

Préparation, Propriétés Cristallographiques, Magnétiques et Electriques de la Solution Solide $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$

C. CHAUMONT, A. DAOUDI, G. LE FLEM, ET P. HAGENMULLER

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence, France

Received July 10, 1974

La solution solide $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.30$) est isotype de Ca_2MnO_4 . Les propriétés magnétiques peuvent être interprétées à partir de la théorie du superéchange de Goodenough. Les propriétés électriques mettent en évidence un mécanisme de conduction par sauts.

The solid solution $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.30$) is isostructural with Ca_2MnO_4 . Magnetic properties can be interpreted by Goodenough's superexchange theory. Electrical properties characterize a hopping mechanism.

L'étude magnétique des phases de type K_2NiF_4 se justifie par l'existence de couches bidimensionnelles de structure perovskite (Fig. 1).

Il existe au sein d'un réseau K_2NiF_4 deux types de couplages magnétiques: des interactions intraplanaires, très fortes, entre cations situés à l'intérieur des couches et des interactions interplanaires entre couches perovskite successives.

On a observé dans K_2NiF_4 lui-même un comportement purement bidimensionnel dû au fait que les interactions entre couches semblent négligeables à côté des couplages intraplanaires (1). Mais le comportement de la phase oxygénée isostructurale Ca_2MnO_4 est différent: en-dessous de la température de Néel (115°K) l'ordre magnétique semble tridimensionnel, alors que pour $115^\circ\text{K} < T < 220^\circ\text{K}$ la susceptibilité magnétique caractérise un ordre bidimensionnel (2).

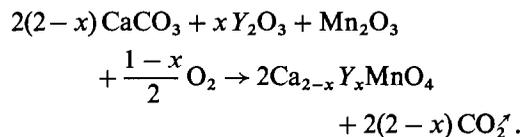
Dans un mémoire antérieur (3) nous avons mis en évidence l'existence de solutions solides $\text{Ca}_{2-x}\text{Ln}_x\text{MnO}_4$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) dérivant de Ca_2MnO_4 par la substitution couplée: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mn}^{4+} = \text{Ln}^{3+} + \text{Mn}^{3+}$.

Le caractère paramagnétique des ions terre rare entrant dans ces solutions solides rendait

difficile l'interprétation des propriétés magnétiques. Nous avons donc étendu le travail aux solutions solides $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$ dans lesquelles l'ion Y^{3+} est diamagnétique.

I. Préparation et Etude Radiocristallographique

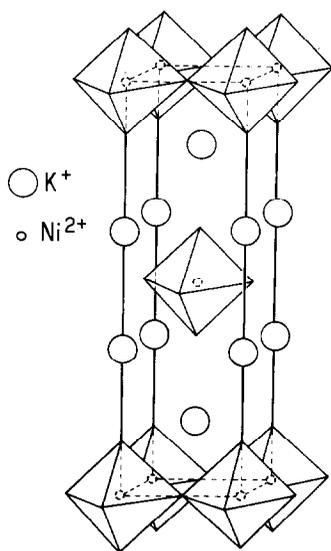
Les produits de départ, CaCO_3 , Y_2O_3 et Mn_2O_3 , sont mélangés et pastillés dans les proportions correspondant au schéma réactionnel:



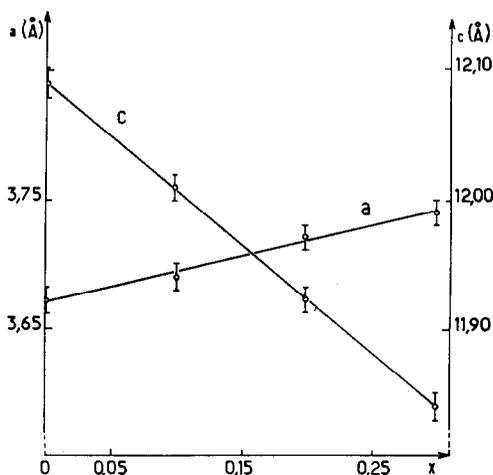
Deux traitements thermiques à l'air de 24 h à 1250°C sont nécessaires pour permettre une réaction totale. Dans ces conditions le domaine d'existence de la solution solide est: $0 \leq x \leq 0.30$.

