Mise en ordre magnétique dans de nouveaux oxychlorures de baryum-cobalt à valences mixtes

Pascal Roussel, Matthieu Kauffmann, Nathalie Tancret, Olivier Mentré

▶ **To cite this version:**

Pascal Roussel, Matthieu Kauffmann, Nathalie Tancret, Olivier Mentré. Mise en ordre magnétique dans de nouveaux oxychlorures de baryum-cobalt à valences mixtes. 2ème conférence pluridisciplinaire sur les Matériaux Matériaux2006, 2006, Dijon, France. pp.xx-xx. hal-00082086

HAL Id: hal-00082086
https://hal.science/hal-00082086

Submitted on 14 Nov 2007

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.

Mise en ordre magnétique dans de nouveaux oxyhalogénures de baryum cobalt à valence mixte

P. Roussel, M. Kauffmann, N. Tancret & O. Mentré

UCCS-Unité de Catalyse et de Chimie du Solide, Equipe Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, ENSC Lille – UST Lille, BP 90 108, 59 652 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

RESUME :

Les structures magnétiques de deux nouveaux oxychlorures de baryum cobalt à valence mixte: $Ba_6Co_6ClO_{16}$ (P-6m2, a=5,676(1) Å et c=14,457(2) Å) et $Ba_5Co_5ClO_{13}$ ($P6_3/mmc$, a=5,698(1) Å et c=24,469(5) Å) ont été résolues par diffraction des neutrons. Les structures nucléaires de ces composés sont particulièrement similaires avec la présence de blocs oligomères Co_4O_{15} ou Co_3O_{12} connectés entre eux via des dimères tétraédriques Co_2O_7. Pour chacun des composés, des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température ont montré l'existence d'une transition paramagnétique antiferromagnétique à basse température. Cette transition trouve son origine dans la mise en ordre antiferromagnétique des unités tétraédriques Co_2O_7.

MOTS-CLES : *Structure magnétique, perovskite hexagonale, oxyhalogénure de cobalt, valence mixte, transition structurale*

1. Introduction

Les matériaux de structure perovskite ont fait et font toujours l'objet de nombreuses études. Ce type structural particulier suscite l'intérêt des chimistes et des physiciens du solide de par ses propriétés physiques remarquables fréquemment rencontrées (supraconductivité à haute température, piézo-électricité, magnétorésistance géante, pouvoir thermoélectrique important). D'autre part, ces matériaux peuvent être de bons conducteurs mixtes (conduction électronique et par ions oxydes), d'où des applications potentielles en tant qu'électrode pour piles à combustibles ou comme membrane pour la séparation de l'oxygène.

Parmi la grande diversité de matériaux de cette famille structurale, les systèmes à base de cobalt ont souvent montré des propriétés électroniques et magnétiques complexes mais fondamentales quant à la compréhension de phénomènes encore mal expliqués. Le cobalt semble particulièrement intéressant du fait de la diversité de degrés d'oxydation existants (0, II, III, IV) ainsi que des différentes configurations de spin possibles (compétition haut spin/bas spin, et mise en évidence d'états de spin intermédiaire). De plus, la faculté de stabilisation du cobalt en sites oxygénés octaédriques ou tétraédriques conduit à la formation de structures cristallographiques particulièrement originales. Notons finalement que la récente mise en évidence de propriétés thermoélectriques intéressantes dans le matériau $NaCo_2O_4$ [1], [2] a conduit à un regain d'intérêt pour la recherche de nouveaux oxydes de cobalt. C'est dans ce cadre que s'inscrit notre travail.

Les composés de type pérovskite peuvent être décrits par un empilement de couches anioniques plus ou moins lacunaires (de type AO_3), qui conduisent à la création de sites octaédriques ou tétraédriques dans lesquels vient s'insérer le métal de transition. Dans la perovskite cubique idéale $BaTiO_3$ [3], l'empilement de type cubique à faces centrées (ccc) des couches BaO_3 génère un réseau tridimensionnel d'octaèdres de titane joints par les sommets. A l'inverse, dans la perovskite hexagonale idéale $BaCoO_3$ [4], l'empilement de type hexagonal compact (hh) des couches BaO_3 conduit à la formation de sites octaédriques partageant une face et accueillant les atomes de cobalt. Entre ces deux structures idéales, il existe un nombre infini de nouveaux matériaux appelés perovskites hexagonales qui peuvent être obtenus en combinant des couches de type c et des couches de type h. Cela conduit à la formation de structures tridimensionnelles contenant des blocs de polyèdres jointifs par les faces, les arrêtes ou les sommets. L'introduction dans ces structures de couches oxygénées lacunaires BaO_2 ou de couches mixtes oxygène /

halogène (BaOCl ou BaOBr) étend encore les possibilités d'empilement, l'utilisation de telles couches générant des sites tétraédriques.

Dans l'optique de la recherche de nouveaux matériaux de structure perovskite hexagonale à base de cobalt et avec des couches originales oxygène / halogène, nous avons réussi à synthétiser deux oxychlorures de cobalt à valence mixte III-IV par voie solide-solide en flux de chlorure de baryum. Les structures des composés ont été résolues par diffraction des rayons X sur monocristal :

- $Ba_6Co_6ClO_{16}$ (figure 1a) cristallise dans une maille hexagonale de paramètres a=5,676(1) Å et c=14,457(2) Å de groupe d'espace P-6m2 [5]. La structure est formée par l'empilement suivant la direction [001] de cinq couches de type BaO_3 séparées par une couche de type BaOCl. Quatre atomes de cobalt occupent les sites octaédriques créés par l'enchaînement des couches de type BaO_3, conduisant à la formation de tétramères Co_4O_{15} par partage d'une face entre deux octaèdres CoO_6. Les atomes de cobalt restant se placent dans les sites tétraédriques formés par l'enchaînement d'une couche de type BaO_3 et d'une couche de type BaOCl. Les deux tétraèdres ainsi formés partagent un sommet pour créer des unités Co_2O_7 qui permettent de connecter entre eux les blocs tétramères. On note donc une séquence de couches de type h'chhhc où h' dénote les couches BaOCl. On peut noter l'analogie de cette structure avec un des polymorphes du système $BaCoO_{3-\delta}$, le terme 12 H de séquence $(c'chhhc)_2$ ou c' décrit une couche BaO_2 [6]. La différence réside dans la mise en commun ou non des tétraèdres par un sommet.

