

Etude Structurale et Magnétique des Oxydes Perovskites Ba_2NbVO_6 et Sr_2TaVO_6

JEAN-CLAUDE BERNIER

*Département Science des Matériaux—ENSCS—B.P. 296/R8—67008 Strasbourg
CEDEX France*

CHRISTIAN CHAUVEL

*Laboratoire de Chimie Minérale—Université Paris Sud—Bt. 420—91400—Orsay
France*

ET

OLIVIER KAHN

ENSCP—Rue Pierre et Marie Curie—75231—Paris CEDEX 05 France

Received January 14, 1974

Two new perovskites Ba_2NbVO_6 and Sr_2TaVO_6 are investigated. These compounds are prepared by solid state reaction between 1100 and 1200°C in a special high temperature furnace. The crystallographic study of polycrystalline powder samples gives the spatial group $Pm\bar{3}m$ for the 2 perovskites. Magnetic susceptibilities were determined in the temperature range 4.2–1200°K. Above 400°K a theoretical interpretation is proposed by magnetic exchange interaction between pairs of vanadium. The parameters corresponding to this interpretation are calculated.

Les structures de type perovskites présentent assez souvent de très intéressantes propriétés diélectriques ou magnétiques. Ces propriétés dépendent à la fois de la structure de ces composés et de la nature des ions qui entrent dans le réseau. Depuis un certain nombre de travaux (1–3) de différentes écoles on sait qu'il est possible d'obtenir des perovskites répondant à la formule générale $A^{2+}(B_{0.5}^{3+} B_{0.5}^{5+})O_3$ (4). Nous avons voulu étudier deux nouveaux composés de formule Ba_2NbVO_6 et Sr_2TaVO_6 qui comportent du vanadium à l'état d'oxydation III et qui entrent dans ce cadre général des perovskites que l'on peut écrire aussi $A_2^{2+}(B^{3+} B^{5+})O_6$.

Comme leurs homologues comportant du calcium (5, 6) la préparation a été mise au point par l'un de nous (7). Nous exposerons successivement la préparation de ces oxydes, l'étude structurale par radiocristallographie et l'étude des propriétés magnétiques.

Preparation

Les deux phases étudiées font partie d'une nouvelle série d'oxydes mixtes de formule générale $[A_2^{2+} M^{5+} V^{3+} O_6^{2-}]$ de type perovskite (5, 6). Les techniques de préparation font appel à la diffusion dans l'état solide à haute température. Cependant, la présence de vanadium à l'état d'oxydation présumé V^{III} nécessite de grandes précautions afin d'éviter l'oxydation de ce cation et son passage aux états de valence supérieurs, passage qui est ensuite rendu plus facile par la présence de Ba et de Sr qui sont d'assez bons vecteurs d'oxygène. C'est pourquoi nous avons pensé que la préparation en deux étapes pouvait apporter une solution partielle à ce problème. Au cours d'une première étape, nous essayons de stabiliser V^{III} dans une structure d'oxyde double, puis et seulement lorsque V^{III} est fixé, nous tentons les réactions avec les oxydes

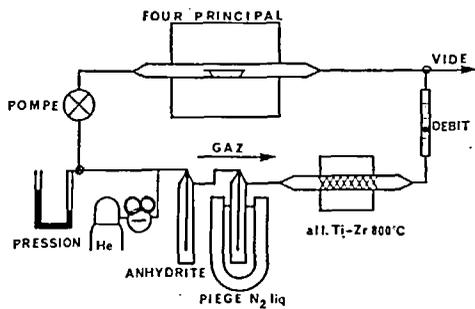
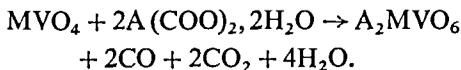


FIG. 1. Installation du four haute température avec son système de recyclage et de purification d'hélium.

d'alcalino-terreux. Nous avons utilisé, pour la première étape, les oxydes de type "rutile" NbVO_4 et TaVO_4 préparés par recuits à 900 et 950°C des mélanges d'oxydes $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3$ ou $\text{Ta}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3$ dont la pureté et la stoechiométrie sont contrôlés (8). Ces recuits se font en ampoules de quartz scellées sous vide. Les réactions du second stade de préparation sont alors :



