HAL
open science

Sur la phase CsVCl3 : étude cristallographique et magnétique

Michel Niel, Christian Cros, Marcus Vlasse, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller

To cite this version:

Michel Niel, Christian Cros, Marcus Vlasse, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller. Sur la phase CsVCl3 : étude cristallographique et magnétique. Materials Research Bulletin, 1976, 11 (7), pp.827-836. 10.1016/0025-5408(76)90122-7 . hal-00131563

HAL Id: hal-00131563

https://hal.science/hal-00131563

Submitted on 30 Sep 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR LA PHASE $CsVCl_3$: ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE ET MAGNETIQUE

Michel Niel, Christian Cros, Marcus Vlasse, Michel Pouchard
et Paul Hagenmuller
Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S.
Université de Bordeaux I
351, cours de la Libération, 33405 Talence, France

(Received May 18, 1976; Communicated by P. Hagenmuller)

ABSTRACT

The crystal structure of $CsVCl_3$ has been determined by means of a Patterson synthesis and refined by full-matrix least-squares to a residual R = 0.06. The space group is $P6_3/mmc$ with a = 7.228(3) Å and c = 6.030(3) Å. The structure of $CsVCl_3$ belongs to the $CsNiCl_3$ type. The magnetic properties have been interpreted on the basis of a S = 3/2 model for Heisenberg one-dimensional interactions. The strong antiferromagnetic intrachain V-V interactions (J/k = - 115 K) seem to result from direct t_{2g} - t_{2g} coupling and from 90° correlation superexchange coupling using the 3s chlorine orbital.

Les propriétés magnétiques des composés à caractère monodimensionnel, dans lesquels les interactions entre atomes porteurs de moments ont lieu préférentiellement dans une direction de l'espace, ont suscité depuis quelques années un intérêt considérable tant sur le plan théorique qu'expérimental (1, 2, 3, 4).

Un effort particulier a notamment porté sur une famille de composés de formule générale ABX_3 (où A = K, Rb, Cs, Tl, NH_4 ; B = élément 3d ; X = F, Cl, Br, I), dont la structure est isotype de celle de $CsNiCl_3$ (5).

La structure de $CsNiCl_3$, de symétrie hexagonale, peut être décrite comme constituée de files d'octaèdres $[NiCl_6]^{4-}$ liés par les faces adjacentes qui se développent parallèlement à l'axe z et entre lesquelles les atomes de césium, relativement volumineux, assurent la cohésion (Fig. 1). Dans un tel arrangement les atomes de nickel porteurs de moments magnétiques forment des chaînes infinies relativement isolées les unes des autres, puisque les distances séparant les atomes de nickel sont nettement plus courtes au sein d'une même chaîne (d = 2,97 Å) qu'entre chaînes adjacentes (d = 7,17 Å). L'intégrale d'échange entre deux cations diminuant rapidement lorsque la distance augmente, il n'est pas surprenant que dans les réseaux de type $CsNiCl_3$ les interactions magnétiques

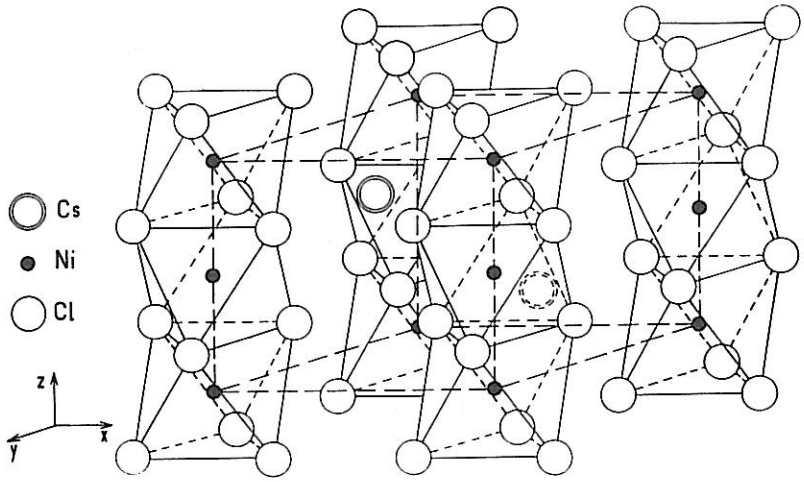

FIG. 1
Structure de $CsNiCl_3$

aient un caractère monodimensionnel fortement marqué.