- $Ba_5Co_5ClO_{13}$ (figure 1b) cristallise dans une maille hexagonale de paramètres a=5,698(1) Å et c=24,469(5) Å avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$. Le composé présente une structure semblable à celle de $Ba_6Co_6ClO_{16}$. Elle est formée de blocs de trois octaèdres CoO_6 reliés entre eux par les faces. Ces trimères Co_3O_{12} sont séparés par des couches BaOCl et connectés ensembles par des doubles tétraèdres Co_2O_7. La séquence d'empilement est (h'chhc). La structure du composé avait déjà été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal par une équipe suédoise [7] mais la préparation du matériau sous forme pulvérulente est une première. En effet, nous avons montré que la poudre pure de $Ba_5Co_5ClO_{13}$ n'est obtenue qu'en trempant la phase $Ba_6Co_6ClO_{16}$ chauffée à haute température. Comme précédemment, remarquons l'analogie de cette structure avec le terme 5H du système $BaCoO_{3-\delta}$ (c'chhc) [8].

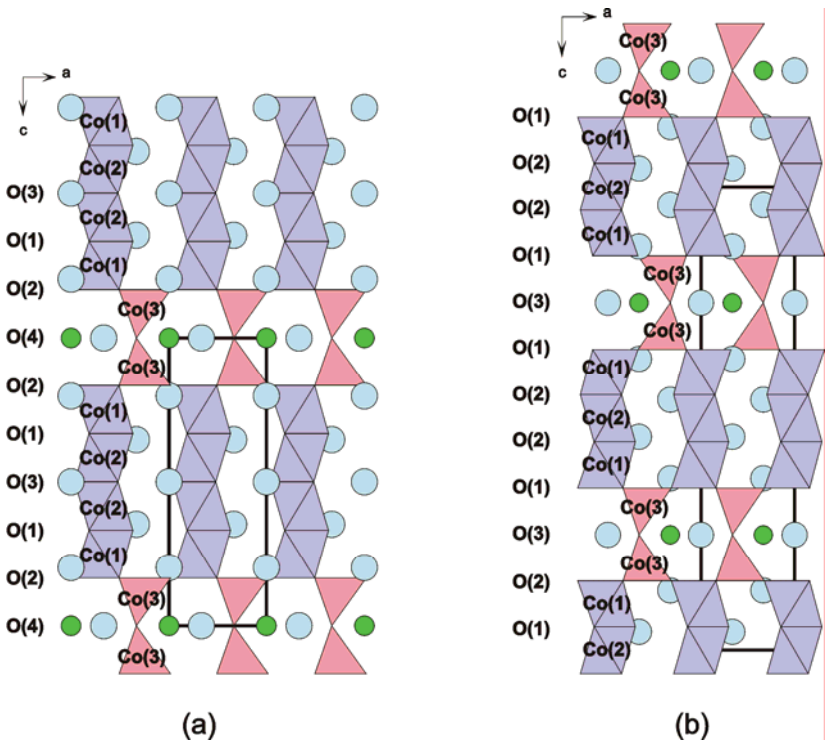

Figure 1 : Structures nucléaires déterminées par diffraction des rayons X sur monocristal de (a) $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5ClO_{13}$. Les mailles sont représentées en traits noirs. Les octaèdres CoO_6 sont dessinés en violet, les tétraèdres CoO_4 en rose.

Dans ce travail, nous présentons les résultats de l'étude des propriétés physiques de ces oxychlorures de cobalt, cette étude révélant des comportements particulièrement intéressants dus à la valence mixte du métal de transition. Les mesures de susceptibilité magnétique effectuées sur chacun des composés ont ainsi révélé une transition paramagnétique antiferromagnétique à basse température. Des expériences de diffraction neutronique ont été entreprises et les structures magnétiques des matériaux ont été affinées par la méthode de Rietveld. Une mise en ordre à longue distance des spins portés par les atomes de cobalt est clairement mise en évidence. Ce travail montre une fois de plus la richesse des matériaux de structure perovskite accessible par modification des séquences d'empilement des couches anioniques et du métal de transition, le cobalt semblant particulièrement adapté pour former de nouvelles phases avec des propriétés physiques intéressantes

2. Partie expérimentale

La préparation pulvérulente de $Ba_6Co_6ClO_{16}$ a été synthétisée par voie solide-solide en chauffant dans un creuset d'alumine un mélange finement broyé de Co_3O_4, $BaCO_3$ et $BaCl_2,2H_2O$ en proportions stoechiométriques (4 :11 :1). Le mélange de poudre a été porté à 900 °C pendant une semaine et plusieurs broyages intermédiaires ont été réalisés afin d'homogénéiser la préparation et d'augmenter la réactivité du mélange. La synthèse du composé $Ba_5Co_5ClO_{13}$ sous forme de poudre a été réalisée en partant de la préparation pulvérulente de $Ba_6Co_6ClO_{16}$, chauffée à plus haute température pendant une semaine et finalement trempée à l'air. Plusieurs broyages intermédiaires ont été nécessaires pour assurer la pureté du produit final. Des analyses de diffraction des rayons X sur poudre ont permis de valider la pureté des phases obtenues. Les expériences ont été réalisées sur un diffractomètre HUBER G670 en géométrie Guinier, utilisant la radiation $K_{\alpha 1}$ d'une anticathode de cuivre (λ=1,54056 Å) obtenue par un monochromateur avant.

Les mesures de susceptibilité magnétique et de résistivité en fonction de la température ont été réalisées sur un appareil de type OXFORD MAGLAB EXA. La susceptibilité magnétique a été mesurée par extraction sous champ magnétique continu à 0,9 tesla de la température ambiante à 3 K et corrigée du diamagnétisme. La résistivité a été mesurée par la méthode des quatre pointes sur un barreau parallélépipédique de poudre, compacté par une presse uniaxiale et fritté à 900 °C. Les contacts ont été réalisés à partir de fils d'or de 50 μm, collés au barreau par de la colle époxy saturée en argent. La mesure a été effectuée sous un courant continu de 100 nA et la résistivité a été déduite de l'estimation du facteur l/s (environ 5 cm^{-1}).

