

## Elaboration et Propriétés Magnétiques de Monocristaux d'Oxyde de Praseodyme $\text{Pr}_2\text{O}_3$

A. M. LEJUS,\* J. C. BERNIER,† ET R. COLLONGUES\*

\* E.R.A. n° 387 (CNRS) Matériaux de Haute Température et Désordres Structuraux, CECM-15, rue G. Urbain 94400 Vitry sur Seine, France, et †ENCS Département Science des Matériaux, BP 296/R8, 67008 Strasbourg Cedex, France

Received March 12, 1975; in revised form June 27, 1975

Single crystals of praseodymium oxide with hexagonal *A* structure were prepared by the Verneuil process. Paramagnetic susceptibility measurements have been performed for various orientations of the crystal with respect to the magnetic field at constant temperatures (5, 77, 300°K) as well as at increasing temperatures (5–1000°K). They show an exceptional magnetic anisotropy ( $\chi_{\perp}/\chi_{\parallel} \approx 12$  at 5°K). An interpretation of this phenomenon is proposed.

Dans plusieurs publications précédentes (1–3), nous avons décrit la préparation, par la méthode Verneuil, de monocristaux de sesquioxides de lanthanides  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$ ). Par la même méthode, nous avons depuis préparé des monocristaux d'oxyde de praséodyme  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ . Dans ce dernier cas, cependant, des difficultés apparaissent lors de l'élaboration, tenant au fait que, contrairement aux lanthanides cités cidessus, le praséodyme peut présenter divers degrés d'oxydation. Selon les conditions de préparations (atmosphère oxydante ou réductrice) il peut, en effet, donner naissance à toute une gamme d'oxydes de stabilité variable et de formule comprise entre  $\text{PrO}_{1.5}$  et  $\text{PrO}_2$ , l'oxyde le plus couramment rencontré étant " $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ " ( $\text{PrO}_{1.83}$ ).

### Elaboration

Nous avons préparé l'oxyde  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  sous forme monocristalline par la méthode Verneuil classique selon une technique que nous avons déjà décrite (3). Mais dans ce cas, nous avons été obligé d'utiliser un chalumeau oxyhydrique travaillant en atmosphère fortement réductrice (plus de 3 volumes d' $\text{H}_2$  pour un volume d' $\text{O}_2$ ), le monocristal, en fin

d'opération, étant également refroidi en atmosphère hydrogénée. La poudre de départ utilisée, l'oxyde  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , est réduite après passage à travers la flamme du chalumeau en sesquioxide  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

L'échantillon brut d'élaboration renferme cependant de faibles traces de  $\text{Pr}^{4+}$ , responsables de sa coloration vert brunâtre. Un recuit sous hydrogène à 800°C suffit à réduire ce  $\text{Pr}^{4+}$  en  $\text{Pr}^{3+}$ , le cristal devient alors vert pâle, couleur de  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

### Caractérisation

Les échantillons bruts d'élaboration ( $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \epsilon\text{Pr}^{4+}$ ) ou recuits ( $\text{Pr}_2\text{O}_3$  pur) présentent les mêmes caractéristiques physiques: ce sont des cristaux de 2 à 3 cm de long sur 1 cm de diamètre. Ils possèdent la structure hexagonale *A* des oxydes des lanthanides dans laquelle l'ion  $\text{Pr}^{3+}$  occupe une symétrie  $C_{3v}$ . Les paramètres cristallins  $a = 3.860$ ,  $c = 6.018$  Å ne sont pas affectés par la présence de traces de  $\text{Pr}^{4+}$ . Les cristaux présentent une grande facilité de clivage. La rupture s'effectue suivant les plans (001). Cette propriété est une conséquence du caractère anisotrope de la structure *A* qui peut être décrite (4) comme constituée d'un empilement de couches

(PrO)<sub>n</sub><sup>+</sup> parallèle aux plans (00.1) et séparées les unes des autres par des plans d'oxygène qui assurent la liaison entre ces couches.

L'anisotropie structurale influence la plupart des propriétés physiques et mécaniques de ces cristaux. Nous nous sommes intéressés ici à l'étude des propriétés magnétiques. Les mesures sont effectuées sur des plaquettes de clivage monocristallines provenant :

—soit d'échantillons bruts d'élaborations donc contenant des traces de Pr<sup>4+</sup>. Nous les avons appelés cristaux I.