L'oxyde alcalinoterreux AO produit "in situ" par la décomposition de l'oxalate est particulièrement réactif, et permet une diminution appréciable des durées et des températures de recuits. Par contre, le caractère fortement réducteur de l'ion V^{III} même engagé dans une structure, oblige à travailler à haute température en l'absence de toutes traces d'oxygène présent soit dans le gaz inerte du réacteur, soit sous forme de CO , CO_2 , ou H_2O . Afin de réaliser ce point particulier, nous avons mis au point un réacteur de haute température dont le schéma est donné à la Fig. 1. Ce dispositif permet de travailler sous courant d'hélium à débit continuellement recyclé, après une purification soignée. Cette purification s'effectue par passage successivement sur anhydrite, dans un piège à azote liquide et enfin, sur alliage titane zirconium en copeaux porté à 900°C dans un four auxiliaire. Le débit élevé de gaz chasse très rapidement CO , CO_2 , et H_2O créés lors de la décomposition de l'oxalate. Ces gaz

sont fixés sur les différents pièges et dans le four de purification, et, d'autre part, la température assez basse à laquelle s'effectue la décomposition de l'oxalate, évite l'oxydation du vanadium. Ajoutons qu'aucune canalisation plastique n'intervient dans le circuit qui est constitué de verrerie assemblée par rodages. Le tube réacteur lui-même étant un tube d'alumine très pure frittée à haute température et étanche au vide secondaire à 1400°C. Les températures de préparation sont de 1200°C maintenus 100 H. Un broyage d'homogénéisation précède le second recuit dans les mêmes conditions qui est en général nécessaire pour obtenir des échantillons purs et relativement bien cristallisés. Les produits finaux se présentent sous forme d'une poudre noire faiblement frittée et de fine granulométrie.

Structure Cristalline

La détermination des paramètres de maille, ainsi que la structure cristalline de ces deux phases a été effectuée sur poudre à l'aide d'un diffractomètre de Rayons X Philips PW 1300. La radiation utilisée est $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$ du cuivre. Les 2 diagrammes de diffraction s'indexent sur la base d'une maille cubique. Les résultats sont résumés au Tableau I.

Les mesures d'intensité de raies de diffraction X ont été réalisées par planimétrie de plusieurs enregistrements. La raie de référence est la plus intense. Les calculs menés sur ordinateur avec un programme conçu au laboratoire¹ confirment bien le groupe d'espace probable $Pm3m$ pour les 2 perovskites et conduisent aux résultats exposés aux Tableaux II et III.

Deux remarques sont à faire concernant la structure de ces composés. Tout d'abord

TABLEAU I

Formule	Paramètres Å		Densités	
	Calculés	Mesurés	Calculées	Mesurées
Sr_2TaVO_6	3.97	3.968	6.69	6.60
Ba_2NbVO_6	4.06	4.051	6.43	6.35

TABLEAU II^a

Indices	<i>I</i> ₀	<i>I</i> _{calc}
100	6.8	5.1
110	100	100
200	35.6	35.2
210	3.5	2.2
211	40.9	39
220	20.7	19.7
310	16.6	16.2
222	5.9	6.4
321	19.7	19.7
400	3.1	3.4
411	12.4	12.9
330		
420	12.1	13.6

^a Formule, Sr₂TaVO₆. Groupe, *Pm3m*. Résidu cristallographique *R* = 0.04.

les paramètres de maille sont en bon accord avec les paramètres calculés selon la méthode empirique de P. Poix (9) qui écrit en appelant α la distance anions cations en coordinence 6 et β la distance en coordinence 12.

$$a = \frac{1}{1.207} \cdot \left(\frac{\alpha_{III} + \alpha_V}{2} + \beta_{II} \right).$$

Les indices indiquant les états d'oxydation.

Le Tableau I montre que la différence entre les valeurs calculées et expérimentales est meilleure que 10⁻² Å. On peut donc considérer comme très raisonnable l'hypothèse de l'ion V^{III} dans ces structures.

D'autre part, si le groupe d'espace *Pm3m* paraît pouvoir être affecté avec une bonne certitude à Sr₂TaVO₆ (*R* = 0.04). Les résultats sont moins bons pour Ba₂NbVO₆ (*R* = 0.09). Des calculs dans d'autres groupes d'espaces, en particulier *Fm3m* et *Pa3*, n'ont pas amélioré de façon sensible cet accord. Diverses raisons peuvent expliquer ces quelques divergences, tout d'abord, les méthodes expérimentales de mesures par planimétrie, et le fait que la poudre soit relativement mal cristallisée, certaines raies aux grands angles étant

¹ Nous remercions M. Nogues pour l'élaboration du programme de calcul qui a permis l'étude structurale de ces composés.

