



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Comptes Rendus Chimie

www.sciencedirect.com



Mémoire/Full paper

Étude par spectrométrie Mössbauer de la polarisation de spin et de l'environnement local des cations d'étain introduits comme dopants dans le volume et à la surface des cristallites de $GdCrO_3$

Mössbauer spectroscopy investigation of the spin polarization and the local surroundings of tin dopant cations in the bulk and on the surface of $GdCrO_3$ microcrystals

Mikhail I. Afanasov^a, Alain Wattiaux^b, Evgueny Mezhev^a, Christine Labrugère^b, Pavel B. Fabritchnyi^{a,*}, Claude Delmas^b

^a Faculté de chimie, université de Moscou M.V. Lomonosov, 119899 Moscou V-234, Russie

^b CNRS, université de Bordeaux, institut de chimie de la matière condensée de Bordeaux, 87, avenue du Dr.-A.-Schweitzer, 33608 Pessac cedex, France

INFO ARTICLE

Historique de l'article :

Reçu le 8 février 2011

Accepté après révision le 14 mai 2012

Disponible sur internet le 18 juin 2012

Mots clés :

Pérovskites distordues

Cations dopants d'étain

Substitutions hétérovalentes

Environnements locaux

Spectrométrie Mössbauer du ^{119}Sn

R É S U M É

Le recuit à l'air d'un précurseur constitué d'hydroxydes de gadolinium et de chrome coprécipités, contenant, en proportion égale, les ions dopants sondes Mössbauer $^{119}\text{Sn}^{4+}$ et les ions co-dopants Ca^{2+} , conduit à la localisation des ions Sn^{4+} dans le site de Cr^{3+} à environnement magnétiquement actif non altéré au cœur des cristallites formées de $GdCrO_3$. Ces ions Sn^{4+} sont caractérisés par un champ hyperfin $H_{78\text{K}} = 64$ kOe. Cette valeur, intermédiaire entre celles observées dans LaCrO_3 et LuCrO_3 , traduit l'effet prépondérant sur la polarisation de spin de Sn^{4+} du recouvrement π des orbitales t_{2g}^2 de Cr^{3+} avec les orbitales $2p$ de O^{2-} . En absence d'ions co-dopants Ca^{2+} , la compensation de la charge excessive des ions Sn^{4+} dans la structure de $GdCrO_3$ se fait par la formation des lacunes de Cr^{3+} et, dans une moindre mesure, de celles de Gd^{3+} . Ces lacunes semblent être localisées à proximité d'un tiers des ions dopants Sn^{4+} . Lorsque le précurseur constitué d'hydroxydes de gadolinium et de chrome coprécipités, ne contenant que les ions dopants Sn^{4+} , est recuit sous H_2 , ces ions passent à l'état divalent et occupent les sites à la surface des cristallites. À température ambiante, le contact de ces ions Sn^{2+} avec l'air provoque alors leur oxydation rapide. Il a été montré qu'à peu près un tiers des ions Sn^{4+} formés ne subissent aucune polarisation de spin ($H_{78\text{K}} = 0$ kOe) tandis que deux tiers de ces ions révèlent une polarisation de spin considérablement affaiblie par rapport à celle observée dans le volume de cristallites. Ainsi, les ions Sn^{4+} non polarisés pourraient occuper les sites superficiels de Gd^{3+} alors que les ions Sn^{4+} pour lesquels la polarisation de spin est diminuée occuperaient les sites superficiels de chrome autour desquels le nombre de voisins magnétiquement actifs Cr^{3+} serait plus faible.

© 2012 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : pf@radio.chem.msu.ru (P.B. Fabritchnyi).

A B S T R A C T

Keywords:

Distorted perovskites
Tin dopant cations
Heterovalent substitutions
Local surroundings
¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy

