

Interactions magnetiques intra- et interclusters dans les Perovskites hexagonales $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}$ (12R) et $\text{Cs}_5\text{Ni}_4\text{CdF}_{15}$ (10H)

JACQUES DARRIET, JEAN MICHEL DANCE, ET ALAIN TRESSAUD

Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France

Received December 30, 1983

The magnetic properties of $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}$ (12R) and $\text{Cs}_5\text{Ni}_4\text{CdF}_{15}$ (10H) have been interpreted in terms of isolated entities in a large temperature range ($T > 20$ K). The model is based on a Heisenberg-Dirac-Van Vleck Hamiltonian. The intracluster magnetic interactions are ferromagnetic. At low temperature one has to take account of the intercluster interactions and of the zero-field splitting of Ni^{2+} to give a more satisfying interpretation of the magnetic behavior.

Dans une récente publication il a été montré que la phase $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}$ possédait une variété haute température qui cristallise dans le nouveau type structural 10H des perovskites hexagonales (1). L'empilement compact des plans mixtes CsF_3 peut être schématisé par la séquence hhhcc (h = hexagonal et c = cubique).

La structure cristalline est caractérisée par l'existence de tétramères linéaires constitués de quatre octaèdres liés par des faces communes (Fig. 1). Ces groupements sont reliés entre eux par des octaèdres (CdF_6) qui ne mettent en jeu que des sommets communs. La stoechiométrie impose un désordre partiel des atomes de nickel et de cadmium au sein des groupements. Ce résultat est à rapprocher de ceux déjà observés pour des phases similaires qui sont également de type "perovskites hexagonales" (2, 3).

Comme le laissaient présager ces résultats cristallographiques, une phase $\text{Cs}_5\text{Ni}_4\text{CdF}_{15}$ (10H) a pu être isolée, dans laquelle l'ordre cristallographique entre les atomes

de nickel et de cadmium conduit à la formation de groupements $[\text{Ni}_4\text{F}_{15}]$ isolés les uns des autres par des octaèdres (CdF_6) (Fig. 1) (1).

La structure cristalline de la variété basse température de $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}$ (12R) est également schématisée à la Fig. 1 afin de montrer analogie entre les deux types structuraux. L'un est caractérisé par l'existence de trimères $[\text{Ni}_3\text{F}_{12}]$, l'autre par des tétramères dont la formulation peut varier. L'augmentation du rapport Ni/Cd tend à accroître le nombre d'octaèdres mettant en jeu des faces communes. La limite supérieure est la phase CsNiF_3 (2H) constituée de chaînes infinies d'octaèdres liés par des faces communes.

Nous nous proposons dans cet article d'étudier dans une première partie le comportement magnétique de $\text{Cs}_5\text{Ni}_4\text{CdF}_{15}$ (10H) en termes de groupements isolés. Nous aborderons ensuite le problème du comportement collectif de ces entités lorsque les interactions entre groupements atteignent un niveau critique. De

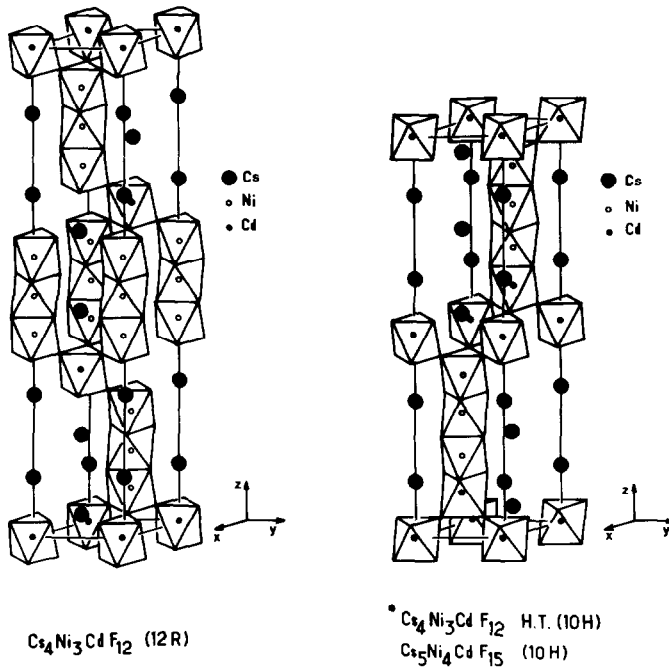


FIG. 1. Représentation schématisée des structures cristallines des polytypes 12R et 10H des perovskites hexagonales (*le taux d'occupation des sites extrêmes du groupement est 0,125 Cd + 0,875 Ni).

manière plus précise, il sera mis en place un modèle qui tiendra compte simultanément des corrélations entre entités et de l'éclatement à champ nul des ions Ni^{2+} . Ce modèle sera également appliqué d'un point de vue numérique à la phase $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}$ (12R), dont le comportement magnétique est voisin de celui de $\text{Cs}_5\text{Ni}_4\text{CdF}_{15}$ (10H).