—soit des échantillons recuits exempts de Pr<sup>4+</sup>. Cristaux II.

Nous avons pu ainsi voir l'influence de traces de Pr<sup>4+</sup> sur la susceptibilité magnétique de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Mesures Magnétiques

Les mesures de susceptibilités ont été réalisées sur magnétomètre vibrant de type Foner (5). Le champ utilisé avait pour valeur : 1.77 Tesla. Dans ces mesures, l'axe de vibration de l'échantillon se situe dans le plan (00.1) des monocristaux, il a donc été possible de faire varier entre 0 et 2π l'angle θ fait par la direction du champ avec les plans (00.1) du cristal et ceci de 10° en 10°. L'erreur due aux facteurs géométriques du cristal, reste dans tous les cas inférieure à 2%.

### 1. Anisotropie

Pour les deux types de cristaux (I et II) nous avons mis en évidence à température ordinaire un important phénomène d'anisotropie magnétique en mesurant la susceptibilité.

—d'une part, lorsque le plan des feuillets de clivage (001) est parallèle au champ ( $\chi_{\perp}$ )

—et d'autre part, lorsqu'il lui est perpendiculaire ( $\chi_{\parallel}$ ). Le Tableau I résume ces mesures à températures ambiante (300°K).

Nous avons également vérifié, en faisant coïncider l'axe de vibration et l'axe ternaire que la susceptibilité  $\chi_{\perp}$  était isotrope dans le plan des feuillets, conformément à la structure hexagonale. Notons enfin que la susceptibilité moyenne

$$\bar{\chi} = \frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3} = 9.015 \cdot 10^{-6} \text{ uem cgs,}$$

est en bon accord avec les mesures sur échantillons pulvérulents  $\chi_p = 9.080 \cdot 10^{-6}$ .

TABLEAU I

	Cristaux I ( $\epsilon\text{Pr}^{4+}$ ) (uemcgs)	Cristaux II (uemcgs)
$\chi_{\perp}$	$10.880 \cdot 10^{-6}$	$11.600 \cdot 10^{-6}$
$\chi_{\parallel}$	$5.290 \cdot 10^{-6}$	$5.490 \cdot 10^{-6}$

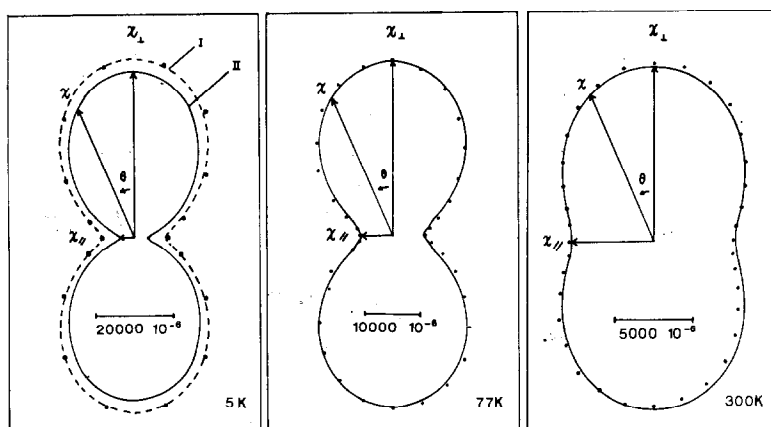


FIG. 1. Variation en fonction de l'angle  $\theta$  de la susceptibilité paramagnétique (en uemcgs par mole) d'un monocristal de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour 3 températures données. (en . . . , courbe relative au cristal brut d'élaboration).

TABLEAU II

T (°K)	Formule	$\chi_{\perp}^a$	$\chi_{\parallel}^a$	$R = \chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$
Cristaux I <sup>a</sup>				
5	$\chi = 26\,610 + 18\,425 \cos 2\theta$	45 035	8190	5.49
77	$\chi = 18\,200 + 12\,600 \cos 2\theta$	30 800	5600	5.50
300	$\chi = 8080 + 2795 \cos 2\theta$	10 880	5290	2.05
Cristaux II <sup>a</sup>				
5	$\chi = 22\,650 + 19\,050 \cos 2\theta$	41 700	3600	11.6
77	$\chi = 17\,890 + 12\,400 \cos 2\theta$	30 300	5490	5.5
300	$\chi = 8580 + 3090 \cos 2\theta$	11 600	5490	2.10

<sup>a</sup> Les valeurs de  $\chi$  sont en 10<sup>-6</sup> uemcgs par mole.