Annealing in air of a precursor consisting of coprecipitated gadolinium and chromium hydroxides, containing, in equal proportion, ¹¹⁹Sn⁴⁺ Mössbauer dopant cations and Ca²⁺ co-dopant cations, leads to the location of Sn⁴⁺ ions, in the bulk of the formed GdCrO₃ crystallites, on the Cr³⁺ site with the unaltered magnetically active surrounding. These Sn⁴⁺ ions are characterized by hyperfine field $H_{78\text{K}}$ equal to 64 kOe. This value, intermediate between those observed in LaCrO₃ and LuCrO₃, shows that the spin polarization of Sn⁴⁺ originates mainly from a π -type overlap of Cr³⁺ t_{2g}^3 -orbitals with O²⁻ 2p-orbitals. In the absence of Ca²⁺ co-dopant cations, the compensation of the excess charge of Sn⁴⁺ in the structure of GdCrO₃ involves the formation of Cr³⁺ vacancies and, to a lesser extent, of Gd³⁺ vacancies. The vacancies of both types appear to be located in the vicinity of one-third of the Sn⁴⁺ dopant ions. In hydrogen atmosphere, annealing the precursor, containing only Sn⁴⁺ dopant ions, leads to reduction of Sn⁴⁺ ions to the divalent state with concomitant location of the dopant on surface sites of crystallites. Upon contact with ambient air, these Sn²⁺ ions are rapidly oxidized. Approximately one-third of the formed Sn⁴⁺ exhibit no spin polarization ($H_{78\text{K}} = 0$ kOe) while two-thirds of them reveal considerable weakening in spin polarization as compared to that in the bulk of crystallites. The non-polarized Sn⁴⁺ ions are assigned to Gd surface sites and the weakly polarized Sn⁴⁺ ions to Cr surface sites with a reduced number of magnetically active Cr³⁺ neighboring cations.

© 2012 Académie des sciences. Published by Elsevier Masson SAS. All rights reserved.

1. Introduction

Les chromites antiferromagnétiques RCrO₃ (R = terre rare) de structure pérovskite distordue permettent d'étudier l'influence du rayon ionique du cation R³⁺ et de la valeur moyenne de l'angle θ des liaisons de superéchange Cr³⁺-O²⁻-Cr³⁺, dépendant de la taille de R³⁺, sur les propriétés magnétiques de ces composés [1]. Ainsi, cette famille de composés constitue un système idéal qui devrait permettre de mieux appréhender le mécanisme de transfert de la densité de spin responsable de la polarisation de spin du cortège électronique d'un dopant diamagnétique Sn⁴⁺ par ses voisins magnétiquement actifs Cr³⁺ (configuration électronique $t_{2g}^3 e_g^0$). À cet effet, deux chromites de terre rare ont été étudiés [2], le premier contenant du lutécium, Lu³⁺, pour lequel le rayon ionique est le plus petit ($r = 0,848$ Å) et le second contenant du lanthane, La³⁺, pour lequel le rayon ionique est le plus grand ($r = 1,061$ Å) [3]. Ainsi, la comparaison des valeurs du champ magnétique H à saturation déterminées aux noyaux de Sn⁴⁺ dans ces deux chromites de terre rare dopés à l'étain, a montré que la polarisation de spin de ces ions dans le composé LuCrO₃ ($H = 86$ kOe [2] ; $\theta = 141,8^\circ$ [4]) s'est avérée nettement plus forte que dans le composé LaCrO₃ (34 kOe [2] ; $\theta = 155,4^\circ$ [4]). En revanche, cette variation de la valeur de H est inversée dans le cas des orthoferrites isostructuraux RFeO₃ [5]. À partir de ces résultats antérieurs, il a été suggéré [2] que dans le cas des chromites de terre rare, la polarisation de spin des ions Sn⁴⁺ est essentiellement due au recouvrement π des orbitales t_{2g}^3 des cations Cr³⁺ avec les orbitales 2p des anions O²⁻. Ce recouvrement augmente avec la diminution du rayon de R³⁺ (en revanche, dans le cas des orthoferrites, c'est le recouvrement σ des orbitales e_g^2 des cations Fe³⁺ avec les orbitales 2p_z des anions O²⁻ qui est responsable de la polarisation de spin des ions Sn⁴⁺ qui augmente avec la taille du cation R [5]). Bien que ces résultats aient été

confortés lors de l'étude du chromite isostructural YCrO₃ ($r_{Lu^{3+}} < r_{Y^{3+}} < r_{La^{3+}}$) [2,6], il nous a semblé intéressant d'étendre ces résultats à d'autres cations R³⁺. Ainsi dans ce travail, seront présentés les résultats obtenus pour le composé GdCrO₃ ($r_{Gd^{3+}} = 0,938$ Å [3], $\theta = 147,7^\circ$ [4]) dopé par Sn⁴⁺. La polarisation de spin des ions ¹¹⁹Sn⁴⁺ présents au cœur de la structure sera discutée.