TABLEAU III^a

Indices	<i>I</i> ₀	<i>I</i> _{calc}
100	5.3	7.5
110	80	78.6
111	14.4	13.0
200	34.2	26.7
210	2.8	3.5
211	31.9	30.1
220	18.6	15.5
300.221	1.5	1.9
310	15.8	12.6
311	3.2	3.9
222	4.6	5.0
321	17.7	15.5
400	2.8	2.7
330.411	9.8	9.8
420	11.1	10.3
332	7.1	7.5
422	11.9	13.6
431.510	39.9	40.7

^a Formule, Ba₂NbVO₆. Groupe, *Pm3m*. Résidu cristallographique *R* = 0.09.

particulièrement larges. Notons enfin que la valeur du facteur de tolérance de Golschmidt (6) proche de 1 pourrait expliquer la moins bonne qualité des diagrammes par l'apparition d'une faible distorsion quadratique.

Cependant, pour les 2 composés, le groupe *Pm3m* indique l'absence d'un ordre cristallographique à longue distance entre V^{III} et Ta⁵⁺ ou Nb⁵⁺. Ces 2 cations sont répartis sur les sites octaédriques (2*a*) de la maille suivant un désordre statistique. On ne peut cependant écarter l'hypothèse d'un ordre partiel à courte distance.

Données Magnétiques

Ces deux perovskites sont paramagnétiques variables. Les mesures de susceptibilités magnétiques en fonction de la température ont été effectuées entre 300 et 1500°K sur une balance à suspension horizontale utilisant le principe de Faraday (10). Pour les mesures au-dessous de la température ambiante, c'est à dire entre 4 et 300°K, sur un magnétomètre

TABLEAU IV

Formule	Correction diamagnétisme 10 ⁶ emu cg/s	Susceptibilité molaire à 20°C (10 ⁶ emu cg/s)
Sr ₂ TaVO ₆	-140	1.770
Ba ₂ NbVO ₆	-160	1.480

vibrant PAR, de type Forner (11). Les corrections de diamagnétismes calculées par la méthode de Slater Angus (12) sont données au Tableau IV.

Les valeurs de susceptibilités molaires et a fortiori des susceptibilités par grammes sont faibles particulièrement à haute température, et ceci nuit à une bonne précision des mesures. En effet, à haute température, la masse d'échantillons pouvant être utilisée est limitée par les problèmes d'encombrement qu'imposent les dimensions de la zone homogène du gradient de champ dans l'entrefer. Dès lors, dans la zone 300–1500°K, il existe une température d'annulation du signal où le diamagnétisme du porte-échantillon en quartz compense le faible paramagnétisme de l'échantillon. Pour les basses températures, seules sont utilisées les gammes de haute sensibilité du magnétomètre, sensibles aux parasites extérieurs. C'est pourquoi nous pensons que la précision des mesures est comprise entre 5 et 2% suivant les températures.

Pour aucun des deux composés, la susceptibilité magnétique ne suit une loi de Curie. Les lois de Curie-Weiss, qu'il serait éventuellement possible de mettre en évidence dans certains domaines de température, ont des constantes de Curie et des températures de Curie trop grandes (en valeur absolue). Aussi avons-nous préféré présenter les résultats sous forme de variation en fonction de la température T du moment effectif μ_{eff} déduit de la susceptibilité χ selon

$$\mu_{\text{eff}} = ((3kT/N\beta^2) \cdot \chi)^{1/2},$$

où k est la constante de Boltzmann, N le nombre d'Avogadro et β le magnéton de Bohr. A partir de ces données expérimentales, nous avons tenté d'interpréter le comportement magnétique observé.