Les méthodes de préparation et de caractérisation des deux phases ont été décrites précédemment (1).

Détermination des interactions au sein du groupement $(\text{Ni}_4\text{F}_{15})^{7-}$

L'ion Ni^{2+} dans un environnement octaédrique est caractérisé par le niveau fondamental ${}^3A_{2g}$. L'énergie d'échange peut donc être décrite sur la base de l'Hamiltonien de type Heisenberg-Dirac-Van Vleck

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j,$$

où J_{ij} est le paramètre d'échange entre ions i et j et \vec{S}_i et \vec{S}_j sont les opérateurs de spin associés.

Pour le tétramère $[\text{Ni}_4\text{F}_{15}]$, deux paramètres J_1 et J_2 seront considérés de manière à tenir compte des deux types de distance Ni-Ni(1). L'Hamiltonien se met sous la forme

$$\mathcal{H}_{\text{éch.}} = -2J_1(\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_3\vec{S}_4) - 2J_2\vec{S}_2\vec{S}_3$$

avec

$$\begin{array}{c} \cdot J_1 \cdot J_2 \cdot J_1 \cdot \\ S_1 \ S_2 \ S_3 \ S_4 \end{array}$$

Dans la base des états couplés $|S, M_S\rangle$ (S = spin total de l'entité), la représentation de \mathcal{H} n'est pas diagonale. Il est donc nécessaire de déterminer les éléments de la matrice 81×81 ($(2s_i + 1)^4$ avec $s_i = 1$). Nous avons eu recours à la méthode des

opérateurs tensoriels irréductibles et au théorème de Wigner-Eckart (5).

Il est possible en effet par cette méthode de réduire la matrice sous forme de blocs, chacun correspondant aux diverses valeurs possibles du spin total du groupement S. Dans notre cas les blocs suivant sont obtenus:

S = 4:	matrice 1 × 1
S = 3:	3 × 3
S = 2:	6 × 6
S = 1:	6 × 6
S = 0:	3 × 3

La résolution des différentes matrices a été faite sur ordinateur, la susceptibilité magnétique a ainsi été calculée.

Le meilleur accord avec les valeurs expérimentales a été obtenu pour $J_1/k = 7,5$ K et $J_2/k = 9$ K (Fig. 2) (interactions ferromagnétiques). Le facteur $g = 2,28$ a été déterminé par RPE.

Il apparaît qu'au-dessous de 20 K l'accord n'est plus satisfaisant. Les valeurs expérimentales du produit $\chi \cdot T$ diminuent alors que sur la base du modèle proposé elle devraient atteindre une limite supérieure pour $T \rightarrow 0$.

En effet pour des tétramères isolés au sein desquels les interactions prépondérantes sont ferromagnétiques l'état fondamental est $S = 4$, ce qui entraîne $\chi \rightarrow \infty$ lorsque $T \rightarrow 0$. Le corollaire est que $\chi \cdot T$ tend vers une valeur finie pour les basses températures. Celle-ci est évidemment atteinte d'autant plus rapidement que les interactions sont plus fortes.

Un comportement analogue a été observé pour la phase $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}$ (12R) caractérisée comme le montre la Fig. 3 par l'existence de trimères $[\text{Ni}_3\text{F}_{12}]$.

Il est donc nécessaire de prendre en compte d'autres contributions physiques dans l'Hamiltonien afin d'expliquer les propriétés magnétiques de ces composés à basse température.

Mise en place du modèle. Interpretation du comportement magnétique à Basse temperature

Deux paramètres peuvent être pris en considération dont l'influence peut être importante sur les propriétés magnétiques à basse température.