Contrairement à la plupart des composés ABX_3, dont les propriétés sont à l'heure actuelle assez bien connues, les dérivés du vanadium +II AVX_3 n'ont fait l'objet que d'un nombre limité de travaux, dont les résultats sont d'ailleurs très imprécis. Dans le cadre de recherches entreprises depuis quelque temps au laboratoire sur les halogénures binaires et ternaires du vanadium +II, nous avons donc effectué une étude cristallographique et magnétique approfondie de la phase $CsVCl_3$.

Travaux antérieurs

La phase $CsVCl_3$ a été préparée pour la première fois par P. Ehrlich et H.J. Seifert lors de l'étude du système CsCl - VCl_2 (6). Selon ces auteurs $CsVCl_3$ est caractérisé par un point de fusion congruente T_F = 1084 ± 10°C ; sa structure est décrite comme étant isotype de celle de $CsNiCl_3$, avec les paramètres a = 7,23 Å et c = 6,03 Å.

Une étude sommaire des propriétés magnétiques de $CsVCl_3$ a été effectuée par H.J. Seifert et al. d'une part et D.J.W. Ijdo d'autre part (7, 8). Ces auteurs ont montré que la courbe $\chi_M^{-1} = f(T)$ présentait un large minimum pour T ≃ 400 K et ne variait que faiblement pour T > 400 K, la valeur du moment effectif expérimental défini par la relation $\mu_{eff.} = 2,84 \sqrt{\chi_M T}\, \mu_B$ étant toujours sensiblement inférieure à la valeur calculée dans l'hypothèse de la seule contribution de spin.

Préparation et cristallogénèse de la phase $CsVCl_3$

La phase $CsVCl_3$ a été préparée en tube scellé de quartz à partir d'un mélange de chlorure de césium et de dichlorure de vanadium en proportions stœchiométriques. Une température de réaction de 700°C maintenue pendant 24 h environ a permis d'obtenir une poudre microcristalline de couleur verte, légèrement hygroscopique. L'analyse radiocristallographique a montré que $CsVCl_3$ était la seule phase présente dans le produit obtenu, toutes les raies observées du spectre Debye-Scherrer pouvant être indexées dans un système hexagonal avec des paramètres très voisins de ceux donnés par P. Ehrlich et H.J. Seifert (6).

La nécessité d'affiner la structure de cette phase et de déterminer la nature de l'anisotropie magnétique nous a amenés à en

élaborer des monocristaux. Ceux-ci ont été préparés par la méthode de Bridgman en ampoule de quartz. Les échantillons monocristallins ont la forme de barreaux de 5 mm de diamètre et de 10 mm de long, se laissant aisément cliver selon l'axe z. La température de la zone chaude était de 1100°C et la vitesse de descente du creuset de 0,5 mm/h dans un gradient de 25°C/cm environ.

Par sublimation dans un gradient de température approprié (10°C/cm) nous avons obtenu d'autres cristaux de $CsVCl_3$ parfaitement transparents en forme d'aiguille de 10 mm de longueur, mais ne comportant qu'une section de 1 à 2 mm^2 *.

Etude cristallographique de la phase $CsVCl_3$

L'étude radiocristallographique sur monocristal à l'aide de chambres de Weissenberg et de Buerger révèle une symétrie hexagonale (6/mmm) avec les paramètres : a = 7,228(3) Å et c = 6,030(3) Å extrêmement proches de ceux proposés à partir de spectres de poudres (6, 9).

La masse spécifique expérimentale ρ = 3,53(1) g/cm^3 montre que la maille élémentaire comporte 2 unités formulaires. Les extinctions systématiques, $hh\ell$: $\ell = 2n + 1$, sont compatibles avec les trois groupes spatiaux : $P\bar{6}2c$, $P6_3mc$ et $P6_3/mmc$.

Un cristal ayant la forme d'un prisme rectangulaire de dimensions 10 x 13 x 22 µ a été utilisé pour une étude au diffractomètre automatique Nonius CAD-3. Les intensités de 730 réflexions ont été mesurées jusqu'à $\Theta_{max.}$ = 45° avec un balayage $\Theta - 2\Theta$ dans le douzième de l'espace réciproque. Le rayonnement monochromatique utilisé est la raie Kα du molybdène (λ = 0,70969 Å). Les 325 réflexions indépendantes d'intensité supérieure à 3 $\sigma(I)$ ont été conservées pour l'affinement, après qu'ait été effectuée la moyenne entre les deux réflexions équivalentes. Nous avons tenu compte des corrections de Lorentz-polarisation, mais non de celles dues à l'absorption (pour MoKα , μ = 102 cm^{-1} et μ_r = 1,1).