Des expériences de diffraction des neutrons ont été réalisées sur la poudre de $Ba_6Co_6ClO_{16}$ sur le diffractomètre haute résolution D2B de l'Institut Laue Langevin (ILL Grenoble, France), de la température ambiante à 3 K. Les données ont été enregistrées sur un domaine angulaire allant de 4° à 160° en 2θ, avec un pas de 0,05°. A température ambiante, une longueur d'onde de 1,594 Å, obtenue par un monochromateur Ge (335), a été utilisée pour affiner la structure nucléaire tandis qu'une longueur d'onde de 2,398 Å, obtenue par un monochromateur Ge (331), a été utilisée à 3 K pour affiner la structure magnétique du composé. Les mesures de diffraction des neutrons pour le composé $Ba_5Co_5ClO_{13}$ ont été réalisées sur le diffractomètre D1B à température ambiante avec une longueur d'onde de 1,28 Å, obtenue par un monochromateur Ge (311) et à 3 K avec une longueur d'onde de 2,52 Å, obtenue par un monochromateur graphite (002). Le domaine angulaire couvert allait de 5° à 83° avec un pas de 0,2°.

Les données de diffraction neutronique recueillies pour chacun des deux composés ont été traitées par la méthode de Rietveld en utilisant le logiciel FullProf [9]. Les paramètres de profil ont été modélisés pour chaque diffractogramme dans une première étape de « Pattern Matching ». Le bruit de fond a été pointé de façon manuelle et les pics de diffraction ont été traités par une fonction de profil de type Pseudo-Voigt. Des corrections d'asymétrie ont été appliquées à bas thêta. La dépendance angulaire de la largeur à mi-hauteur (H) des pics de Bragg a été modélisée par la formule de Caglioti *et al* [10] : $H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$, les paramètres U, V et W ayant été affinés. Pour l'affinement de la structure nucléaire, les longueurs de Fermi de la bibliothèque du programme FullProf ont été utilisées (b_{Ba} = 5,070 fm, b_{Co} = 2,490 fm, b_{Cl} = 9,577 fm et b_O = 5,803 fm). Le choix du meilleur modèle a été fait sur la base des facteurs d'accord.

$$R_{wp} = 100\left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i \left|y_i - y_{c,i}\right|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2}\right]^{1/2} \qquad R_p = 100\frac{\sum_{i=1,n}\left|y_i - y_{c,i}\right|}{\sum_{i=1,n} y_i} \qquad R_F = 100\frac{\sum_{\mathbf{h}}\left|{}'F_{obs,\mathbf{h}}{}' - F_{calc,\mathbf{h}}\right|}{\sum_{\mathbf{h}}\left|{}'F_{obs,\mathbf{h}}{}'\right|}$$

$$R_B = 100\frac{\sum_{\mathbf{h}}\left|{}'I_{obs,\mathbf{h}}{}' - I_{calc,\mathbf{h}}\right|}{\sum_{\mathbf{h}}\left|{}'I_{obs,\mathbf{h}}{}'\right|} \qquad R_{exp} = 100\left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2}\right]^{1/2}$$

3. Résultats et discussion

3.1 – Caractérisations structurales

Les résultats des affinements Rietveld sur les données de diffraction de neutrons à température ambiante pour les composés $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $Ba_5Co_5ClO_{13}$ sont représentés respectivement figures 2a et 2b. Les modèles structuraux initiaux utilisés pour chacun des deux composés sont ceux obtenus lors de l'affinement sur monocristal. Le bon accord entre données observées et calculées est indiqué par les valeurs des facteurs de reliabilité avec R_{wp} = 0,092, R_p = 0,096, R_F = 0,019, R_{Bragg} = 0,028 and R_{exp} = 0,160 pour $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et R_{wp} = 0,061, R_p = 0,076, R_F = 0,026, R_{Bragg} = 0,027 and R_{exp} = 0,048 pour $Ba_5Co_5ClO_{13}$. Les paramètres de maille ainsi que les positions atomiques déduits des données de neutrons sont en parfait accord avec ceux des données de monocristal. Les deux phases peuvent donc être préparées exempte de toute impureté dans des quantités importantes.

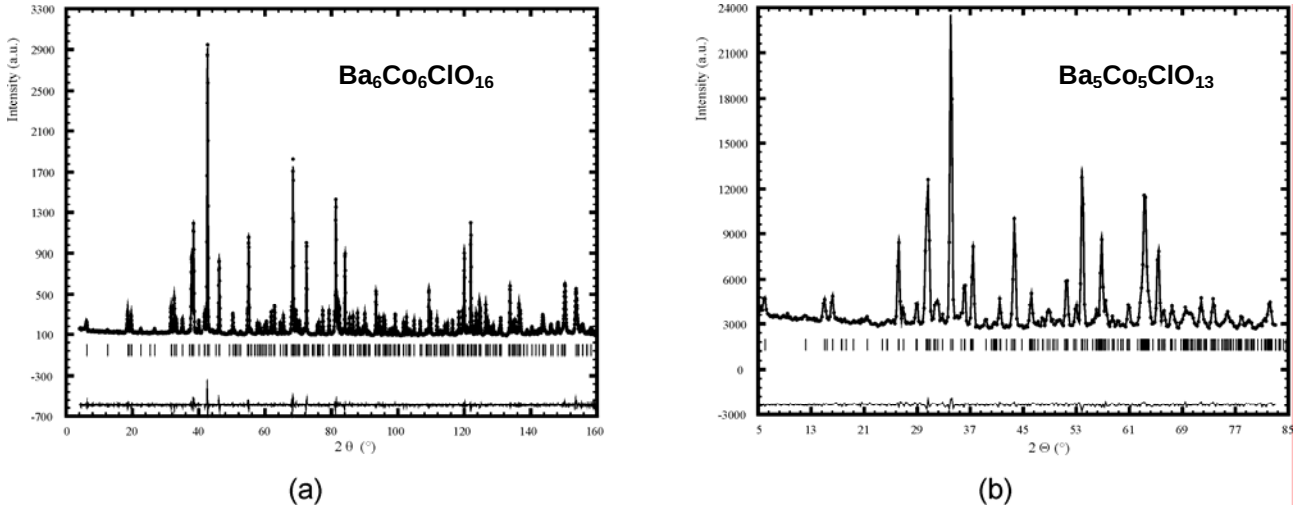

Figure 2 : Diffractogrammes de neutrons expérimentaux, théoriques et leurs différences pour les composés (a) $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5ClO_{13}$ à température ambiante.