(1) Il a souvent été observé que l'éclate-

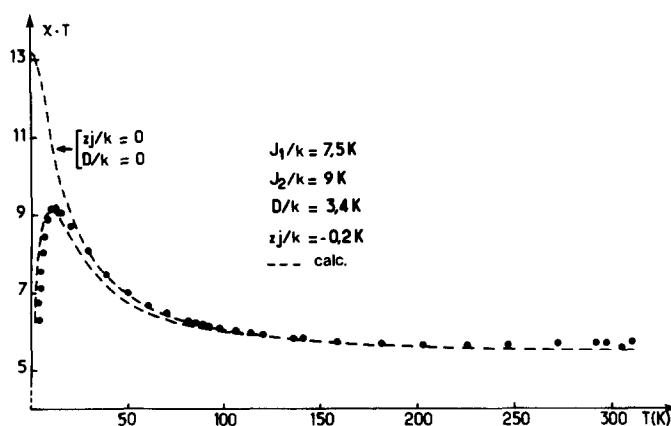


FIG. 2. Variation du produit $\chi \cdot T$ en fonction de la température pour $\text{Cs}_5\text{Ni}_4\text{CdF}_{15}$ (10H). $\mathcal{H} = -2J_1(\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_3\vec{S}_4) - 2J_2(\vec{S}_2\vec{S}_3) + D(\vec{S}_{1z}^2 + \vec{S}_{2z}^2 + \vec{S}_{3z}^2 + \vec{S}_{4z}^2) - g\beta H \left(\sin \theta \frac{S^+ + S^-}{2} + \cos \theta \vec{S}_z \right) - 2zJ\vec{S}_i\langle\vec{S}_j\rangle$.

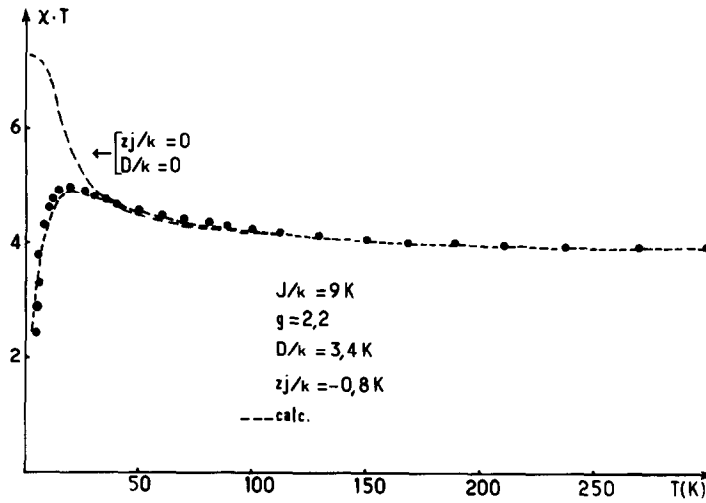


FIG. 3. Variation du produit $\chi \cdot T$ en fonction de la température pour $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}(12\text{R})$. $\mathcal{H} = -2J(\vec{S}_1\vec{S}_2 + \vec{S}_2\vec{S}_3) + D(\vec{S}_1^2 + \vec{S}_2^2 + \vec{S}_3^2) - g\beta H \left(\sin \theta \frac{S^+ + S^-}{2} + \cos \theta \vec{S}_z \right) - 2zj\vec{S}_i\langle\vec{S}_j\rangle$.

ment à champ nul de l'ion Ni^{2+} en site octaédrique peut être important. Des valeurs du paramètre D/k de l'ordre de 6 à 8 K ont été obtenues.

Le paramètre D/k de l'ion Ni^{2+} en site octaédrique fluoré a été déterminé par spectroscopie RPE à partir d'un monocristal dopé de RbMgF_3 de structure perovskite hexagonale (6H) (6). La valeur du paramètre D/k obtenue est 3,4 K pour les ions Ni^{2+} occupant le site de symétrie ponctuelle C_{3v} .

Comme dans les phases $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}(12\text{R})$ et $\text{Cs}_5\text{Ni}_4\text{CdF}_{15}(10\text{H})$ les ions Ni^{2+} occupent le même type de site, nous utiliserons cette valeur $D/k = 3,4$ K dans la suite des calculs.

(2) Bien qu'un ordre tridimensionnel n'ait pas été observé tout au moins jusqu'à 4,2 K pour $\text{Cs}_4\text{Ni}_3\text{CdF}_{12}(4)$, il est raisonnable cependant de penser que les corrélations entre entités peuvent jouer un rôle à basse température et ce d'autant plus que le niveau fondamental de chaque entité est un état magnétique ($S = 3$ pour $[\text{Ni}_3\text{F}_{12}]$ et $S = 4$ $[\text{Ni}_4\text{F}_{15}]$).

La prise en considération d'échanges interclusters s'effectue sous la forme d'un terme additionnel $-2zj\vec{S}_i\vec{S}_j$, dans lequel j est

l'intégrale d'échange entre groupements, z le nombre de premiers voisins magnétiques ($z = 6$ ici). \vec{S}_i et \vec{S}_j sont les opérateurs de spins associés au spin total S des entités i et j .

L'approximation du champ moléculaire permet d'écrire ce terme sous la forme

$$\vec{S}_i\vec{S}_j = \vec{S}_i\langle\vec{S}_j\rangle$$

où $\langle\vec{S}_j\rangle$ est la valeur du spin \vec{S}_j selon la direction du champ magnétique appliqué \vec{H} .