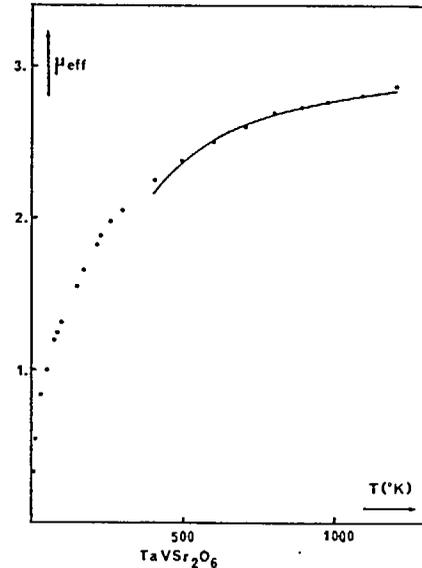


FIG. 2. Variation de μ_{eff} en fonction de la température pour Sr₂TaVO₆. Les points sont les points expérimentaux. La courbe tracée correspond aux valeurs calculées par la formule (4) avec les paramètres correspondants du Tableau V.

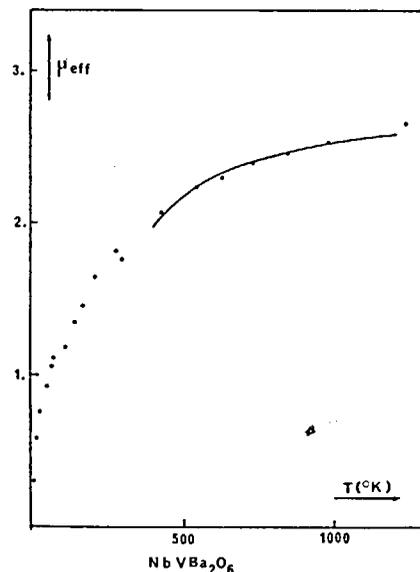


FIG. 3. Variation de μ_{eff} en fonction de la température pour Ba₂NbVO₆. Les points sont les points expérimentaux. La courbe tracée correspond aux valeurs calculées par la formule (4) avec les paramètres correspondants du Tableau V.

Interpretation

Dans ces deux pérovskites, chaque cation paramagnétique V^{III} est en site octaédrique entouré de 6 anions O²⁻ à une distance de $a/2$ (a : paramètre de maille). Dans un tel environnement, la dégénérescence du terme fondamental ³F de V³⁺ libre est partiellement levée. Les termes résultants sont ³A_{2g}, ³T_{2g}, et ³T_{1g} qui est le terme fondamental. Dans l'hypothèse où chaque cation V³⁺ est magnétiquement isolé, on peut prévoir la variation de μ_{eff} en fonction de T . Le premier calcul pour un tel cas a été effectué par Figgis (13), 3 paramètres sont à considérer:

1. le paramètre de covalence k ;
2. le coefficient de couplage spin orbite λ ;
3. un paramètre A qui tient compte de l'interaction des deux termes ³T_{1g} issus, respectivement, des termes ³F et ³P de l'ion libre.

L'interaction entre le terme ³T_{1g} fondamental et les termes de symétrie différente via le couplage spin orbite peut être négligée pour V³⁺.

L'Hamiltonien du problème s'écrit:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_E + Ak\hat{L}\cdot\hat{S} + \beta(Ak\hat{L} + g_e\hat{S}) \quad (1)$$

$$\mathcal{H}_E = \mathcal{H}_0 + V. \quad (2)$$

\mathcal{H}_0 est l'Hamiltonien électronique de l'ion libre sans couplage spin orbite, V le potentiel dû au champ octaédrique, \hat{L} et \hat{S} les opérateurs moment orbital et moment de spin. Le dernier terme est la perturbation créée par le champ appliqué H , g_e le rapport gyromagnétique de l'électron libre.

k est d'autant plus petit par rapport à 1 que les liaisons V-O sont moins ioniques, donc que les orbitales T_{2g} sont plus délocalisées vers les oxygènes. η est certainement compris entre 0.7 et 1. On peut adopter pour le coefficient de couplage spin orbite une valeur proche de celle de l'ion libre soit $\lambda = 110 \text{ cm}^{-1}$. Quant au paramètre A , il peut varier de 1 à 1.5 selon que l'on passe de la limite du champ fort à celle du champ faible.

Si l'on fait ce calcul de $\mu_{\text{eff}} = f(T)$, quelques soient les valeurs données à ces 3 paramètres,

et ceci dans un vaste domaine autour des valeurs les plus probables, on ne peut retrouver théoriquement la variation expérimentale. μ_{eff} expérimental croît de façon continue de zéro jusqu'à une valeur limite qui est celle que l'on s'attendrait à obtenir dès la température ordinaire si chaque V³⁺ était magnétiquement isolé. A toute température, le moment expérimental reste inférieur au moment calculé à partir de l'Hamiltonien (1). Ce premier résultat montre clairement que les ions V³⁺ ne sont pas magnétiquement isolés, mais doivent se coupler de façon antiferromagnétique.

