

## Structure magnétique de $\text{Na}_5\text{FeO}_4$

DANIEL FRUCHART

*Laboratoire de Cristallographie du CNRS 166X, 38042 Grenoble Cedex, France*

JEAN-LOUIS SOUBEYROUX

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

ET HENRI KESSLER\* ET JEAN-MARIE LASSALLE

*Laboratoire de Matériaux Minéraux, ERA au CNRS no 1007, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France*

Received July 24, 1984

The magnetic structure of the oxycompound  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ , showing discrete  $\text{FeO}_4^{2-}$  anions, has been determined by neutron diffraction. Spectra have been recorded at 2.5, 15.8, and 100 K, the Néel temperature having been found earlier equal to 5.40 K by Mössbauer spectroscopy. A group theory analysis has been made, the magnetic group is  $Pb'ca$ , the moments ( $M = 3.75 \pm 0.1 \mu_B$  at 2.5 K) are parallel to the  $xoy$  plane, the angle with  $oy$  being equal to about  $17^\circ$ . The  $\text{Fe}^{3+}$  ions are coupled ferromagnetically parallel to  $oy$  and antiferromagnetically essentially in the  $xoz$  plane. The magnetic interactions have been analyzed, the exchange integrals are small  $-2 \text{ K} \leq J_{i/k} \leq 0.5 \text{ K}$  ( $i = x, y, z$ ). © 1985 Academic Press, Inc.

### I. Introduction

Le composé  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  fait partie du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec un rapport molaire  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  égal à 5/1 (1-3). Il cristallise dans le système orthorhombique avec pour groupe spatial  $Pbca$  et huit unités formulaires par maille dont les paramètres sont  $a = 10,33_4 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,97_4 \text{ \AA}$ ,  $c = 18,08_2 \text{ \AA}$ .

La structure, déterminée à température ambiante sur monocristal (3), comporte un

seul type de site tétraédrique du fer et les anions quasi-réguliers ( $d_{\text{Fe-O}}$ : 1,870; 1,883; 1,901; 1,905  $\text{ \AA}$ ) sont séparés par des feuillets de cations  $\text{Na}^+$  parallèlement à  $xoy$  et  $yoZ$ . Une connexion plus directe, sans interposition de  $\text{Na}^+$  peut être envisagée dans la direction de  $oy$  (Fig. 1). Le nombre de cations  $\text{Fe}^{3+}$  voisins d'un  $\text{Fe}^{3+}$  à une distance inférieure à 6,70  $\text{ \AA}$  est de 10, la plus courte des distances étant de 4,996  $\text{ \AA}$ .

Le composé s'ordonne antiferromagnétiquement à  $T_N = 5,4 \text{ K}$  d'après les mesures de susceptibilité et de spectrométrie Möss-

\* To whom correspondence should be addressed.