Dans tout son domaine d'homogénéité la solution solide cristallise, comme Ca_2MnO_4 lui-même, dans le système quadratique. Les valeurs des paramètres de la phase limite $\text{Ca}_{1.70}\text{Y}_{0.30}\text{MnO}_4$ sont:

$$a = 3.740 \pm 0.002 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 11.84 \pm 0.01 \text{ \AA}$$

FIG. 1. Structure K_2NiF_4 .

La variation des paramètres en fonction de x est donnée à la fig. 2. Comme pour les solutions solides $Ca_{2-x}Ln_xMnO_4$ (3) a augmente et c diminue lorsque le taux x en Mn^{3+} croît: l'apparition progressive d'un électron d supplémentaire dans les orbitales $d_{x^2-y^2}$ du manganèse entraîne un effet Jahn-Teller.

FIG. 2. Variation des paramètres a et c de la solution solide $Ca_{2-x}Y_xMnO_4$ en fonction de x .

II. Etude Magnétique

(a) Variation de l'Aimantation en Fonction du Champ

La variation de l'aimantation en fonction du champ révèle à basse température l'apparition d'une composante ferromagnétique qui disparaît pour $0.25 < x < 0.30$.

La Fig. 3 représente le faisceau de courbes obtenues pour $x = 0.05$. Le Tableau I donne, pour quelques valeurs de x , l'aimantation à saturation à $4.2^\circ K$ par ion g. Mn^{3+} et la température à laquelle la composante ferromagnétique s'annule. σ_{sat} atteint sa valeur maximale pour $x = 0.05$ environ.

(b) Variation de l'Inverse de la Susceptibilité Magnétique en Fonction de la Température

Les courbes représentant la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température sont portées aux Fig. 4, 5, 6 et 7 pour les compositions $x = 0.05$, $x = 0.10$, $x = 0.25$ et $x = 0.30$.

Aux basses températures le point d'ordre tridimensionnel mentionné pour Ca_2MnO_4 (2) est encore discernable pour $x = 0.05$

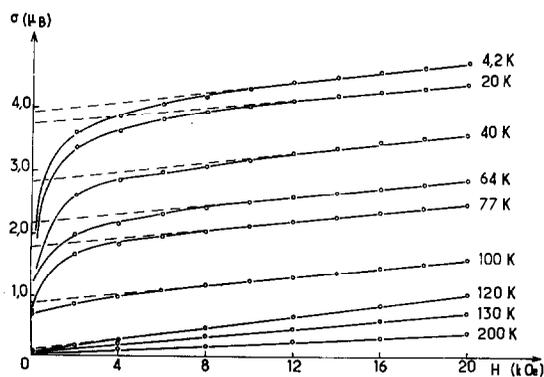
FIG. 3. Variation de l'aimantation avec le champ pour la phase $Ca_{1.95}Y_{0.05}MnO_4$.

TABLEAU I

x	$\sigma_{sat}(\mu_B)$	$T_{(\sigma=0)}^\circ K$
0.05	4.0	120
0.10	2.3	120
0.25	1.4	100

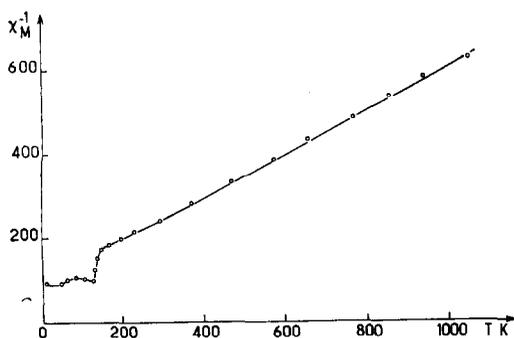


FIG. 4. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour $\text{Ca}_{1,95}\text{Y}_{0,05}\text{MnO}_4$.

et $x = 0.10$. Il est situé à 130°K environ. En revanche pour $x = 0.25$ et $x = 0.30$ la susceptibilité varie peu avec la température entre 4.2 et 300°K.