Le modèle le plus simple que nous puissions envisager est celui où cette interaction se produit entre paires d'ions. Pour obtenir une telle répartition, il faut supposer que les ions V³⁺ d'une part et Nb⁵⁺ (ou Ta⁵⁺) d'autre part tendent à se distribuer préférentiellement par paires dans des micro domaines, la répartition des micro domaines les uns par rapport aux autres pouvant être statistique, ce qui n'est pas incompatible avec les résultats structuraux.

La théorie de l'interaction magnétique d'échange entre ions orbitalement dégénérés, bien qu'au centre d'un nombre croissant de travaux, n'est pas encore établie de façon pleinement satisfaisante. On représente fréquemment la perturbation magnétique d'échange par l'opérateur de couplage isotrope spin-spin du modèle de Heisenberg-Dirac-Van Vleck (HDVV) alors que ce modèle est en principe applicable aux seuls cas des ions orbitalement non dégénérés. Dans le cas présent, même en conservant ce modèle, le calcul complet de la variation du paramagnétisme de paires d'ions ³T_{1g} en fonction de la température est très laborieux. L'Hamiltonien à considérer dans ce modèle s'écrit:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_1 + \mathcal{H}_2 - \mathcal{J}\cdot\hat{S}_1\hat{S}_2. \quad (3)$$

\mathcal{H}_1 et \mathcal{H}_2 sont deux Hamiltoniens semblables à celui écrit en (1); les indices 1 et 2 réfèrent à l'un et l'autre ions V³⁺ dans les paires et \mathcal{J} est la constante d'échange magnétique.

Une solution mathématique requiert la diagonalisation des différentes perturbations apparaissant dans (3)—couplage spin-orbite, couplage spin-spin, et perturbation Zeeman

sur une base de dimension 81 formée à partir des déterminants $|\psi_{1i}\psi_{2j}|$, i variant de 1 à 9, où les ψ_{1i} et ψ_{2j} sont les fonctions du terme ${}^3T_{1g}$ pour respectivement les ions 1 et 2. Nous ne chercherons pas ici à résoudre ce problème mais à interpréter semiquantitativement la variation expérimentale de μ_{eff} .

Dans le domaine des hautes températures défini par $kT \gg \lambda$ (k étant ici la constante de Boltzmann), le comportement magnétique d'un ion ${}^3T_{1g}$ magnétiquement isolé auquel conduit l'Hamiltonien (1) est très proche d'une loi de Curie. μ_{eff} vaut $(8 + 2k^2A^2)^{1/2}$. Cela montre que l'influence du couplage spin-orbite tend à disparaître. Il est alors possible au-dessus de 400°K d'interpréter la variation de μ_{eff} à partir d'un modèle très simplifié d'interaction entre deux triplets de spin en incluant la contribution orbitale au paramagnétisme dans un facteur de Landé effectif g .

Dans le modèle HDVV, une telle interaction conduit à 3 niveaux dont les multiplicités de spin sont respectivement, 1, 3, et 5 et situés à $2\mathcal{J}$, \mathcal{J} et $-\mathcal{J}$ par rapport au niveau du triplet de spin. En supposant que ces niveaux sont peuplés selon une loi de distribution de Boltzmann. μ_{eff} est donné par

$$\mu_{\text{eff}} = g \left\{ \frac{3[\exp(\mathcal{J}/kT) + 5 \exp(3\mathcal{J}/kT)]}{1 + 3 \exp(\mathcal{J}/kT) + 5 \exp(3\mathcal{J}/kT)} \right\}^{1/2} \quad (4)$$

Dans le domaine $400\text{--}1200^\circ\text{K}$, la relation (4) conduit à une variation théorique de μ_{eff} en fonction de T qui est en excellent accord avec les résultats expérimentaux, ainsi que le montrent les Figs. 2 et 3. Les paramètres \mathcal{J} et g ont alors les valeurs données au Tableau V.