De par la nature du rayonnement neutronique, les atomes légers d'oxygène ont pu être localisés plus précisément que dans le cas de l'utilisation des rayons X, et leurs taux d'occupation affinés. Ainsi, pour le composé $Ba_6Co_6ClO_{16}$, l'affinement des taux d'occupations des atomes d'oxygène a montré l'existence de lacunes oxygénées sur les sites O(1) et O(3) tandis que les sites O(2) et O(4) sont totalement occupés. Les taux d'occupation de 0,932(1) pour le site O(1) et de 0,969(1) pour le site O(3) indiquent une formule brute en $Ba_6Co_6ClO_{15,496(1)}$ qui confirme le degré d'oxydation moyen du cobalt de 3,33 déterminé par dosage chimique d'oxydoréduction. Cette valeur de 3,33 peut s'expliquer par un modèle avec du cobalt IV dans les sites tétraédriques et du cobalt III dans les sites octaédriques. Pour le cobalt en site octaédrique, les distances moyennes Co-O sont de 1,930 Å et 1,898 Å pour Co(1) et Co(2) respectivement tandis que cette distance est de 1,814 Å pour le cobalt en site tétraédrique Co(3). Cette dernière distance est considérablement plus courte que la distance moyenne Co^{II}-O en site tétraédrique (~ 1.95 Å) en bon accord avec du cobalt tétravalent. Pour le composé $Ba_5Co_5ClO_{13}$, les distances moyennes Co-O de 1,927 Å et 1,876 Å pour Co(1) et Co(2) respectivement et de 1,814 Å pour Co(3) suggèrent également une répartition de charges localisées avec du cobalt IV en site tétraédrique et du cobalt III en site octaédrique. Il semble peu aisé d'utiliser un modèle de charges localisées compte tenu de la nature complexe de l'atome de cobalt (plusieurs degrés d'oxydation, plusieurs configurations de spin possibles, etc. …). Cependant, les mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température vont dans le sens d'un tel modèle de charges (voir discussion ci-après).

3.2 – Mesures électriques et magnétiques

Sur les figures 3a et 3b est représentée l'évolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $Ba_5Co_5ClO_{13}$ respectivement. Aucun changement n'a été noté entre les courbes en conditions ZFC ou en conditions FC. Les allures des deux courbes sont similaires avec un domaine quasi-linéaire à haute température qui peut être modélisé par une loi de type Curie Weiss d'équation :

$$\chi(T) = C / (T-\theta)$$

où C est la constante de Curie et θ la constante de Weiss. Pour chacun des composés, les valeurs de θ fortement négatives amènent à conclure à des interactions antiferromagnétiques prédominantes.

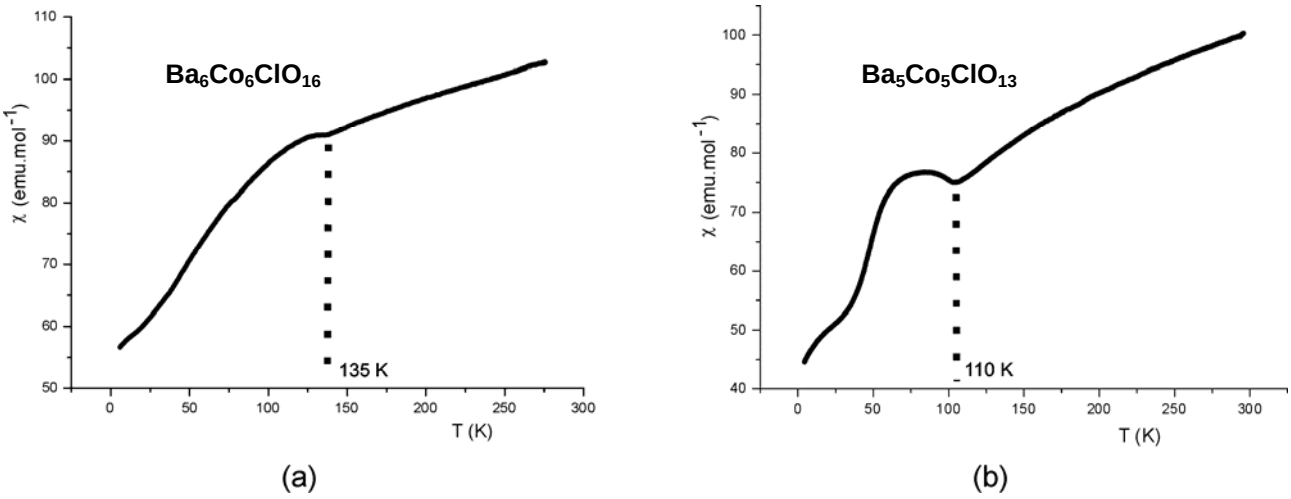

Figure 3 : Evolution de l'inverse de la susceptibilité magnétique en fonction de la température pour les composés (a) $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5ClO_{13}$ de la température ambiante à 3 K.