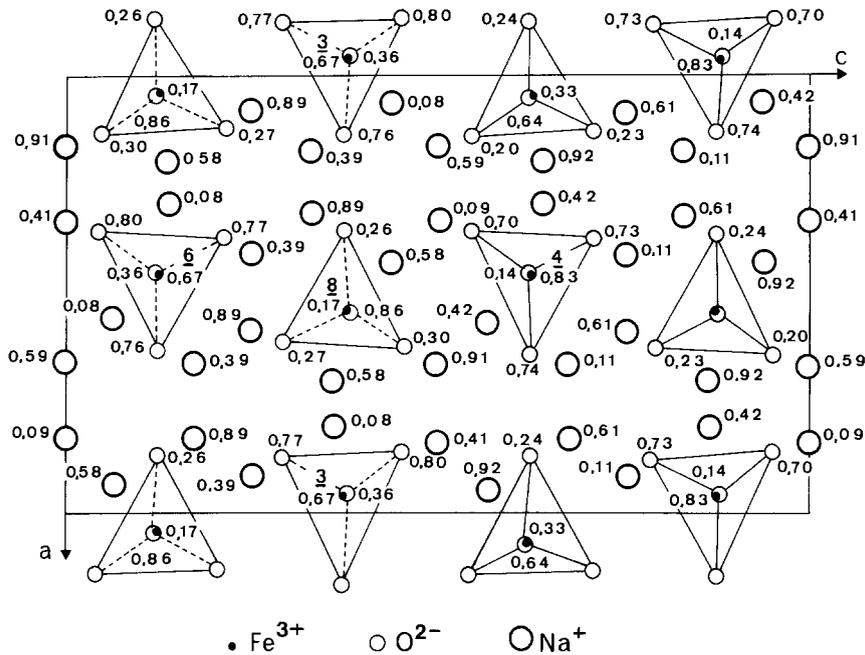


FIG. 1. Projection sur le plan  $xoz$  de la structure cristallographique de  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$ ,  $i = \text{Fe}^{3+}$ .

bauer (4). Il présente donc un intérêt pour l'étude des interactions magnétiques au sein de matériaux à groupements magnétiques discrets. Le présent travail concerne l'étude de la structure magnétique établie par diffraction neutronique.

## II. Préparation et conditionnement de l'échantillon

Compte tenu de la sensibilité à l'air du réactif  $\text{Na}_2\text{O}$  engagé et de  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  formé, toutes les opérations de manipulation et de conditionnement des poudres ont été effectuées en boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié (teneurs en vapeur d'eau et en oxygène inférieures à  $5 \times 10^{-6}$  chacune).

L'échantillon de  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  a été préparé par réaction à l'état solide entre  $\text{Na}_2\text{O}$  (Alfa Inorganics) et  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Merck). Le mélange des deux réactifs, dans le rapport molaire 5/1, est broyé puis pastillé. La pastille

obtenue est placée sur trois pointes d'un support de platine dans une ampoule en verre "Pyrex," ultérieurement scellée sous pression réduite d'argon. L'ensemble est chauffé à  $420^\circ\text{C}$  pendant 24 hr. Ainsi on évite la diminution du rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  au cours du chauffage en prévenant de l'attaque éventuelle du conteneur par l'oxyde alcalin. Aucune phase étrangère, en particulier  $\text{Na}_8\text{Fe}_2\text{O}_7$  (1, 5) moins riche en  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4$ ), n'est alors observée. La poudre obtenue après broyage de la pastille est de couleur brun rose clair. L'analyse radiocristallographique effectuée sur la poudre en capillaire de Lindemann scellé (Debye-Scherrer, radiation  $\text{CoK}\alpha$ ) n'a décelé aucune phase étrangère.

Pour les expériences de diffraction neutronique, la poudre est contenue dans un tube en verre de silice ( $\phi$  6–8 mm et 60 mm de haut) scellé sous pression réduite d'hélium afin d'homogénéiser la température.

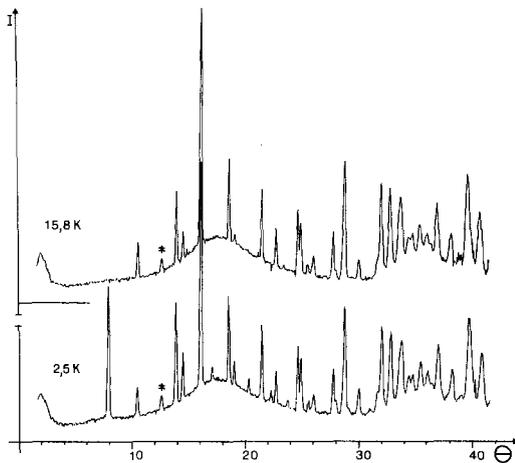


FIG. 2. Diffractogrammes neutroniques de  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  à 15,8 et 2,5 K. La modulation du bruit de fond résulte de la diffusion du porte-échantillon en silice. \*, Impureté NaOH.