Le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle a montré que la structure $CsVCl_3$ était effectivement de type $CsNiCl_3$, avec le groupe $P6_3/mmc$. Les atomes occupent les positions suivantes :

Cs : 2(a) 000 ; 001/2
V : 2(d) ± (2/3 , 1/3 , 1/4)
Cl : 6(h) ± (x , 2x , 1/4 ; $2\bar{x}$, $\bar{x}$, 1/4 ; x , $\bar{x}$, 1/4) avec x ≃ 1/6.

Cinq cycles d'affinement par la méthode des moindres carrés à matrice complète avec agitation thermique isotrope, puis anisotrope et correction de la dispersion anomale pour Cs et V, abaissent le facteur de véracité à R = 0,060. Des affinements parallèles sur la base des groupes $P\bar{6}2c$ et $P6_3mc$ n'amènent aucun abaissement significatif de R, malgré une augmentation notable du nombre des paramètres correspondant à ces deux groupes. Le groupe $P6_3/mmc$ a donc été retenu.

Les coordonnées réduites et les facteurs d'agitation thermique anisotrope des atomes sont donnés au tableau I. Au tableau II sont indiqués les distances et angles interatomiques dans $CsVCl_3$. La figure 2 représente la disposition des atomes de vanadium et de chlore dans les chaînes $[VCl_6]^{4-}_n$.

* Nous remercions sincèrement M. Chaminade pour la part active qu'il a prise à l'obtention de ces monocristaux.

TABLEAU I

Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique anisotrope.

Atome	Position	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Cs	2(d)	2/3	1/3	1/4	206(5)	β_{11}	178(4)	β_{11}	0	0
V	2(a)	0	0	0	141(7)	β_{11}	75(6)	β_{11}	0	0
Cl	6(h)	0,1571(2)	0,3142	1/4	148(5)	78(5)	101(5)	β_{22}	0	0

TABLEAU II

Distances et angles interatomiques dans $CsVCl_3$

Distances interatomiques (Å)

Cs - Cl = 6 x 3,616(1) Cl - Cl = 6 x 3,407(1) V - Cl = 6 x 2,478(1)
Cs - Cl = 6 x 3,736(1) Cl - Cl = 6 x 3,600(1) V - V = 2 x 3,015

Angles interatomiques (°)

$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = 86,84(3)$ $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_3 = 74,94(2)$

$\beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = 86,84(3)$ $\delta_1 = \delta_2 = \delta_3 = 93,16(3)$

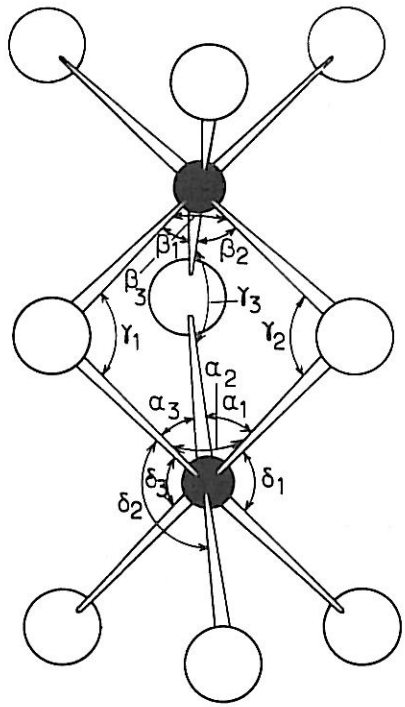

FIG. 2
Une partie de la chaîne linéaire dans $CsVCl_3$

La structure de $CsVCl_3$ peut être décrite comme formée par un empilement hexagonal compact de couches $CsCl_3$ légèrement déformées, dans lequel un quart des lacunes octaédriques est occupé par des atomes de vanadium. Les distances Cl - Cl (3,407(1) Å) et Cs - Cl (3,616(1) Å) au sein de chaque couche sont légèrement plus courtes que ces mêmes distances entre couches adjacentes (3,600(1) Å et 3,736(1) Å respectivement). Les distances V - Cl et V - V (2,478(1) Å et 3,015 Å) sont comparables à celles observées dans d'autres phases de type $CsNiCl_3$ (10, 11).