2. Mesures en fonction de l'angle

Si, en coordonnées polaires, nous portons la susceptibilité  $\chi$  en fonction de  $\theta$  (angle des plans (001) et de la direction de champ H), nous obtenons les courbes de la Fig. 1 qui représentent la projection du tenseur de susceptibilité ( $\delta$ ) dans le plan du champ H. Ces courbes sont décrites avec bonne précision par la formule  $\chi = A + B \cos 2\theta$  (7). Le Tableau II résume la mise en équation de nos résultats.

Les valeurs de Tableau II montrent que l'anisotropie est particulièrement marquée aux basses températures. En effet, si le taux d'anisotropie est de l'ordre de 2 à température ordinaire, il peut atteindre 12 vers 5°K. La présence de traces de Pr<sup>4+</sup> n'a d'influence qu'aux très basses températures, puisqu'à 77 et 300°K, les équations  $\chi = f(\theta)$  sont presque identiques quel que soit le type de cristal.

3. Mesures en fonction de la température

Les mesures ont été effectuées entre 5 et 1000°K. Elles sont représentées aux Fig. 2 et 3 pour les deux types de cristaux, et peuvent être décomposées grossièrement en deux zones.

(a) la zone des températures supérieures, (130 à 1000°K pour  $\chi_{\perp}$  et 300 à 1000°K pour  $\chi_{\parallel}$ ), les courbes  $1/\chi = f(T)$  sont à la précision près des droites de Curie-Weiss

$$\frac{1}{\chi_{\perp}} = \frac{T + 16}{3.32} \quad \frac{1}{\chi_{\parallel}} = \frac{T + 265}{3.54}$$

Elles possèdent des pentes voisines, donc à peu près les mêmes constantes de Curie. La

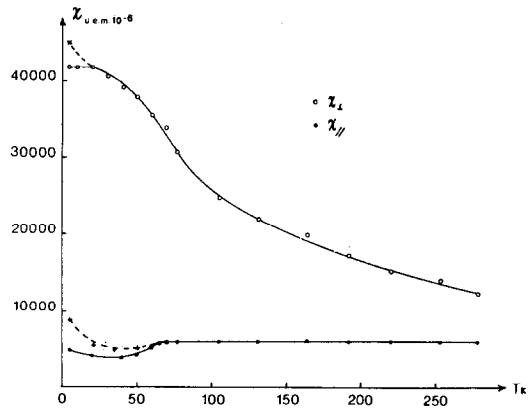


FIG. 2. Variation de la susceptibilité paramagnétique en uemcgs par mole d'un monocristal de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température pour les directions cristallines ( $\chi_{\perp}$  et  $\chi_{\parallel}$ ) (en . . . . courbe relative au monocristal brut d'élaboration).

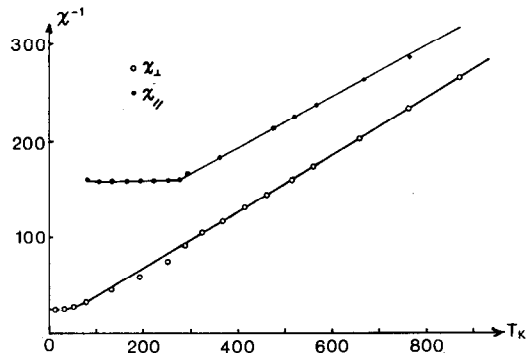


FIG. 3. Variation de l'inverse de la susceptibilité paramagnétique d'un monocristal de Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de la température pour les 2 directions cristallines ( $\chi_{\perp}$  et  $\chi_{\parallel}$ ).

TABLEAU III

	$T$ (°K)	Cristaux I	Cristaux II
$\chi_{\parallel}$	300 à 80	$\chi$ constant	$\chi$ constant
	80 à 20	décroissance	décroissance
	$T < 20$	forte décroissance	$\chi \sim$ constant
$\chi_{\perp}$	130 à 70	croissance hyperbolique	croissance hyperbolique
	70 à 20	croissance plus faible	croissance
	$T < 20$	forte remontée	$\chi \sim$ constant

courbe  $1/\chi_p = f(T)$  relative à une poudre provenant de monocristaux broyés conduit à  $1/\chi_p = (T + 76)/3.33$  ce qui entraîne une constante de Curie par atome de Praséodyme  $C = 1.66$  qui correspond à un moment  $\mu_{\text{eff}} = 3.64 \mu_B$  voisin de la valeur habituellement proposée pour  $\text{Pr}^{3+}$ .