Sur la base de ces deux termes, l'Hamiltonien total du système s'écrit en tenant compte de l'effet Zeeman

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{éch.}} + \sum_k D\vec{s}_{kz}^2 - 2zj\vec{S}_i\langle\vec{S}_j\rangle - g\mu_B H \left[\sin \theta \frac{\vec{S}^+ + \vec{S}^-}{2} + \cos \theta \vec{S}_z \right]$$

\vec{s}_{kz} est l'opérateur relatif à la composante z du k ème ion de l'entité considérée, θ l'angle entre le champ magnétique appliqué H et l'axe Oz .

Le système est anisotrope et l'évaluation d'une donnée observable comme l'aimantation σ mesurée sur poudre nécessite le calcul d'intégrales du type

TABLEAU I

CONTRIBUTION DES DIVERS TERMES À LA SUSCEPTIBILITÉ MAGNÉTIQUE DE Cs₄Ni₃CdF₁₂(12R) À T = 4,2 K

	J/k = 9 K	J/k = 9 K D/k = 3,4 K	J/k = 9 K zj/k = -0,8 K	J/k = 9 K D/k = 3,4 K zj/k = -0,8 K
χ _{exp.} (uem) = 0,66	1,77	1,74	0,71	0,68

$$\sigma_{\text{poudre}} = \int_0^{\pi/2} \sigma_{\theta} \sin \theta d\theta$$

où σ_θ est l'aimantation pour un angle θ donné

$$\sigma_{\theta} = \frac{1}{Z} \sum_i (\cos \theta \langle i | \vec{m}_z | i \rangle + \sin \theta \langle i | \vec{m}_x | i \rangle) e^{-E_i/kT}$$

\vec{m}_z et \vec{m}_x sont les opérateurs moments magnétiques, Z la fonction de partition |i> et E_i les états propres et valeurs propres de l'Hamiltonien ℋ.

La valeur donnée ci-dessus pour σ_θ est une expression implicite en $\langle \vec{S}_j \rangle$. Elle a été résolue numériquement, l'évaluation étant effectuée en passant par la matrice densité (7).

Les calculs théoriques de la susceptibilité magnétique ont été effectués pour les deux types de groupements.

χ_{poudre} est donnée par la relation

$$\chi_{\text{poudre}} = \frac{\chi_{\parallel} + 2\chi_{\perp}}{3} \quad \begin{matrix} \chi_{\parallel} \rightarrow \theta = 0 \\ \chi_{\perp} \rightarrow \theta = \pi/2 \end{matrix}$$

Le meilleur accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est représenté aux Figs. 2 et 3. Les valeurs de J/k introduites dans l'affinement sont celles obtenues par paramétrage à haute température où les interactions intraclusters et l'éclatement à champ nul peuvent être négligés.

Les interactions entre groupements sont faibles et antiferromagnétiques (zj/K = -0,8 k et -0,2 K), mais leurs influences sont notables sur le comportement magnétique, comme le montre le Tableau I où sont

mentionnées les contributions relatives des divers termes sur la valeur de la susceptibilité magnétique à T = 4,2 K pour Cs₄Ni₃CdF₁₂(12R).

L'étude des propriétés magnétiques des phases Cs₄Ni₃CdF₁₂(12R) et Cs₅Ni₄CdF₁₅(10H) a permis de mettre en évidence les diverses contributions aux couplages magnétiques. Il apparaît clairement que la prépondérance des échanges ferromagnétiques entre proches voisins permet d'interpréter dans un large domaine de température (T > 20 K) le comportement magnétique de ces perovskites hexagonales sur la base d'entités isolées. A plus basse température, il est nécessaire d'établir un modèle plus élaboré faisant intervenir simultanément le paramètre d'éclatement à champ nul de l'ion Ni²⁺ et les corrélations entre entités pour obtenir une description plus satisfaisante du comportement magnétique.

Références

1. J. M. DANCE, J. DARRIET, A. TRESSAUD, ET P. HAGENMULLER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 93 (1984).
2. J. M. DANCE, J. GRANNEC, ET A. TRESSAUD, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* **281**, 91 (1975).
3. J. M. DANCE, J. GRANNEC, A. TRESSAUD, ET M. PERRIN, *Mater. Res. Bull.* **12**, 989 (1977).
4. J. M. DANCE, N. KERKOURI, J. L. SOUBEYROUX, J. DARRIET, ET A. TRESSAUD, *Mater. Lett.* **1**, 49 (1982).
5. B. L. SILVER, "Irreducible Tensor Methods," Academic Press, New York (1976).
6. N. KERKOURI, thèse de Docteur en Chimie, Bordeaux (1981).
7. C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU, ET F. LALOË, "Mécanique Quantique," Vol. 1, p. 304, Hermann, Paris (1983).