Elles sont sensiblement inférieures à la somme des rayons ioniques, résultat qui implique une contribution covalente importante à la liaison.

Etude magnétique de la phase $CsVCl_3$

Résultats expérimentaux

L'étude magnétique de la phase $CsVCl_3$ a été effectuée entre 4,2 et 800 K. Deux types d'appareillages ont été utilisés : une microbalance de Faraday et un magnétomètre à échantillon vibrant.

Après soustraction de la contribution diamagnétique des ions,

les valeurs mesurées de la susceptibilité magnétique molaire $\chi_M^{mes.}$ ont été corrigées d'un certain nombre de facteurs qui tiennent compte du paramagnétisme de Van Vleck, du couplage spin-orbite et de la nature partiellement covalente de la liaison V - Cl (12).

Le paramagnétisme de Van Vleck $N\alpha$, où N est le nombre d'Avogadro, correspond à une susceptibilité résiduelle indépendante de la température. Pour l'ion V^{2+} en site octaédrique le terme spectroscopique fondamental est $^4A_{2g}$ et on montre que $\alpha = 8\mu_B^2/\Delta$, Δ étant l'éclatement dû au champ des ligandes. Nous avons déterminé Δ à partir de mesures optiques effectuées par ailleurs : $\Delta = 10260\ cm^{-1}$ (13).

L'existence d'un couplage spin-orbite provenant du fait que le premier état excité $^4T_{2g}$ de l'ion V^{2+} a même multiplicité que l'état fondamental, introduit dans l'expression de la susceptibilité magnétique un coefficient correctif égal à $1 - 8\lambda_o/\Delta$, où λ_o est le paramètre de couplage spin-orbite de l'ion libre. Pour l'ion V^{2+} λ_o est égal à 57 cm^{-1} (12).

La détermination des distances interatomiques dans $CsVCl_3$ nous amène à attribuer à la liaison V - Cl un certain caractère covalent, donc à introduire dans les deux termes précédents un facteur correctif de liaison k_ℓ. Si la liaison est purement ionique $k_\ell = 1$, si elle est essentiellement covalente k_ℓ tend vers zéro. On peut déterminer la valeur de k_ℓ à l'aide de l'expression suivante :

$$g = 2\ (1 - 4\ k_\ell^2\ \lambda_o/\Delta\ )$$

où g est le facteur de Landé. La valeur de g que nous avons déterminée par R.P.E. étant g = 1,98* , nous en avons déduit que $k_\ell = 0,67$.

Toutes ces corrections nous amènent à déduire de la susceptibilité mesurée une valeur relative à la seule contribution de spin χ_M^S , qui lui est reliée par l'expression :

$$\chi_M^S = \frac{\chi_M^{mes.} - 8k_\ell^2 N\mu_B^2/\Delta}{1 - 8k_\ell^2\lambda_o/\Delta}.$$

Nous avons reporté à la figure 3 les courbes $\chi_M^S = f(T)$ relatives à des échan-

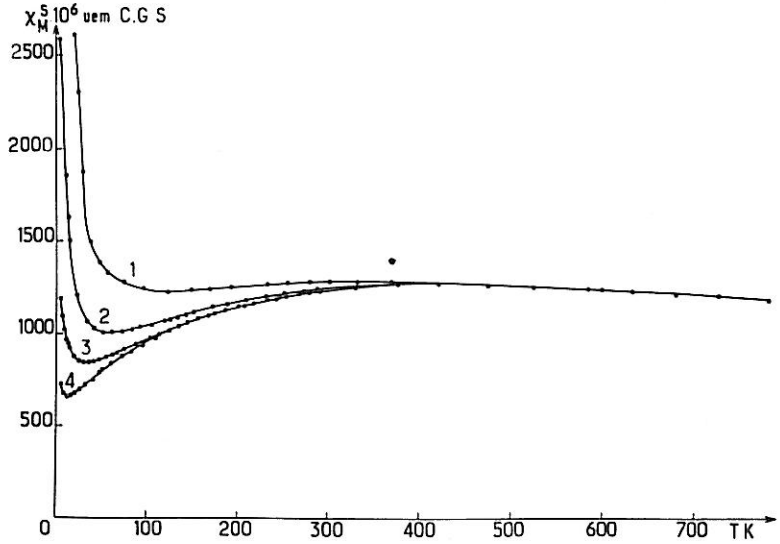

FIG. 3
Variation thermique de la contribution de spin de la susceptibilité magnétique molaire χ_M^S pour divers échantillons de la phase $CsVCl_3$: (1) échantillon pulvérulent ; (2) et (3) échantillons préparés par la méthode de Bridgmann ; (4) échantillon obtenu par sublimation.