(b) La zone des basses températures (5 à 130°K pour  $\chi_{\perp}$  et 5 à 300°K pour  $\chi_{\parallel}$ ), les variations s'écartent notablement d'une loi de Curie Weiss et peuvent se résumer au moyen de Tableau III.

#### 4. Interprétation des résultats

(a) L'ion  $\text{Pr}^{3+}$  a comme configuration électronique  $4f^2$ , son état fondamental est un état  $^3H_4$  issu de la décomposition du multiplet  $^3H$  par le couplage spin orbite. Le niveau excité  $^3H_5$  est suffisamment séparé du niveau  $^3H_4$  pour n'intervenir que peu ou pas dans le calcul du moment magnétique. Dès lors au-dessus de 300°K, nous pouvons nous attendre à trouver pour  $\text{Pr}^{3+}$  un moment proche de la valeur théorique soit:  $\mu_{\text{eff}} = 3.58$  en prenant  $g = 4/5$ . C'est ce que nous constatons effectivement en trouvant une variation linéaire de  $\chi^{-1} = f(T)$  et un moment effectif.  $\mu_{\text{eff}} = 3.64 \mu_B$  pour  $\chi_{\perp}$  et  $\mu_{\text{eff}} = 3.75 \mu_B$  pour  $\chi_{\parallel}$ .

Les traces de  $\text{Pr}^{4+}$  semblent n'intervenir que très peu. Une légère courbure à haute température peut laisser penser que les niveaux excités supérieurs à  $^3H_4$  interviennent légèrement.

(b) Aux basses températures, les lois linéaires ne sont plus vérifiées. Il faut voir là l'influence de champ cristallin. On sait en effet que le champ de ligands décompose le niveau de base  $^3H_4$  en ses composantes.

Penney et Shlap (8) ont étudié cette décomposition en coordinence octaédrique. Ici dans  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  nous sommes en symétrie  $C_{3v}$  et la théorie des groupes, nous permet d'étudier cette décomposition (9) (Tableau IV).

On peut voir que le niveau fondamental est un singulet  $\Gamma_1$  puisque le nombre d'électrons 4f est pair donc  $\Gamma_1$  est non dégénéré et non magnétique.

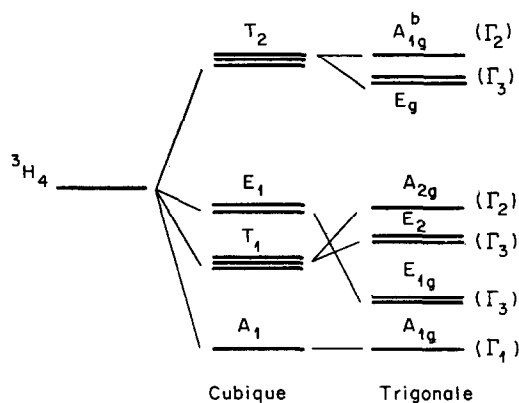
Donc dans l'expression de Van Vleck

$$\chi = \frac{N \sum_J \{g_J^2 \mu_B^2 ((J(J+1))/mT) + \alpha_J\} \times (2J+1) \exp(-W_J/kT)}{\sum_J (2J+1) \exp(-W_J/kT)}$$

lorsque la température tend vers zéro, l'occupation du niveau  $\Gamma_1$  tend à augmenter, le terme basse fréquence tend vers zéro et la susceptibilité tend vers  $\alpha_J$ , terme constant.

C'est effectivement ce que l'on constate expérimentalement avec  $\chi_{\parallel}$  au-dessous de 300°K et  $\chi_{\perp}$  au-dessous de 20°K. On peut donc en conclure que dans ces domaines de

TABLEAU IV



températures, seul le singulet  $\Gamma_1$  est peuplé de façon appréciable.

A plus haute température particulièrement pour  $\chi_{\perp}$ , les fonctions d'ondes des autres niveaux particulièrement  $\Gamma_3$  ( $E_{1g}$  et  $E_{2g}$ ) doivent intervenir et contribuent à la susceptibilité. Il s'ensuit pour la courbe  $\chi = f(T)$  des variations de concavités qui permettent de passer d'une valeur limite constante à une variation de type hyperbolique.