### III. Détermination de la structure magnétique<sup>1</sup>

(a) *Conditions expérimentales.* Trois diffractogrammes neutroniques ont été enregistrés respectivement à 100, 15,8, et 2,5 K en utilisant le multicompteur neutronique (800 cellules sur  $80^\circ$  en  $2\theta$ ) du réacteur SILOË au CEN Grenoble.

La longueur d'onde  $\lambda = 2,483 \text{ \AA}$  était sélectionnée par un monochromateur graphite et une série de 10 filtres en graphite assurait une contamination en harmoniques  $\lambda/2$  et  $\lambda/3$  très faible ( $10^{-3}$ – $10^{-4}$ ). Environ cinq heures de comptage par spectre ont suffi pour leur assurer une bonne statistique de mesure (Fig. 2).

(b) *Paramètres structuraux à basse température.* Les paramètres de la maille ont été affinés à chaque température et sont reportés au Tableau I.

Comme tous les atomes de la structure (8 formules/mailles) sont en position générale (groupe  $Pbca$ ), il n'était pas pensable d'aff-

<sup>1</sup> Nous remercions le laboratoire de Diffraction Neutronique DRF/CEN Grenoble pour l'aide apportée et la mise à disposition de ses appareillages.

finer la structure cristallographique à partir d'un diffractogramme obtenu sur poudre. Nous avons simplement vérifié que les paramètres atomiques fournis par l'étude sur monocristal (3) étaient peu modifiés à  $T = 15,8 \text{ K}$ . Ceci nous a permis de déterminer le facteur d'échelle  $I_{\text{obs}}/I_{\text{calc}}$  utilisé par la suite pour les contributions magnétiques.

Les intensités intégrées et les incertitudes relatives ont été déterminées à l'aide d'une procédure "moindres-carrés" ajustant un profil gaussien sur chacun des pics de Bragg expérimentaux, le bruit de fond étant considéré comme une forme polynomiale ajustable dans le voisinage du pic (6).

Sur les diffractogrammes, seule une faible réflexion ne correspond pas au composé. Elle est constante à toute température et proviendrait de faibles traces de NaOH malgré toutes les précautions prises à la synthèse.

(c) *Structure magnétique et théorie des groupes (7).* Les contributions magnétiques à la diffraction ont été définies à partir du diffractogramme obtenu à 2,5 K.

D'importantes variations sont observées par rapport au spectre paramagnétique. Cependant à 2,5 K toutes les réflexions s'indexent également dans la maille chimique (Fig. 2). L'examen des indices de Miller des réflexions à contribution magnétique importante comme (002), (101), (103), et (013) permettent d'envisager le caractère antitranslatore de certains éléments de symétrie. En fait c'est la composante des spins

TABLEAU I  
PARAMÈTRES DE MAILLE À DIFFÉRENTES  
TEMPÉRATURES

	T (K)			
	2,5	15,8	100	295 (3)
a (Å)	10,279 (4)	10,287 (2)	10,267 (6)	10,334
b (Å)	5,923 (3)	5,933 (2)	5,913 (8)	5,974
c (Å)	17,914 (8)	17,939 (4)	17,80 (5)	18,082

TABLEAU II

MODES MAGNÉTIQUES AUTORISÉS PAR LA THÉORIE DES REPRÉSENTATIONS DANS LE GROUPE  $Pbca$  SELON LES REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES  $B_{3g}$  ET  $B_{2u}$