Pour $Ba_6Co_6ClO_{16}$, on observe une transition paramagnétique → antiferromagnétique à la température de Néel = 135 K. Le domaine paramagnétique est caractérisé par C = 16,49 emu.K.mol^{-1} et θ = -1531 K. De la constante de Curie C peut être déduite la valeur du moment effectif μ_{eff} par la formule $\mu_{eff} = \sqrt{8C}$ qui conduit à la valeur de 11,48 μB. En partant du modèle de charges ordonnées du type cobalt III octaédrique et cobalt IV tétraédrique, et en tenant compte des différentes configurations de spin possibles pour l'atome de cobalt (bas spin (LS), spin intermédiaire (IS) et haut spin (HS)), il semble réaliste de proposer le modèle suivant pour expliquer la valeur du moment effectif précédemment déterminée **(hypothèse 1)** 4 Co^{III} HS octa ($t_{2g}^4e_g^2$, S= 2) + 2 Co^{IV} IS tétra ($e_g^3t_{2g}^2$, S= 3/2) qui conduirait au moment effectif théorique de 11,22 μB dans une approximation de couplage spin orbite bloqué. Notons pourtant que cette approximation n'est généralement pas justifiée dans le cas du cobalt ou le couplage spin-orbite peut être très important. On peut donc envisager un deuxième modèle plausible : **(hypothèse 2)** 4 Co^{III} BS +2 Co^{IV} HS ; 8.36μB/f.u. ce qui impliquerait une composante de couplage spin-orbite importante.

Pour $Ba_5Co_5ClO_3$, la modélisation du domaine paramagnétique (quasi linéaire) conduit aux valeurs de C = 10,61 emu.K.mol-1, θ = -766 K et μeff = 9,21 μB. En considérant un modèle semblable au précédent (3 Co^{III} HS octa ($t_{2g}^4e_g^2$, S= 2) + 2 Co^{IV} IS tétra ($e_g^3t_{2g}^2$, S= 3/2)), on obtient une valeur de moment effectif théorique de 10,09 μB assez proche de la valeur déduite de la mesure de susceptibilité magnétique en fonction de la température **(hypothèse 1)**. Encore une fois le modèle impliquant les Co^{IV} HS avec une forte contribution de couplage spin-orbite peut-être retenue **(hypothèse 2)**. Finalement, remarquons que T_N du composé $Ba_5Co_5ClO_{13}$ est plus basse que celle du composé $Ba_6Co_6ClO_{16}$ avec une valeur de 110 K. Cette observation va a l'encontre des déductions structurales qui auraient tendance à qualifier des couplages magnétiques à travers des trimères plus fortes qu'à travers des tétramères.

Des mesures de résistivité en fonction de la température ont également été effectuées sur le composé $Ba_6Co_6ClO_{16}$. La figure 4 présente la courbe du logarithme décimal de la résistivité en fonction de l'inverse de la température. L'allure de la courbe est caractéristique d'un composé à comportement électrique semi-conducteur (résistivité ↑, température ↓) . La dérivée première de la courbe de résistivité est également présentée en encart. Cette courbe montre un changement de régime à 135 K, température qui correspond à la température de transition paramagnétique antiferromagnétique. Les mesures de résistivité

en fonction de la température confirment donc la température de Néel précédemment déterminée. Les mesures de résistivité n'ont pas pu être effectuées sur le composé $Ba_5Co_5ClO_{13}$ pour lequel la réalisation d'un barreau fritté est impossible compte tenu de la transition de phase à haute température.

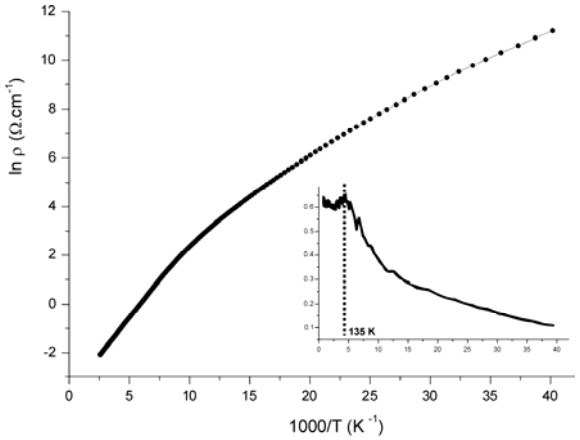

Figure 4 : Evolution du logarithme décimal de la résistivité en fonction de l'inverse de la température pour le composé $Ba_6Co_6ClO_{16}$. En encart est représentée la dérivée première de la courbe.

3.3 – Structures magnétiques

Afin de mieux comprendre les comportements magnétiques complexes observés dans les composés oxychlorures de cobalt à valence mixte, des expériences de diffraction neutronique en température ont été réalisées. En effet, le neutron porte un spin qui peut donc interagir avec le spin des atomes magnétiques. L'évolution des diffractogrammes de neutron en fonction de la température sont représentées figures 5a et 5b pour $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $Ba_5Co_5ClO_{13}$ respectivement.

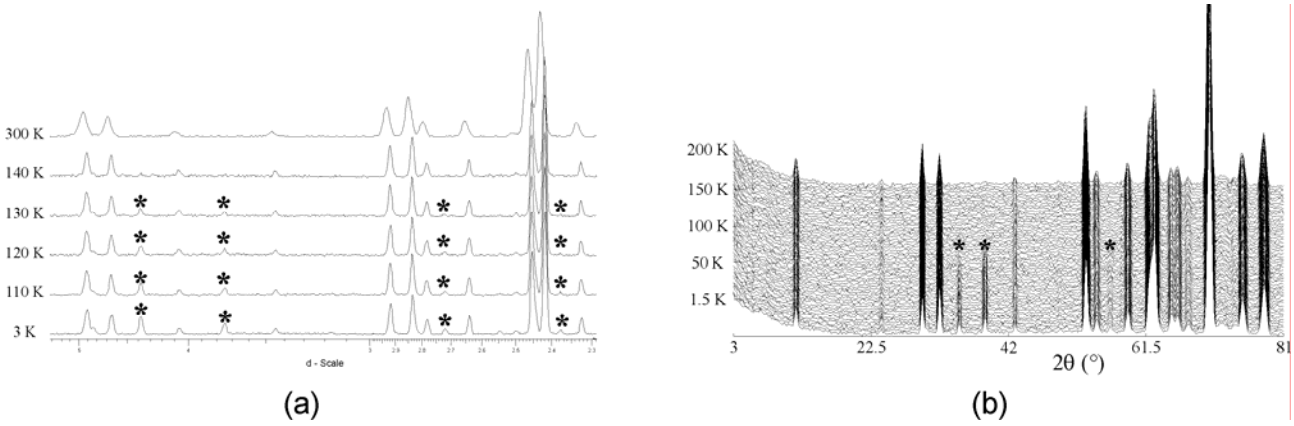

Figure 5 : Evolution du diffractogramme de neutron en fonction de la température pour (a) $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5ClO_{13}$. Les étoiles indiquent les pics magnétiques apparaissant en dessous de la température de Néel pour chaque composé.

