbitales de l'ion  $\text{V}^{3+}$  par rapport à l'ion  $\text{Cr}^{3+}$ . D'autre part, pour une paire de premiers voisins, deux orbitales  $t_{2g}$  seulement participent aux interactions  $t_{2g}-p\pi-t_{2g}$ ; selon la façon dont elles sont occupées dans  $\text{BaVF}_5$  l'absence d'un électron, qui devrait à priori affaiblir le couplage, peut être sans effet.

#### *Etude du Comportement à Basse Température*

Nous avons précisé ci-dessous qu'il n'est pas certain que ces substances présentent à basse température un ordre à grande distance. Nous pouvons admettre cependant, que les moments magnétiques individuels dans  $\text{BaVF}_5$  et  $\text{BaFeF}_5$  se disposent normalement au champ appliqué lorsqu'on atteint la saturation de la composante ferromagnétique. Il est alors possible de relier l'interaction  $J$  relative à  $\text{BaFeF}_5$  à la susceptibilité magnétique superposée à cette composante

$$\chi = -\frac{5(g\mu_B)^2}{8J}$$

relation valable au zéro absolu, dans l'approximation du champ moléculaire.  $g$  est le facteur de Landé que l'on prend égal à 2 pour l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr.

Nous avons calculé (Tableau II, deuxième colonne) les valeurs de  $J$  déduites de la susceptibilité magnétique extrapolée au zéro absolu pour les composés du fer et du vanadium. Elles sont supérieures à celles déduites de  $\theta_p$ ; l'écart peut être une conséquence des simplifications apportées à la formulation du problème, comme au fait que les quantités  $\theta_p$  sont vraisemblablement sous-évaluées.

#### *Etude du Faible Ferromagnétisme*

Il semble bien que la faible composante ferromagnétique observée pour  $\text{BaFeF}_5$  soit une

propriété intrinsèque de ce composé, comme l'indique la nette augmentation de susceptibilité observée en-dessous de la température où apparaît la composante ferromagnétique (13).

La valeur de l'aimantation au zéro absolu correspond à  $0.2\mu_B$  par ion  $\text{Fe}^{3+}$ , soit une inclinaison d'environ  $2.5^\circ$  par rapport à la direction d'antiferromagnétisme. Si l'origine du faible ferromagnétisme réside dans un terme d'échange anisotrope du type proposé par Dzialoshinski, (14), il faut admettre une anisotropie  $\delta g/g$ , du tenseur  $g$  de l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ , voisine de  $4 \times 10^{-2}$ . Pour des sites octaédriques même très déformés l'anisotropie pour cet ion est toujours nettement inférieure à  $10^{-2}$ . Les conditions de symétries sont toutefois remplies pour que le couplage de Dzialoshinski soit présent, mais ce mécanisme ne peut expliquer à lui seul la valeur importante de l'effet observé.

L'énergie d'anisotropie des ions  $\text{Fe}^{3+}$  en présence du champ cristallin n'est pas nulle lorsque les sites s'écartent de la symétrie octaédrique; elle est toutefois trop faible (de 0.01 à 0.1 K généralement) pour rendre compte à son tour de la totalité de l'effet.

L'énergie d'anisotropie qui résulte du couplage magnétique dipolaire est nettement plus élevée, de l'ordre de 1 K. Mais les conditions requises dans la structure envisagée pour qu'en résulte un faible ferromagnétisme sont très restrictives. On peut montrer toutefois que si dans les chaînes B les moments sont orientés parallèlement au plan (001) le couplage dipolaire provoque une inclinaison des spins par rapport à la direction d'antiferromagnétisme. Cette inclinaison fait apparaître une aimantation spontanée dans chaque chaîne; les moments des diverses chaînes B peuvent alors s'annuler deux à deux ou s'additionner selon leur arrangement magnétique relatif. Dans le cas où il n'y a pas compensation, l'aimantation spontanée peut être évaluée en utilisant la valeur de  $J$  déduite de l'analyse précédente et de l'expression (1) de l'énergie d'échange. La valeur ainsi obtenue est de l'ordre de grandeur de celle donnée par l'expérience.

Le cas du faible ferromagnétisme observé pour  $\text{BaVF}_5$  soulève moins de difficultés: son importance est bien plus faible que dans  $\text{BaFeF}_5$ ; en outre l'état  $3d^2$  de l'ion  $\text{V}^{3+}$  permet d'envisager à la fois une assez forte anisotropie du tenseur  $g$  et un champ d'anisotropie important. La faible variation de la susceptibilité dans le domaine de température où apparaît le moment ferromagnétique semble indiquer néanmoins qu'il

ne s'agit pas d'une propriété intrinsèque du matériau.

### Conclusions

L'étude des propriétés magnétiques macroscopiques des composés SrCrF<sub>5</sub>, BaVF<sub>5</sub> et BaFeF<sub>5</sub> a soulevé plusieurs problèmes.

Le comportement unidimensionnel est assez marqué et l'existence d'un arrangement magnétique à grande distance n'est pas certaine, particulièrement pour SrCrF<sub>5</sub>. Le signe des interactions de superéchange dans BaVF<sub>5</sub> n'est pas connu, mais pourrait se déduire éventuellement de sa structure magnétique. L'origine de la faible composante ferromagnétique observée pour BaFeF<sub>5</sub> est incertaine. Là encore une connaissance précise de l'arrangement magnétique qui semble s'établir à basse température permettra d'en déterminer la nature.

Une étude de ces phases par diffraction des neutrons est donc prévue afin de préciser le comportement magnétique à basse température et apporter une réponse aux problèmes soulevés dans ce travail.

### References

1. J. RAVEZ ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **7**, 2545 (1967).
2. J. RAVEZ, J. GRANNEC, J. PORTIER, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1**, 64 (1970).
3. J. RAVEZ, M. VASSILIADIS, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 1876 (1969).
4. J. C. CRETENET, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 945 (1969).
5. D. DUMORA ET J. RAVEZ, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 1246 (1969).
6. J. RAVEZ, J. VIOLLET, R. DE PAPE, ET P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1325 (1967).
7. R. VON DER MÜHLL, S. ANDERSSON, ET J. GALY, *Acta Crystallogr., Sect. B* **27**, 2345 (1971).
8. S. FONER, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 548 (1959).
9. P. W. ANDERSON, dans "Magnetism" (G. T. Rado et H. Suhl, Eds.), Vol. 1, p. 25. Academic Press, New York (1963).
10. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond." Wiley (Interscience), New York (1963).
11. J. KANAMORI, *J. Phys. Chem. Solids* **10**, 87 (1959).
12. D. BLOCH, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 881 (1966).
13. T. MORIYA, dans "Magnetism" (G. T. Rado et H. Suhl, Eds.), Vol. 1, p. 85. Academic Press, New York (1963).
14. I. DZIALOSHINSKI, *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
15. R. M. BOZORTH, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 362 (1958).