De plus, une étude récente relative au composé LuCrO₃ dopé à l'étain a montré [7] que ce chromite pouvait servir de support permettant de stabiliser, par recuit thermique sous hydrogène, les cations sondes Mössbauer ¹¹⁹Sn²⁺ dans des sites à la surface des cristallites. La synthèse d'autres membres de la famille RCrO₃ comportant des sites d'étain superficiels pourrait montrer tout l'intérêt de sondes Mössbauer au sein de ce type de composés pour la compréhension et la description des mécanismes de catalyse tels que par exemple la réaction d'oxydation de CO par O₂ en présence de certains chromites des terres rares [8]. Ainsi, nous nous proposons, dans ce travail, de suivre l'évolution des interactions hyperfines des ions d'étain localisés à la surface des cristallites de GdCrO₃ après un recuit sous hydrogène.

2. Protocole expérimental

2.1. Synthèse

Tous les réactifs utilisés dans ce travail sont de qualité chimiquement pure.

Afin de synthétiser les divers composés, il a été nécessaire au préalable de préparer diverses solutions. Ainsi, une solution de Cr(CH₃COO)₃ de concentration en chrome de 0,22 mmol/mL a été obtenue par dissolution du sel anhydre dans de l'eau distillée. Une solution de Gd(NO₃)₃ de concentration en gadolinium de 0,40 mmol/mL a été également préparée par dissolution du gadolinium métallique dans une solution d'acide nitrique

à 20 %. Une solution de $^{119}\text{SnCl}_4$ de concentration en étain de 0,008 mmol/mL a été obtenue par dissolution de l'étain métallique, enrichi à 92 % en isotope ^{119}Sn , dans une solution chaude d'acide chlorhydrique à 20 % additionnée de quelques gouttes d'acide nitrique à 20 % cela afin d'oxyder les ions Sn^{2+} , initialement formés lors de la mise en solution, en ions Sn^{4+} . Et enfin, il a été préparé une solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ de concentration en calcium de 0,010 mmol/mL par simple dissolution du CaCO_3 anhydre dans une solution d'acide nitrique à 5 %.

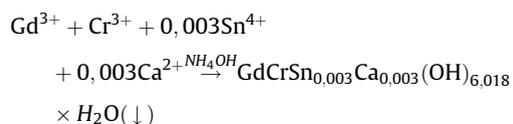
À partir de ces diverses solutions, deux précurseurs ont été préparés pour l'obtention des divers échantillons de GdCrO_3 .

Le précurseur **1** a été obtenu à partir d'une solution contenant : 30 mL de la solution de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; 16,5 mL de la solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$; 2,5 mL de la solution de $^{119}\text{SnCl}_4$ et enfin 2 mL de la solution de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Ainsi, le rapport molaire entre les divers cations est égal à $[\text{Cr}]:[\text{Gd}]:[\text{Sn}]:[\text{Ca}] = 1:1:0,003:0,003$.

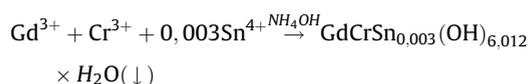
Le précurseur **2** a été obtenu à partir d'une solution contenant : 30 mL de la solution de $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$; 16,5 mL de la solution de $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ et enfin 2,5 mL de la solution de $^{119}\text{SnCl}_4$. Dans ces conditions, le rapport molaire entre les divers cations est égal à $[\text{Cr}]:[\text{Gd}]:[\text{Sn}] = 1:1:0,003$.

À partir de ces deux solutions mixtes, les deux précurseurs ont été obtenus par coprécipitation des hydroxydes correspondants par addition d'ammoniaque à 10 % à chaud jusqu'à une valeur de $\text{pH} \sim 8$, suivant les schémas.

Pour le précurseur **1** :



Et pour le précurseur **2** :



Les précipités ainsi obtenus ont été filtrés, lavés avec de l'eau distillée et séchés à l'air à 120 °C. Le passage quantitatif des cations alcalino-terreux (Ca^{2+}) de la solution dans le précurseur **1** a été mis en évidence par comparaison de l'activité du traceur radioactif isomorphe ^{90}Sr (^{90}Y) dans la phase liquide avant et après précipitation. De plus, l'absence du dopant étain dans les solutions mères après précipitation a été mise en évidence, pour les deux précurseurs **1** et **2**, par l'absence d'absorption résonnante Mössbauer dans les résidus secs des solutions mères évaporées et calcinées.