Au-dessus de 300°K la variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique ne devient linéaire que très progressivement. Lorsque le régime est devenu du type Curie-Weiss la température de Curie paramagnétique passe progressivement, pour x croissant, de valeurs négatives à des valeurs positives (Tableau II). Les constantes de Curie observées sont légèrement inférieures aux constantes de Curie calculées dans l'hypothèse de la seule contribution de spin.

(c) *Interprétation des propriétés magnétiques*

La température de Curie paramagnétique rend compte des interactions magnétiques à courte distance. Lorsque le taux en Mn^{3+} croît, l'augmentation de θ_p en valeur algébrique met en évidence le passage d'interactions antiferromagnétiques à de fortes interactions ferromagnétiques.

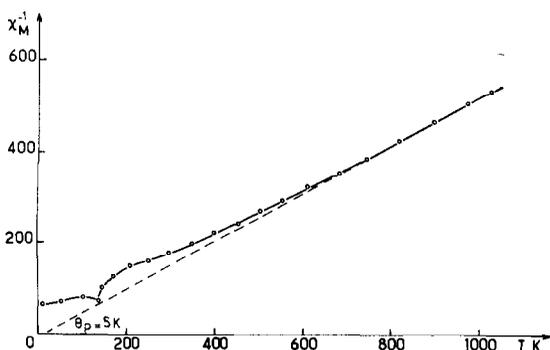


FIG. 5. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour $\text{Ca}_{1,9}\text{Y}_{0,1}\text{MnO}_4$.

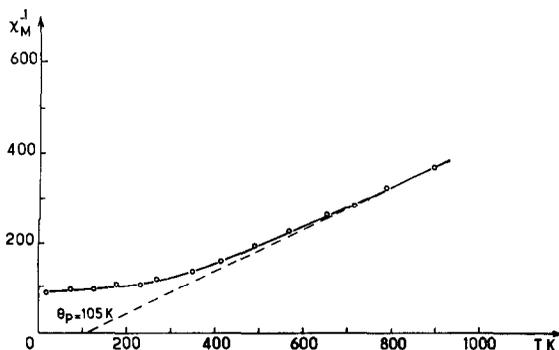


FIG. 6. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour $\text{Ca}_{1,75}\text{Y}_{0,25}\text{MnO}_4$.

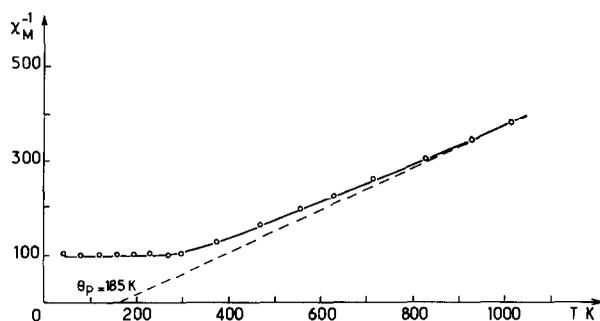


FIG. 7. Variation de l'inverse de la susceptibilité magnétique avec la température pour $\text{Ca}_{1.7}\text{Y}_{0.3}\text{MnO}_4$.

TABLEAU II

x	$\theta_p(^{\circ}\text{K})$	C_{exp}	C_{calc}
0.05	-145	1.90	1.94
0.10	+5	1.94	1.98
0.25	+110	2.11	2.15
0.30	+185	2.11	2.21

Dans les couches perovskite du réseau les couplages ont lieu par superéchange à 180° par l'intermédiaire d'un oxygène soit entre deux ions Mn^{4+} soit entre un ion Mn^{4+} et un ion Mn^{3+} , soit encore entre deux ions Mn^{3+} .

Le Tableau III, établi à partir de la théorie de Goodenough (4), fait le bilan des couplages possibles.