* Nous remercions vivement MM. Flandrois et Amiell pour leur aimable contribution à cette mesure.

tillons préparés dans des conditions diverses. Un premier examen montre que la susceptibilité ne varie nullement selon une loi de type Curie-Weiss, du moins dans le domaine de température exploré. Les courbes $\chi_M^S = f(T)$ présentent un maximum très étalé pour $T \simeq 400$ K, qui semble impliquer l'existence d'un ordre à courte distance (1). A basse température le comportement de χ_M^S diffère nettement avec la nature de l'échantillon étudié.

Lors d'une étude antérieure des propriétés magnétiques d'échantillons pulvérulents de NH_4VCl_3 et $TlVCl_3$ (14), certains d'entre nous avaient interprété le comportement anormal à basse température de χ_M^S sur la base d'un modèle de Chi-Yuan Weng analogue à celui de Bonner et Fisher pour un spin S = 1/2, en supposant une rupture aléatoire des chaînes $[VCl_6]_n^{4-}$ en chaînons de n_i octaèdres, n_i pouvant être pair ($S_{T=0} = 0$) ou impair ($S_{T=0} = 3/2$). L'accroissement de la susceptibilité quant $T \to 0$ pouvait ainsi être expliqué par l'existence d'un état fondamental paramagnétique dû à des défauts d'empilement. On peut également attribuer ce comportement à la présence d'impuretés paramagnétiques extrinsèques, dont le nombre décroissant expliquerait la diversité des comportements selon les échantillons, les cristaux obtenus par sublimation, dans lesquels la remontée observée tend à disparaître, étant pratiquement purs. Dans l'état actuel des résultats expérimentaux il n'est malheureusement pas possible de trancher de façon définitive entre ces deux hypothèses.

Interprétation des résultats obtenus

Les nombreux travaux qu'a suscités l'étude des propriétés magnétiques des systèmes monodimensionnels s'expliquent en particulier par le fait qu'ils ont permis de comparer de manière quantitative les interactions magnétiques entre cations B - B (B = élément 3d) au sein de réseaux homologues (2, 15).

Pour une chaîne de n spins placés dans un champ magnétique H, on montre que la susceptibilité peut être calculée à partir d'un hamiltonien de spin de la forme :

$$\mathcal{H} = -2J \sum_{i=1}^{n} \left[S_i^z S_{i+1}^z + \gamma \left(S_i^x S_{i+1}^x + S_i^y S_{i+1}^y\right)\right] - g\mu_B \sum_{i=1}^{n} \vec{H} . \vec{S}_i$$

où J désigne l'intégrale d'échange (J < 0 si les interactions sont antiferromagnétiques ; J > 0 quand elles sont ferromagnétiques) et S_i^x, S_i^y et S_i^z les trois composantes de l'opérateur de moment de spin de l'ion i.

Si les interactions d'échange sont parfaitement isotropes γ est égal à 1 et l'hamiltonien est de type Heisenberg ; s'il existe au contraire une forte anisotropie dans l'interaction d'échange ou bien au sein de l'ion isolé lui-même, γ est égal à zéro et l'hamiltonien est de type Ising.

L'ion V^{2+} occupant dans $CsVCl_3$ des sites de symétrie sensiblement cubique (O_h), pour lesquels le champ cristallin est relativement élevé, on peut logiquement supposer que le moment orbital est pratiquement bloqué ($^4A_{2g}$). Le terme correctif que nous avons utilisé pour le calcul de χ_M^S est d'ailleurs presque négligeable. Il s'ensuit que l'ion V^{2+} n'est que très faiblement anisotrope et que le choix d'un hamiltonien de type Heisenberg parait justifié.