Pour chacun des deux composés, les données de diffraction neutronique permettent de confirmer l'ordre magnétique tridimensionnel en dessous de T_N. En effet, on observe l'apparition de pics supplémentaires aux alentours de 135 K pour $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et de 110 K pour $Ba_5Co_5ClO_{13}$. Pour $Ba_6Co_6ClO_{16}$, leur indexation nécessite l'introduction d'un vecteur de propagation k=[00½]. Ainsi, la maille magnétique est doublée selon c par rapport à la maille nucléaire. En revanche, le vecteur propagation est k=[000] pour $Ba_5Co_5ClO_{13}$, la maille magnétique correspondant à la maille nucléaire. Mais il faut remarquer que pour cette dernière, deux motifs élémentaires s'empilent suivant c, ce qui indique en fait des structures magnétiques comparables pour les deux composés.

Les structures magnétiques des oxychlorures de cobalt ont été déterminées grâce au programme Fullprof [9]. Pour chaque composé, la maille magnétique a été considérée dans un système triclinique P-1, rendant ainsi chaque atome de cobalt magnétique indépendant. L'utilisation de la théorie des groupes via le

programme Sarah [11] a permis de déterminer les seuls modèles magnétiques compatibles avec le groupe d'espace nucléaire, le vecteur propagation ainsi que les sites de Wyckoff des atomes de cobalt magnétiques. Pour chaque composé, l'absence systématique de contributions magnétiques sur les satellites des raies 00l indique clairement l'orientation des spins selon la direction c. Le choix du modèle magnétique final s'est fait sur la base des facteurs d'accord.

Les résultats des affinements par la méthode de Rietveld sur les données neutroniques à basse température sont présentés figures 6a et 6b pour les composés $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $Ba_5Co_5ClO_{13}$ respectivement. La qualité des affinements réalisés et donc des structures magnétiques déterminées est indiquée par la valeur des facteurs d'accord : R_{wp} = 0,154, R_p = 0,177, R_F = 0,042, R_{Bragg} = 0,083, R_{exp} = 0,221 et R_{Mag} = 0,093 pour $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et R_{wp} = 0,087, R_p = 0,115, R_F = 0,017, R_{Bragg} = 0,023, R_{exp} = 0,028 et R_{Mag} = 0,061 pour $Ba_5Co_5ClO_{13}$.

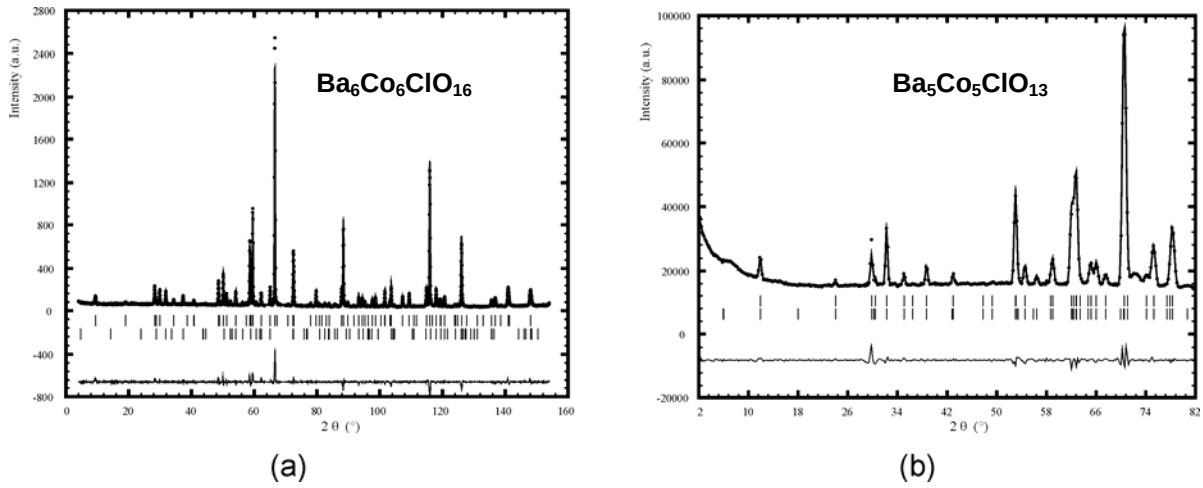

Figure 6 : Diffractogrammes de neutrons expérimentaux, théoriques et leurs différences pour les composés (a) $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5ClO_{13}$ à 3 K.

Les structures magnétiques des oxychlorures de cobalt déduites des données de neutrons à basse température sont présentées figures 7a et 7b.