Pour de très faibles valeurs de x on peut admettre que les ions Mn^{3+} sont suffisamment dilués dans la matrice pour qu'il n'apparaisse pas d'interactions $\text{Mn}^{3+}\text{-O-Mn}^{3+}$. Les interactions prépondérantes restent celles qui mettent en jeu les ions Mn^{4+} , elles sont antiferromagnétiques, les orbitales t_{2g} étant à

demi-pleines. La forte prépondérance de ces interactions $\text{Mn}^{4+}\text{-O-Mn}^{4+}$ explique que subsiste un point de Néel et que la température de Curie paramagnétique soit négative. Les ions Mn^{3+} sont dilués. Les couplages les plus forts auxquels ils donnent naissance sont les couplages $e_g\text{-}p\sigma\text{-}e_g$ par délocalisation, le recouvrement des orbitales étant supérieur à celui dû aux interactions $t_{2g}\text{-}p\pi\text{-}t_{2g}$ et les couplages par corrélation étant plus faibles que ceux dûs à la délocalisation. Un ion Mn^{3+} est donc couplé ferromagnétiquement avec les quatre ions Mn^{4+} les plus proches et donne naissance à des "clusters" ferromagnétiques. Cette interprétation est conforme à la diminution du rapport c/a qui implique que les électrons d supplémentaires introduits par les ions Mn^{3+} occupent des orbitales $d_{x^2-y^2}$.

L'importance de l'aimantation à saturation maximale obtenue à 0°K ($\simeq 4 \mu_B$) se trouve ainsi expliquée.

Lorsque la valeur de x augmente, la composante ferromagnétique diminue progressivement. Des "clusters" identiques aux précédents vont continuer à prendre naissance de plus en plus nombreux (d'où le passage

TABLEAU III

		$\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{4+}$	$\text{Mn}^{4+}\text{-Mn}^{3+}$	$\text{Mn}^{3+}\text{-Mn}^{3+}$
$e_g\text{-}p\sigma\text{-}e_g$	Déloc.		F	AF
	Corrél.	AF	AF	AF
$t_{2g}\text{-}p\pi\text{-}t_{2g}$	Déloc.	AF	AF	AF
	Corrél.	AF	AF	AF

F = ferromagnétique; AF = antiferromagnétique.

de θ_p d'une valeur négative à une valeur positive), mais une porportion croissante d'entre eux sera amenée à se coupler antiferromagnétiquement au sein de chaque couche par suite de la multiplication des ions Mn³⁺. Les interactions Mn³⁺-(O-Mn⁴⁺-O)_n-Mn³⁺ qui apparaissent doivent en effet être antiferromagnétiques du fait que les orbitales $d_{x_2-y_2}$ de Mn³⁺ dont le rôle est prédominant dans l'orientation des moments des "clusters" sont à moitié occupées, les orbitales $d_{x_2-y_2}$ de Mn⁴⁺ qui ne jouent qu'un rôle d'intermédiaire étant vides.

La disparition de la température d'ordre tridimensionnel semble plus difficile à interpréter, d'autant que sa valeur est sensiblement constante tant qu'elle subsiste. Ollivier (2) a calculé pour Ca₂MnO₄ l'intégrale d'échange J' entre deux ions Mn⁴⁺ premiers voisins dans des plans (00 l) différents. Cette valeur J' serait dix fois plus faible environ que l'intégrale d'échange J couplant les premiers voisins au sein d'une même couche. Pour K₂NiF₄ Lines (5) a estimé que le rapport J'/J n'était que de 1/100 environ. La comparaison de ces deux valeurs révèle le rôle joué par les anions situés sur l'axe quaternaire aussi bien que des cations placés entre les couches. La complexité des arrangements magnétiques au sein de chaque couche peut certainement être incriminée également, elle entraîne entre couches successives des interactions de nature opposée qui se font concurrence. Comme pour Ca₂MnO₄ le domaine de température où la susceptibilité varie peu témoigne probablement d'un comportement bidimensionnel.

III. Etude du Mécanisme de Conductivité

(a) Résultats Expérimentaux

Nous avons mesuré la conductivité des phases Ca_{2-x}Y_xMnO₄ en fonction de la température sur des barreaux frittés de compacité égale à 85% environ.

Pour Ca₂MnO₄ ($x = 0$) la conductivité est très faible et n'a pu être mesurée qu'au-dessus de 400°K. L'énergie d'activation déduite de la courbe $\log \sigma = f(1000/T)$ est égale à 0.63 eV (Fig. 8).