En deçà de la température ordinaire, il n'est plus légitime de négliger le couplage spin-orbite et de fait la relation (4) conduit à une courbe $\mu_{\text{eff}} = f(T)$ que est nettement au-dessous de la courbe expérimentale. L'un d'entre nous (14) a récemment calculé théoriquement la variation du paramagnétisme en fonction de la température dans le cas de l'interaction de deux ions 2T_2 , en utilisant le modèle défini par l'Hamiltonien

TABLEAU V

NbVBa ₂ O ₆	$\mathcal{J} = -330 \text{ cm}^{-1}$	$g = 2.0$
TaVSr ₂ O ₆	$\mathcal{J} = -330 \text{ cm}^{-1}$	$g = 2.1$

(3). Ce calcul montrait effectivement que la décroissance de μ_{eff} lorsqu'on descend en température est beaucoup plus lente que ne le suggère un modèle qui ne tient compte que de la dégénérescence de spin. Ce résultat tient à ce que lorsque deux ions orbitalement dégénérés interagissent antiferromagnétiquement, le niveau fondamental est un singulet de spin mais possède une certaine contribution orbitale. C'est également parce que le terme fondamental possède un moment orbital, donc est sensible au couplage spin-orbite, que la variation de la susceptibilité magnétique ne passe pas par un maximum.

Conclusion

Cette étude structurale et magnétique de 2 perovskites comportant le vanadium à l'état d'oxydation 3 conduit aux résultats suivants:

1. Ces 2 perovskites sont cubiques, de groupe d'espace $Pm\bar{3}m$. Les diagrammes de poudres ne permettent pas de déceler un ordre appréciable entre les cations V^{3+} et M^{5+} .

2. La variation des susceptibilités paramagnétiques de ces deux phases entre 4 et 1200°K montre clairement que les ions V^{3+} ne sont pas isolés magnétiquement. Il est possible d'interpréter les données expérimentales en considérant que ces ions V^{3+} tendent à se distribuer par paires. Au-delà de 400°K , le modèle HDVV appliqué à l'interaction entre des paires de triplets de spin rend compte de façon excellente des données expérimentales; dans les 2 pérovskites étudiées la constante d'échange magnétique est de -330 cm^{-1} . En deçà de 400°K , ce modèle n'est plus satisfaisant en ce qu'il ne tient compte ni du couplage spin-orbite, ni du moment orbital du terme fondamental ${}^3T_{1g}$ de l'ion V^{3+} en champ octaédrique.

En l'absence de données cristallographiques sur l'existence de micro domaines ordonnées, notre interprétation doit alors être considérée comme phénoménologique. Cela signifie que

nous ne pouvons trancher entre les 2 possibilités suivantes: ou bien, il existe dans des microdomaines cristallins des paires d'ions V³⁺, ou bien le résultat n'est que statistique. Dans ce dernier cas, les interactions pourraient revêtir différentes formes selon l'arrangement des ions paramagnétiques dans le réseau cristallin et ce n'est qu'à l'échelle macroscopique que le comportement magnétique correspondrait à celui de paires d'ions.

Références

1. F. GALASSO, L. KATZ, AND R. WARD, *J. Amer. Chem. Soc.* **81**, 820 (1959).
2. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 993 (1965).
3. V. S. FILIP'EV AND E. G. FESENKO, *Sov. Phys. Crijst.* **10**, 243 (1965).
4. F. S. GALASSO, "Structure, Properties and Preparation of Perovskite Type Compounds," Pergamon, New York (1969).
5. C. CHAUVEL, J. C. BERNIER, ET A. MICHEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* **1262**, 1424 (1966).
6. C. CHAUVEL, J. C. BERNIER, ET A. MICHEL, *C. R. Acad. Sci. Paris* **263**, 1536 (1966).
7. C. CHAUVEL ET J. C. BERNIER, *Ass. Soc. Chim. Franc. Rouen* **19**, 5 (1970).
8. H. TRARIEUX, J. C. BERNIER, ET A. MICHEL, *Ann. Chim.* **4**, 183 (1969).
9. J. C. BERNIER, Thèse, Paris, 1965.
11. S. FONER, *Rev. Sci. Instr.* **30**, 7 (1959).
12. W. R. ANGUS, *Proc. Roy. Soc. A* **136**, 569 (1931).
13. B. M. FIGGIS, J. LEWIS, F. E. MABBS, ET G. A. WEBB, *J. Chem. Soc. A* **1411** (1966).
14. O. KAHN, *J. Chim. Phys* **70**, 392 (1973).