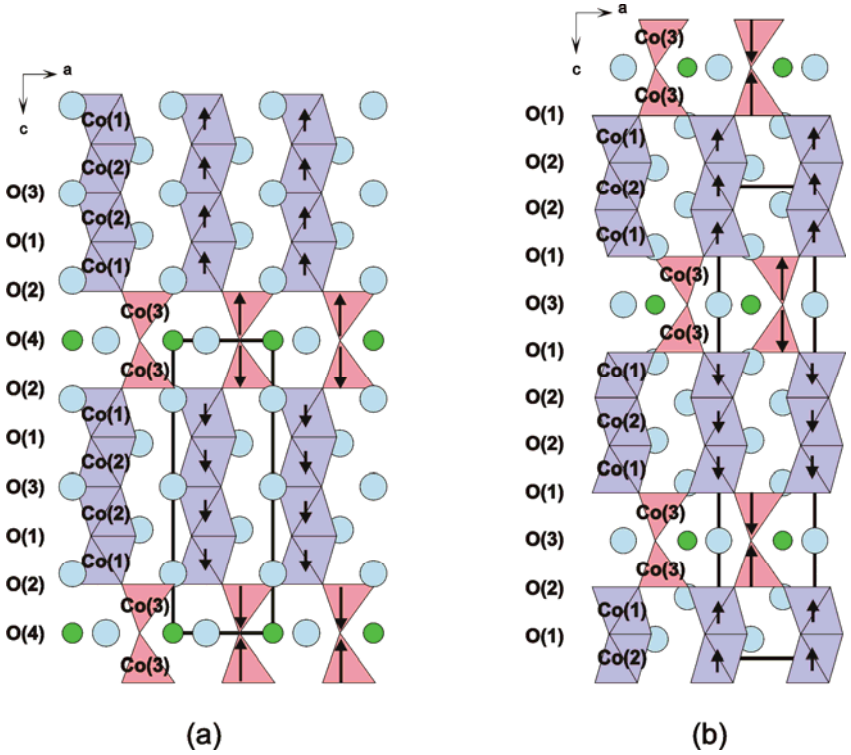

Figure 7 : Structures magnétiques déterminées par diffraction des neutrons à 3 K des composés (a) $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et (b) $Ba_5Co_5ClO_{13}$ à 3 K.

Les couplages magnétiques observés sont similaires dans chacun des deux composés avec les caractéristiques suivantes :

- Le couplage inter-dimère Co(3) est à l'origine de la transition antiferromagnétique tridimensionnelle
- De plus, les calculs DFT montrent un fort couplage ferromagnétique entre un atome de cobalt Co(1) en site octaédrique et un atome Co(3) en site tétraédrique. Cependant la diffraction de neutrons attribue un moment nul à Co(1).
- De la même manière le couplage au sein des tétramères / trimères est prédit ferromagnétique par la DFT. Ces oligomères semblent jouer le rôle de transmetteur ferromagnétique entre les dimères AF.

Les moments magnétiques de chacun des atomes de cobalt ont été affinés lors de la détermination des structures magnétiques par la méthode de Rietveld. Il en résulte clairement une forte valeur de moment magnétique pour les atomes en site tétraédrique, avec 2,8 μB pour $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et 2,6 μB pour $Ba_5Co_5ClO_{13}$. Les valeurs des moments des atomes de cobalt en site octaédrique n'ont pas pu être clairement identifiées, mais sont nulles à la résolution expérimentale prés. En effet, pour des valeurs des moments magnétiques des sites Co(1) et Co(2) comprises entre 0 et 0,6 μB, aucune modification significative des facteurs d'accord n'est observée. Nous avons ainsi arbitrairement fixé la valeur du moment magnétique des sites octaédriques à 0 pour les derniers cycles d'affinement. Notons que les structures magnétiques et les valeurs des moments ont été confirmées par des calculs ab initio de type DFT.

En partant des modèles de distribution électronique discutés plus haut, plusieurs hypothèses sont envisageables :

Hypothèse 1 : on doit considérer une transition HS → BS des Co^{III} octaédriques à T_N, le phénomène de transition de spin étant fréquemment observé dans les systèmes à base de cobalt [12,13]. Dans ce cas, les valeurs affinées de moment magnétique de 2,8 μB pour Co(3) dans $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et 2,6 μB pour $Ba_5Co_5ClO_{13}$ correspondent bien à la valeur théorique prévue pour une configuration IS (spin-only).

Hypothèse 2 : les moments nuls observés pour Co(1) et Co(2) sont en bon accord avec le caractère BS du Co^{III}. Par contre par rapport à la forte contribution du couplage spin-orbite déduite de la susceptibilité, on doit supposer en dessous de T_N une diminution importante du moment local des Co^{IV} qui peut-être due à une covalence Co-O importante, et à une diminution importante du couplage LS aux basses températures (couramment observé).

4. Conclusions et perspectives

Ce travail présente les structures magnétiques de deux oxychlorures de baryum cobalt à valence mixte aux structures nucléaires similaires, l'originalité de ces structures provenant essentiellement de la présence de sites octaédriques et tétraédriques avec du cobalt aux degrés d'oxydation III et IV. La transition paramagnétique antiferromagnétique observée lors des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température s'explique par la mise en ordre antiferromagnétique des atomes de cobalt tétraédriques dans les deux structures. Pour rappel, les sites tétraédriques accueillant les atomes de cobalt IV trouvent leur origine dans l'insertion d'une couche mixte halogène / oxygène BaOCl au milieu des couches de type BaO_3, d'où le rôle particulièrement important de la couche halogénée.

Pour mieux comprendre le rôle de la couche mixte halogène / oxygène, nous avons tenté de modifier ce type de couches, en substituant les atomes de chlore par des atomes de brome. Ainsi nous avons réussi à synthétiser deux nouveaux oxyhalogénures de cobalt à valence mixte : $Ba_7Co_6BrO_{17}$ qui cristallise dans une maille hexagonale de paramètres a=5,6611(1) Å et c=33,3672(8) Å avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$ et $Ba_6Co_5BrO_{14}$ de paramètres a= 5,6578(1) Å et c= 43,1664(7) Å et groupe d'espace R-3m. La comparaison des structures nucléaires de $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $Ba_7Co_6BrO_{17}$ est présentée figure 8a, celle de $Ba_5Co_5ClO_{13}$ et $Ba_6Co_5BrO_{14}$ figure 8b.

De fortes similitudes existent entre les structures chlorées et leurs homologues bromés. En effet, on retrouve la présence d'unités octaédriques tétramères Co_4O_{15} dans $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $Ba_7Co_6BrO_{17}$ et d'unités trimériques Co_3O_{12} dans $Ba_5Co_5ClO_{13}$ et $Ba_6Co_5BrO_{14}$. La principale différence entre oxychlorures et oxybromures réside dans la déconnexion des tétraèdres CoO_4 due à l'insertion d'une couche supplémentaire à base de brome. Le comportement antiferromagnétique des oxychlorures étant gouverné par la forte interaction entre deux tétraèdres, on peut penser que le magnétisme des composés bromés sera fortement modifié par la déconnexion des unités tétraédriques. Des mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température sont actuellement en cours sur $Ba_7Co_6BrO_{17}$.