L'introduction d'ions Mn³⁺ dans Ca₂MnO₄ entraîne une augmentation considérable de la

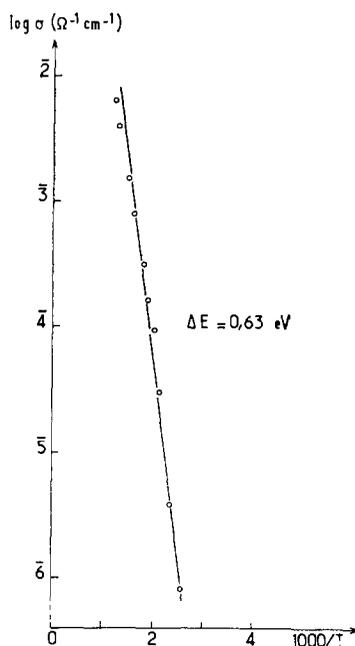


FIG. 8. Variation du logarithme de la conductivité de Ca₂MnO₄ avec la température.

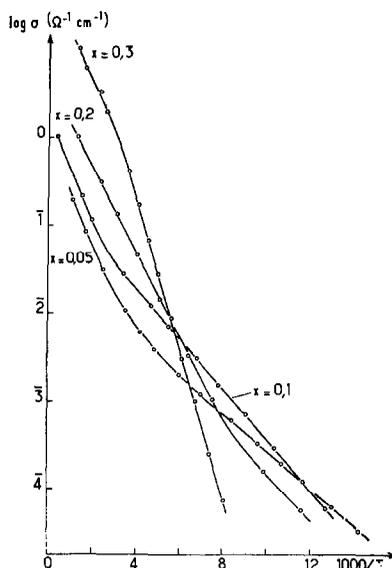


FIG. 9. Variation du logarithme de la conductivité des phases Ca_{2-x}Y_xMnO₄ avec la température.

conductivité et une diminution de l'énergie d'activation ΔE . La Fig. 9, qui représente les courbes $\log \sigma = f(1000/T)$ pour $x = 0.05, 0.10,$

0.20 et 0.30 illustre cette évolution. L'examen de ces courbes mène à deux remarques que mettent en évidence les Figs. 10 et 11 qui donnent la variation de $\log \sigma$ et de ΔE en fonction de x à diverses températures.

(1) A basse température la conductivité croît pour x faible puis, après avoir atteint un maximum ($x = 0.07$ environ à 110°K) elle diminue régulièrement.

En revanche à haute température la con-

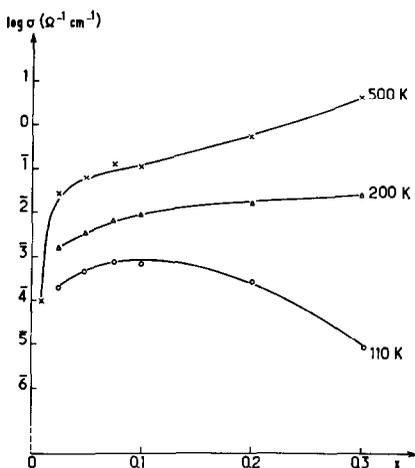


FIG. 10. Variation en fonction de x du logarithme de la conductivité pour $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$ à diverses températures.

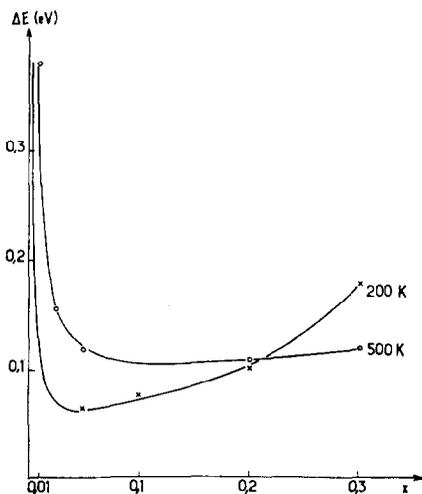


FIG. 11. Variation de l'énergie d'activation de $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$ en fonction de x à 200 et 500°K.

ductivité croît d'une manière continue dans tout le domaine d'existence de la solution solide. A la valeur précédente de x correspond cependant une diminution de pente (Fig. 10).