$B_{3g}$	$\begin{bmatrix} S_{1x} + S_{2x} + S_{3x} + S_{4x} + S_{5x} + S_{6x} + S_{7x} + S_{8x} \\ S_{1y} - S_{2y} - S_{3y} + S_{4y} + S_{5y} - S_{6y} - S_{7y} + S_{8y} \\ S_{1z} - S_{2z} + S_{3z} - S_{4z} + S_{5z} - S_{6z} + S_{7z} - S_{8z} \end{bmatrix}$
$B_{2u}$	$\begin{bmatrix} S_{1x} - S_{2x} - S_{3x} + S_{4x} - S_{5x} + S_{6x} + S_{7x} - S_{8x} \\ S_{1y} + S_{2y} + S_{3y} + S_{4y} - S_{5y} - S_{6y} - S_{7y} - S_{8y} \\ S_{1z} + S_{2z} - S_{3z} - S_{4z} - S_{5z} - S_{6z} + S_{7z} + S_{8z} \end{bmatrix}$

selon  $oy$  qui est déterminante. Mais un affinement de structure portant sur cette seule composante  $S_y$  ne permet pas de distinguer suffisamment deux modèles antiferromagnétiques selon les séquences respectives

$$S_{1y} - S_{2y} - S_{3y} + S_{4y} + S_{5y} - S_{6y} - S_{7y} + S_{8y} \quad (1)$$

$$S_{1y} + S_{2y} + S_{3y} + S_{4y} - S_{5y} - S_{6y} - S_{7y} - S_{8y}. \quad (2)$$

La numérotation des atomes de fer suit l'ordre indiqué dans les "International Tables for Crystallography" (position  $8c$ , groupe  $Pbca$  avec  $x_1 = 0,0398$ ;  $y_1 = 0,1739$ ;  $z_1 = 0,1236$ ). Les facteurs de reliabilité (calculés sur les  $|F|^2$ ) sont, respectivement, de 0,17 et 0,14. Le moment magnétique obtenu est dans l'un ou l'autre cas voisin de  $3,5 \mu_B/Fe^{3+}$ . Cette valeur semble quelque peu faible vis à vis de celle déduite à 2,5 K des mesures d'effet Mössbauer et de susceptibilité paramagnétique (4).

Nous avons alors déterminé à l'aide de la théorie des représentations l'ensemble des configurations de spins permises dans le groupe  $Pbca$ . La décomposition des matrices ( $24 \times 24$ ) de transformation des spins selon les représentations irréductibles du groupe permet de retrouver les deux modes déjà testés. Ils correspondent aux représentations  $B_{3g}$  et  $B_{2u}$  où des couplages avec les autres composantes ( $S_x$  et  $S_z$ ) sont en principe autorisés (Tableau II).

Dans la configuration complète selon  $B_{3g}$ , apparaît une composante ferromagnétique selon  $ox$  et qui n'est pas observée expérimentalement. De fait l'affinement des deux modes complets (selon  $B_{2u}$  et  $B_{3g}$ ) permet bien de les distinguer: l'introduction de la composante antiferromagnétique selon  $ox$  ( $B_{2u}$ ) fait chuter le facteur de reliabilité à  $R = 0,09$ . Dans les deux cas la prise en considération d'une composante selon  $oz$  n'améliore pas le facteur de reliabilité. La structure magnétique retenue est donc issue de la représentation  $B_{2u}$ . Il lui correspond le groupe magnétique  $Pbc'a$  ou plutôt selon les notations de Shubnikov  $Pb'ca$  (groupe équivalent après permutation des axes cristallographiques).

Le moment magnétique calculé est  $M = 3,75 \pm 0,1 \mu_B/Fe^{3+}$ . Il est entièrement situé dans le plan  $xoy$  et fait un angle de  $17^\circ$  environ avec l'axe  $oy$ . On peut ainsi remarquer qu'il est parallèle à la face du tétraèdre  $FeO_4$ , elle-même quasi-parallèle à l'axe  $oz$ .