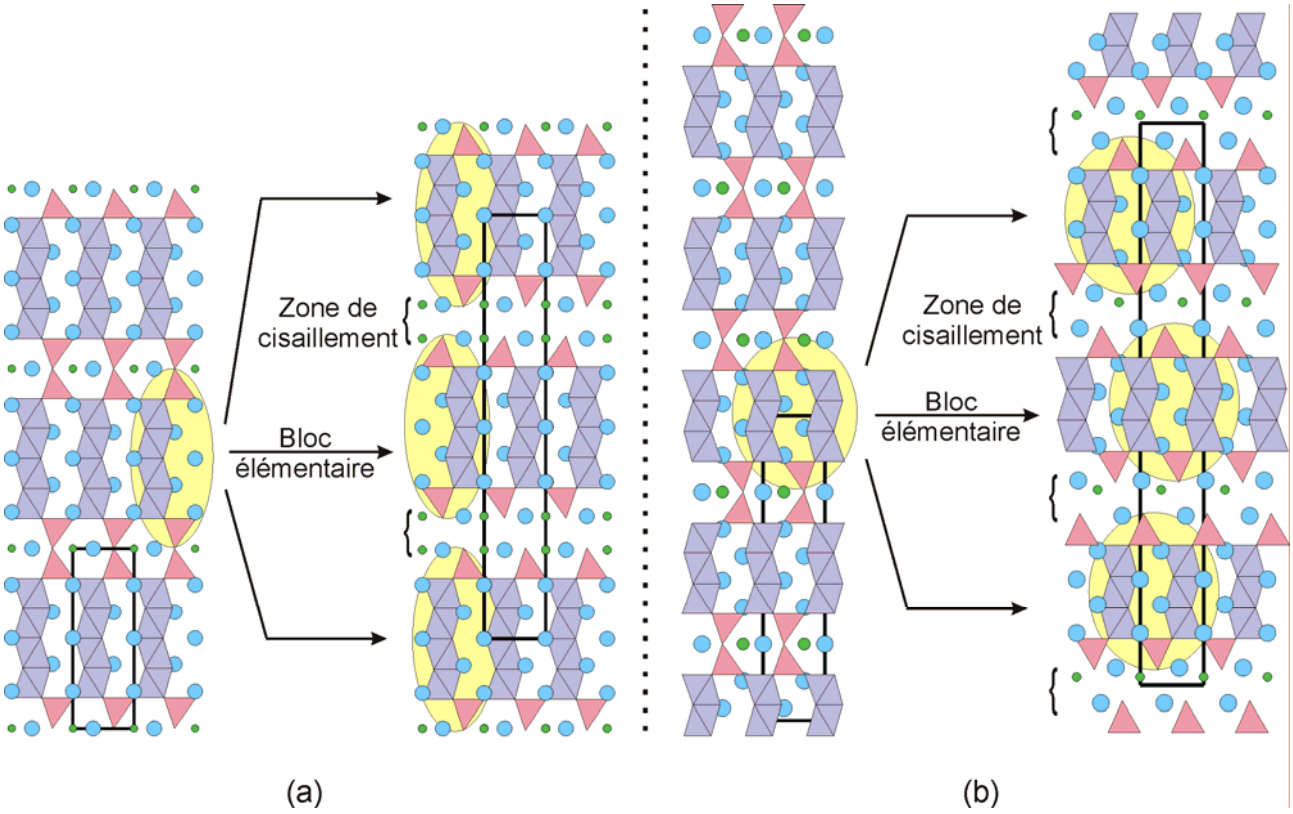

Figure 8 : Comparaison des structures nucléaires de (a) $Ba_6Co_6ClO_{16}$ et $Ba_7Co_6BrO_{17}$ et (b) $Ba_5Co_5ClO_{13}$ et $Ba_6Co_5BrO_{14}$

Remerciements :

Les auteurs tiennent à remercier Francis Abraham (UCCS, Lille) pour avoir initié le sujet. Alexandre Legris (LMPGM, Lille), Alain Pautrat et Sylvie Hébert (CRISMAT, Caen) ont permis, par de nombreuses discussions, de comprendre un peu mieux ces phénomènes captivants. Olivier Isnard et Emmanuelle Suard (ILL, Grenoble) sont également remerciés pour les données de diffraction neutronique, ainsi que tous ceux qui ont collaboré de près ou de loin à la caractérisation de ces matériaux.

Références :

[1] - I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Phys. Rev. B. 56 (1997) 12685
[2] - K. Kurosaki, H. Muta, M. Uno, S. Yamanaka, J. Alloys and Compounds 315 (2001) 234
[3] - H.D. Megaw - Nature 155 (1945) 484-485
[4] - H. Taguchi et al. – Acta Crystallographica 33 (1977) 1298-1299
[5] - N. Tancret, P. Roussel and F. Abraham, Journal of Solid State Chemistry 178 (2005) 3066-3073
[6] - A.J. Jacobson and J.L. Hutchison, Journal of Solid State Chemistry 35 (1980) 334-340
[7] - K. Yamaura, D.P. Young, T. Siegrist, C. Besnard, C. Svensson, Y. Liu and R.J. Cava, Journal of Solid State Chemistry 158 (2001) 175-179
[8] - M. Parras, A. Varela, H. Seehofer and J. M. Gonzales-Calbet, Journal of Solid State Chemistry 120 (1995) 327-331
[9] - J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192 (1993) 55
[10] - C. Caglioti, A. Paoletti & E. P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods, 3, 223 (1958)
[11] - A.S. Wills, Physica B 276-278 (2000) 680
[12] – P.G. Radaelli and S.W. Cheong, Physical Review B 66 (2002) 094408
[13] – F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert and I. Mirebeau, Physical Review B 66 (2002) 184421