(2) A basse température la valeur de l'énergie d'activation diminue brutalement pour de très faibles valeurs de x , puis augmente régulièrement lorsque x croît. A haute température on observe la même diminution, mais au-delà d'une certaine valeur de x ΔE reste sensiblement constant (Fig. 11).

(b) Interprétation des Propriétés Électriques

Comme nous l'avons vu précédemment, la distorsion de Jahn-Teller qui résulte de l'apparition des ions Mn^{3+} est liée à l'introduction des électrons supplémentaires dans les orbitales $d_{x^2-y^2}$ (3). De ce fait seul un mécanisme de "hopping" au sein des couches perovskite peut être envisagé pour expliquer le caractère semi-conducteur des divers termes de la solution solide $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$. Le transfert des porteurs de type n s'effectue entre ions Mn^{3+} et Mn^{4+} appartenant à un même plan (001) par un mécanisme de type $e_g-p\sigma-e_g$.

Heikes et Johnston ont montré que dans un mécanisme de "hopping" la conductivité électrique σ , due à la migration des porteurs, suivait une loi de variation en fonction de la température de la forme $\sigma = \sigma_0 e^{-\Delta E/kT}$ où ΔE représente l'énergie d'activation par sauts, k la constante de Boltzmann, et T la température (6).

La conductivité est également liée au nombre de porteurs n par la relation $\sigma = ne\mu$, où e représente la charge de l'électron et μ sa mobilité.

Pour x donné n est constant avec la température de sorte que la probabilité de saut électronique p d'un site occupé à un site vacant correspond à la relation $p = \nu_0 e^{-\Delta E/kT}$, ν_0 étant la fréquence des sauts. Deux types de phénomènes semblent pouvoir être mis en évidence.

(1) L'instauration du "hopping" par introduction d'ions Mn^{3+} provoque une diminution brutale de l'énergie d'activation. Lorsque x devient plus grand ΔE augmente à nouveau à basse température, vraisemblablement par suite de l'accroissement des

distances Mn-O au sein des couches qui diminue la probabilité des sauts.

Le phénomène est moins sensible à haute température où il est sans doute compensé par l'accroissement de la fréquence de vibration du réseau. Celui-ci tend à devenir prépondérant lorsque x est suffisamment important.

(2) Le nombre de porteurs croît proportionnellement à x , puisque, comme l'indiquent les mesures magnétiques, la probabilité pour que deux ions Mn^{3+} soient proches voisins est très faible. Cet accroissement explique que la conductivité à 200 et à 500°K augmente avec x malgré l'augmentation ou la constance de ΔE .

IV. Conclusions

Les mesures effectuées sur la solution solide $\text{Ca}_{2-x}\text{Y}_x\text{MnO}_4$ ont permis de proposer un modèle qui est caractérisé sur le plan magnétique, par l'apparition de "clusters" ferromagnétiques entre lesquels s'établissent pro-

gressivement des interactions antiferromagnétiques bidimensionnelles et sur le plan électrique, par un mécanisme de conduction par sauts. Ce modèle n'est qu'une première réponse aux questions soulevées. La détermination par diffraction de neutrons des structures magnétiques pour les compositions les plus riches en ions Mn^{3+} devrait permettre de préciser le schéma proposé.

Bibliographie

1. R. J. BIRGENEAU, J. SKALYO, ET G. SHIRANE, *J. Appl. Phys.* **41**, 1303 (1970).
2. G. OLLIVIER, Thèse doctorat ès sciences physiques, Université de Grenoble, 1973.
3. A. DAUDI ET G. LE FLEM, *J. Sol. State Chem.* **5**, 57 (1972).
4. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond," Wiley-Interscience, New York, 1963.
5. M. E. LINES, *Phys. Rev.* **164**, 736 (1967).
6. R. R. HEIKES ET W. D. JOHNSTON, *J. Chem. Phys.* **26**, 582 (1957).