#### IV. Analyse des interactions magnétiques

Considérons le voisinage d'un atome de fer. Par exemple l'atome noté  $Fe_8$  (Fig. 1) a quatre sous-réseaux de Bravais  $Fe^{3+}$  dans son voisinage le plus immédiat (distances comprises entre 4,99 et 6 Å) (Fig. 3). Dans le Tableau III, le nombre et le type des interactions magnétiques prises en considér-

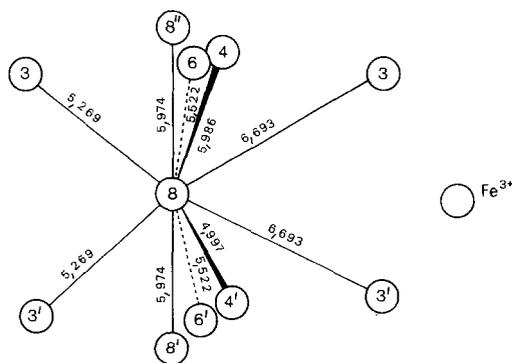


FIG. 3. Environnement magnétique du cation  $Fe^{3+}$ . Seules les distances inférieures à 6,7 Å sont reportées.

TABLEAU III  
VOISINAGES MAGNÉTIQUES DE L'ION Fe<sub>8</sub><sup>3+</sup> (RÉSEAU DE BRAVAIS I)

Réseau de Bravais	Numéro de l'ion Fe <sup>3+</sup> <sup>a</sup>	Distance Fe <sub>8</sub> <sup>3+</sup> -Fe <sub>7</sub> <sup>3+</sup> (Å)	Intégrale d'échange	Cheminement de l'interaction
I	8' et 8'' (8 ± <b>b</b> )	5,974	$J_y$	Fe-O-O-Fe (super-superéchange)
II	3 et 3' (3 - <b>b</b> )	5,269	$J_x$	Fe-O-Na-O-Fe
III	6 et 6' (6 - <b>b</b> )	5,522	$J_z$	Fe-O-Na-O-Fe
IV	4 et 4' (4 + <b>b</b> )	$d$ moyenne = 5,491	$\langle J'_z \rangle$	Fe-O-Na-O-Fe

<sup>a</sup> Voir la Fig. 1.

ation sont reportés. La matrice (4 × 4) d'interactions isotropes construite selon (8) prend la forme

$$M(\mathbf{k}) = \begin{vmatrix} A & B & C & D \\ B^* & A & C^* & D \\ C^* & C & A & B^* \\ D^* & D^* & B & A \end{vmatrix}$$

avec  $\mathbf{k} = [h, k, l]$  vecteur de propagation de la structure magnétique, où les termes sont

$$A = 2 J_y \cos 2\pi l$$

$$B = 2 J_x \exp 2\pi i [h(x_8 - x_3) + k(y_8 - y_3)] \cos 2\pi l(z_8 - z_3)$$

$$C = 2 J_z \exp 2\pi i [h(x_8 - x_6) + k(y_8 - y_6)] \cos 2\pi l(z_8 - z_6)$$

$$D = \langle J'_z \rangle \exp 2\pi i [h(x_8 - x_4) + k(y_8 - y_4) + l(z_8 - z_4)] [1 + \exp 2\pi i(h + k + l)].$$

Ici la matrice  $M(\mathbf{k})$  est très simplifiée car  $\mathbf{k} = [0, 0, 0]$ .

Les valeurs propres  $\lambda$  associées ( $\approx$  les contributions à l'énergie d'échange) sont les racines de l'équation caractéristique

$$X^4 - 2X^2[B^2 + C^2 + D^2] + 2XB[C + D]^2 - B^2[4CD + B^2] = 0 \quad (3)$$

où

$$X = (A - \lambda).$$

On a remarqué (début du paragraphe III-c) que les deux modèles primitifs ne peuvent être nettement différenciés par le calcul des facteurs de structure. Ces modèles—formules (1) et (2)—résultent l'un de l'autre par une simple inversion du signe des interactions entre les couples (Fe<sub>8</sub>-Fe<sub>6</sub>) et (Fe<sub>8</sub>-Fe<sub>4</sub>). Ces paires sont disposées dans la maille de manière relative très semblable (Tableau III, Fig. 1). Dans ce qui suit nous ferons l'hypothèse que les interactions magnétiques correspondantes  $J_z$  et  $\langle J'_z \rangle$  sont voisines en valeur absolue mais opposées en signe. Alors l'équation (3) est simplifiée et a pour solutions

$$\lambda_{1,2} = A \pm B; \lambda_{3,4} = A \pm \sqrt{B^2 + 4C^2}. \quad (4)$$

La valeur maximale de (4) (la plus stable) correspond à

$$\lambda_4 = 2(J_y + \sqrt{J_x^2 + 4J_z^2}) \quad \text{si } J_y > 0 \text{ et } J_z \neq 0. \quad (5)$$