Les produits de type **I** et de type **II** ont été respectivement obtenus après un recuit de dix heures à l'air à 900 °C des précurseurs **1** et **2**. Ainsi, le précurseur **1** a conduit au produit du type **I** ayant pour formule $\text{GdCrSn}_{0,003}\text{Ca}_{0,003}\text{O}_{3,009}$ et le précurseur **2** à un produit du type **II** ayant pour formule $\text{GdCrSn}_{0,003}\text{O}_{3,006}$ pour lesquels les atomes d'étain sont localisés au cœur des cristallites correspondants [6,7].

L'échantillon **III**, contenant les ions d'étain à la surface des cristallites, a été obtenu par recuit du précurseur **2** sous hydrogène (10 h à 900 °C) [6,7].

2.2. Techniques de caractérisation

L'identification des phases a été réalisée à température ambiante par diffraction des rayons X (DRX) au moyen d'un diffractomètre pour poudre ARL X'TRA Thermo Scientific, muni d'un détecteur CCD refroidi par effet Peltier, en géométrie Bragg-Bretano, utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Le domaine angulaire de 10 à 80° en 2 θ a été balayé à l'aide d'un pas de 0,02° avec un temps de comptage de trois secondes par pas. L'analyse radiocristallographique a montré que chacun des produits synthétisés **I**, **II** et **III** était monophasé et correspondait au composé GdCrO_3 et cela quelles que soient les conditions expérimentales de préparation. À titre d'exemple, il a été reporté sur la Fig. 1 le diffractogramme de RX de l'échantillon **I**.

Les mesures par spectrométrie de photoélectron à rayonnement X (XPS) ont été effectuées sur un spectromètre ESCALAB 220i-XL fourni par Scientific VG. La source de rayons X non monochromatique à anode d'aluminium ($\text{Al } K\alpha \text{ } h\nu = 1486,6 \text{ eV}$) a été utilisée. Les échantillons polycristallins à analyser ont été pressés sur des supports d'indium. Les concentrations atomiques ont été déterminées à partir d'intensités intégrales des pics de $\text{Sn}3d5$ ($E_b = 486,6 \text{ eV}$), $\text{Cr}2p3$ ($E_b = 576,2 \text{ eV}$) et $\text{Gd}3d5$ ($E_b = 1184,4 \text{ eV}$). Les spectres à haute résolution ont été analysés quantitativement à l'aide du logiciel AVANTAGE fourni par ThermoFisher Scientific, le pic de $\text{Sn}3d5$ vers 486,6 eV ayant servi de référence pour recalibrer chaque spectre en énergie.

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés sur un spectromètre Ms-1104Em (IP Rostov-sur-le Don) fonctionnant en mode d'accélération constante avec une source de rayonnement gamma $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ à température

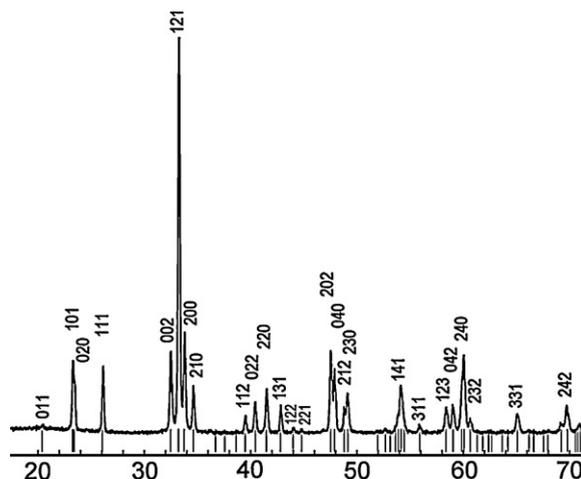


Fig. 1. Diagramme RDX de l'échantillon **I** de formule $\text{GdCrSn}_{0,003}\text{Ca}_{0,003}\text{O}_{3,009}$ mettant en évidence la présence d'une phase cristalline unique, celle de GdCrO_3 orthorhombique (groupe d'espace $Pbnm$ [9]).

ambiante. Ils ont été ensuite traités par ordinateur à l'aide d'un logiciel conventionnel. Les valeurs du déplacement isomérique sont données par rapport à un absorbeur de référence BaSnO_3 à 295 K. Lors des mesures in situ sous H_2 l'échantillon se trouvait dans une cellule de quartz à parois minces. Pendant l'enregistrement des spectres à 100 K la cellule était alors placée dans l'orifice d'une barre en cuivre massif plongée dans un vase de Dewar rempli d'azote liquide.