Pour les cristaux recuits sous hydrogène, nous constatons surtout aux basses températures, une différence de comportement par rapport aux cristaux contenant des traces de ce que nous pensons être  $\text{Pr}^{4+}$ . On assiste en effet à une brusque croissance de  $\chi_{\perp}$  et  $\chi_{\parallel}$  au-dessous de  $20^{\circ}\text{K}$  pour les cristaux I. Cette augmentation est attribuable à  $\text{Pr}^{4+}$  qui ne comporte en effet qu'un électron sur la couche  $4f$  et a donc comme niveau fondamental un doublet de Kramers dégénéré et magnétique. En prennent pour constante de Curie  $C \neq 0.8$  pour  $\text{Pr}^{4+}$  à  $5^{\circ}\text{K}$ ,

$$\bar{\chi}_{\parallel} = 29.260 \quad \bar{\chi}_{\perp} = 32.900 \quad (\text{en } 10^{-6} \text{ uemcgs})$$

$\Delta\bar{\chi} = \bar{\chi}_{\perp} - \bar{\chi}_{\parallel} = 3.600$  en supposant que cette différence est attribuable à  $\text{Pr}^{4+}$  pour lequel on peut prendre une loi  $\chi = T/0.80$ , nous trouvons une contribution correspondant à un pourcentage atomique de 1.1% en  $\text{Pr}^{4+}$ . Notons que cette valeur est un maximum car aux basses températures pour un niveau de base magnétique,  $\chi$  est en général supérieur à la valeur calculée sur la base d'une loi de Curie.

Enfin, si  $\chi_{\parallel}$  est constant dans un très large domaine de température, nous n'avons pu interpréter l'anomalie de comportement entre  $80$  et  $20^{\circ}\text{K}$  liée à l'existence d'un minimum dans le domaine  $20\text{--}30^{\circ}\text{K}$ .

## Conclusions

Cette étude, qui fait suite aux études similaires qui ont été effectuées sur monocristaux d'oxyde de néodyme (7) et de Samarium (10, 11), met en évidence l'influence du champ de ligands sur les propriétés magnétiques des ions de terres rares.

En effet, si pour les couches  $4f$  du point de vue magnétique, on considère le couplage spin orbite essentiel, aux basses températures, la décomposition du multiplet fondamental modifie profondément les propriétés paramagnétiques. L'un de ces effets, particulièrement spectaculaire pour l'oxyde  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  étudié ici, est l'apparition d'une anisotropie très importante ( $R = 12$  à  $5^{\circ}\text{K}$ ) augmentant lorsque la température décroît. Cette anisotropie étant liée à l'intervention des peuplements différents des niveaux  $\Gamma_1$ , non magnétiques et  $\Gamma_3$  ou  $\Gamma_2$  magnétiques.

## Bibliographie

1. R. TUETA, A. M. LEJUS, J. C. BERNIER, ET R. COLLONGUES, *C.R. Acad. Sci. Paris* **274 C**, 1925 (1972).
2. R. TUETA ET A. M. LEJUS, *Rev. Chim. Min.* **11**, 27 (1974).
3. A. M. LEJUS ET J. P. CONNAN, *Rev. Inter. Htes Temp. Réfrac.* **11**, 215 (1974).
4. P. CARO, *J. Less Common Metals* **16**, 367 (1968).
5. S. FONER, *Rev. Sci. Instr.* **30**, 548 (1959).
6. J. F. NYE, "Prop. Phys. des Cristaux," Dunod, Paris (1961).
7. J. C. BERNIER, A. M. LEJUS, R. TUETA, ET R. COLLONGUES, *Mat. Res. Bull.* **118**, 261 (1973).
8. PENNEY ET SCHLAP, *Phys. Rev.* **41**, 194 (1932).
9. S. KERN, *J. Chem. Phys.* **40**, 208 (1964).
10. A. M. LEJUS, J. C. BERNIER, ET R. COLLONGUES, *Rev. Int. Htes Temp. Réfrac.* **11**, 183 (1974).
11. J. C. BERNIER, A. M. LEJUS, ET R. COLLONGUES, *Solid State Comm.* **16**, 349 (1975).