De la théorie du champ moléculaire on peut écrire

$$\begin{aligned} 3kT_N/2S(S+1) &= \lambda_{\max} \\ 3k\theta_p/2S(S+1) &= 2(J_x + J_y + J_z + \langle J'_z \rangle) \approx 2(J_x + J_y). \end{aligned} \quad (6)$$

Par extrapolation à  $T = 0$  de la valeur du moment déterminée par diffraction neutronique à  $T = 2,5$  K et en utilisant la varia-

tion du champ hyperfin suivie par effet Mössbauer (4); on détermine  $S = 4,2/2$ .

Avec les valeurs expérimentales  $\theta_p = -13$  K et  $T_N = 5,4$  K on peut écrire

$$(J_y/k + J_x/k) = -1,5 \text{ K}$$

$$(J_y/k \pm \alpha|J_x/k|) = 0,6 \text{ K où } \alpha = \sqrt{1 + 4(J_z/J_x)^2}. \quad (7)$$

Puisque  $J_y > 0$  (Eq. 5), les valeurs approximatives et réalistes sont  $J_y/k \approx 0,5$  K et  $J_x/k \approx -2$  K, respectivement; alors  $\alpha \approx 1,1$  d'où  $|J_z/k| \approx 0,4$  K.

## V. Discussion

Les expériences de diffraction neutronique ont permis de déterminer la structure antiferromagnétique de l'oxyde double  $\text{Na}_5\text{FeO}_4$  présentant des groupements magnétiques discrets. Les atomes de fer tétraédriques sont couplés ferromagnétiquement selon  $oy$  (super-superéchange) et antiferromagnétiquement, essentiellement dans le plan  $xoz$ , par des interactions de type Fe-O-Na-O-Fe.

La structure a été déterminée en utilisant la théorie des représentations et conduit au groupe magnétique  $Pb'ca$ . Le moment porté par l'ion  $\text{Fe}^{3+}$  est à  $T = 2,5$  K égal à  $M = 3,75 \pm 0,1 \mu_B$ , soit une valeur réduite

probablement par covalence de  $\sim 20\%$  en rapport avec celle de l'ion libre. Ceci est en parfait accord avec la réduction du déplacement isomérique mesurée par effet Mössbauer (4).

Les intégrales d'échange significatives ont pu être estimées et leur signe en partie confirmé. On a pour celles-ci  $-2 \text{ K} \leq J_i/k \leq 0,5 \text{ K}$  c'est-à-dire que ces intégrales sont tout à fait du même ordre de grandeur, bien que faibles. Le caractère tridimensionnel de l'ordre magnétique, illustré par une courbe de susceptibilité inverse quasi-linéaire, est ainsi confirmé.

## Références

1. A. TSCHUDY ET H. KESSLER, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **273**, 1435 (1971).
2. G. BRACHTEL ET R. HOPPE, *Naturwissenschaften* **62**, 138 (1975).
3. G. BRACHTEL ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **446**, 77 (1978).
4. H. KESSLER ET LY SON, *Rev. Chim. Minér.* **17**, 541 (1980).
5. G. BRACHTEL ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 15 (1978).
6. P. WOLFERS, Procédure INTEGR, Bibliothèque des Programmes I.L.L. Grenoble.
7. E. F. BERTAUT, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, **1**, 217 (1968).
8. E. F. BERTAUT, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 256 (1961).