De nombreux calculs théoriques ont été effectués dans l'hypothèse d'interactions isotropes de Heisenberg. M.E. Fisher a donné une expression de la susceptibilité en fonction de la température dans l'approximation $S \to \infty$ (3) :

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2}{12kT} \quad \frac{1 + u}{1 - u}$$

où $u = \coth J/2kT - 2kT/J$ (k = constante de Boltzmann). Plus récemment Smith et Friedberg ont utilisé ce modèle en tenant compte de valeurs finies du nombre quantique de spin (16). L'expression précédente devient alors :

$$\chi_M = \frac{Ng^2\mu_B^2 S(S + 1)}{3kT} \quad \frac{1 + u}{1 - u}$$

où $u = \coth \left[2JS(S + 1)/kT\right] - kT/2JS(S + 1)$.

A partir des résultats établis pour des chaînes de type Heisenberg lorsque S = 1/2 , 1 et ∞ , Chi-Yuan Weng a proposé un schéma d'interpolation pour les courbes :

$$12\ \chi_M\ J/Ng^2\mu_B^2 = f\left[kT/JS(S + 1)\right]$$

lorsque S est égal à 3/2 , 2 ou 5/2 (4). Les courbes théoriques correspondant aux modèles de Smith et Friedberg et de Chi-Yuan Weng pour S = 3/2 sont données à la figure 4. Il faut noter que ces deux courbes diffèrent sensiblement l'une de l'autre tant par la température correspondant au maximum de la susceptibilité $T(\chi_{M(max.)})$ que par la valeur absolue de la susceptibilité elle-même pour des intégrales d'échange J/k identiques.

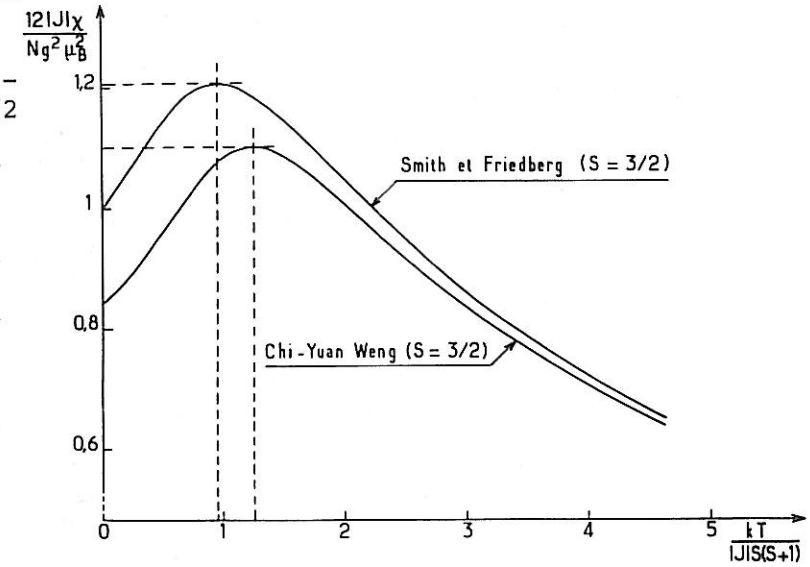

FIG. 4
Courbes théoriques correspondant aux modèles de Smith et Friedberg et de Chi-Yuan Weng pour S = 3/2

Nous avons affiné les valeurs de J/k de manière à faire coïncider dans un intervalle de température aussi large que possible les valeurs expérimentales et théoriques de la susceptiblité.

A la figure 5 nous avons reporté les valeurs expérimentales de χ_M^S , relatives à l'échantillon obtenu par sublimation que nous avons jugé être le meilleur, ainsi que les deux courbes théoriques $\chi = f(T)$ les plus satisfaisantes, calculées selon les modèles de Smith et Friedberg et de Chi-Yuan Weng pour J/k = - 115 K et - 107 K respectivement.

14. M. Niel, C. Cros, G. Le Flem et M. Pouchard, C.R. Acad. Sc., 280(C), 1093 (1975).

15. Norio Achiwa, J. Phys. Soc. Japan, 27, 561 (1969).

16. T. Smith et S.A. Friedberg, Phys. Rev., 176, 660 (1968).

17. S. Flandrois, communication privée.

18. J.B. Goodenough, Magnetism and The Chemical Bond, Interscience Publ., New-York (1963).

19. C. Cros, M. Niel, G. Le Flem, M. Pouchard et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 10, 461 (1975).

20. M. Niel, C. Cros, M. Pouchard, J.P. Chaminade et P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull. (à paraître).