3. Résultats et discussion

3.1. Spectres des échantillons contenant les ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ au cœur des cristallites (échantillons I et II)

Au sein du premier échantillon étudié (I), la compensation de la charge des ions Sn^{4+} est assurée par la présence d'ions Ca^{2+} tel que cela a déjà été décrit dans les composés LaCrO_3 et LuCrO_3 dopés à l'étain obtenus en utilisant une méthode de préparation conventionnelle [2]. Ainsi, ce mécanisme de compensation de la charge des ions Sn^{4+} doit avoir lieu dans le volume et semble pouvoir être généralisé à tous les chromites de terres rares RCrO_3 .

Le spectre de l'échantillon I (Fig. 2a) enregistré dans le domaine paramagnétique à 295 K ne révèle qu'un seul singulet légèrement élargi. La valeur de son déplacement isomérique ($\delta = 0,06 \text{ mm s}^{-1}$) met en évidence la présence

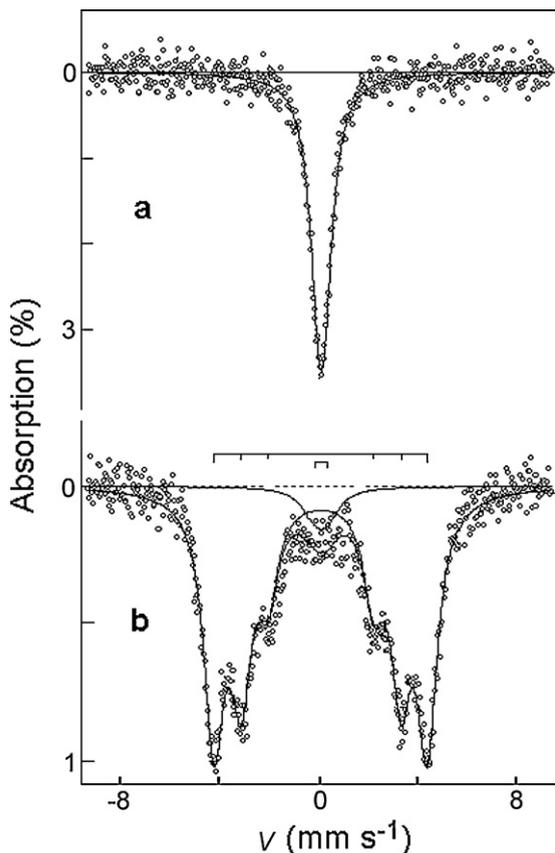


Fig. 2. Spectres Mössbauer de l'échantillon I à 295 K (a) et 78 K (b).

du dopant étain à l'état tétravalent. La valeur expérimentale de la largeur totale à mi-hauteur du pic d'absorption ($\Gamma = 0,95 \text{ mm s}^{-1}$), légèrement supérieure à celle obtenue avec l'échantillon de référence BaSnO_3 ($\Gamma = 0,84 \text{ mm s}^{-1}$), est la signature de très faibles interactions quadripolaires dues à la distorsion orthorhombique de la structure de GdCrO_3 [9]. À 78 K, le spectre (Fig. 2b) met en évidence la présence d'une composante magnétique décrite par un sextuplet intense et d'un singulet résiduaire, signature d'une composante non magnétique très minoritaire. La valeur du champ hyperfin associé au sextuplet est égale à $H = 64 \text{ kOe}$. Son apparition à une température en deçà de la température de Néel de GdCrO_3 ($T_N = 170 \text{ K}$ [10]) met en évidence que la polarisation de spin des ions Sn^{4+} est due à leurs voisins magnétiques Cr^{3+} . En admettant que la variation thermique de H est définie par la fonction de Brillouin B_S , représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée $\sigma = B_S \left(\frac{3S}{S+1} \frac{\sigma}{T} \right)$ pour le spin $S = \frac{3}{2}$ (les valeurs numériques de B_S ont été tabulées dans [11]), la valeur de $H = 64 \text{ kOe}$, déterminée à 78 K ($\tau = \frac{T}{T_N} = 0,46$), correspond à $0,914 H_{T=0 \text{ K}}$ et conduit à une valeur du champ à saturation $H_{T=0 \text{ K}}$ de 70 kOe .

Pour interpréter les valeurs de H aux noyaux de Sn^{4+} au sein des ferrites RFeO_3 [5] et des chromites RCrO_3 [2], les auteurs [2,12] ont considéré les paramètres de covalence A_σ^2 et A_π^2 définissant la fraction de la densité de spin dans les orbitales $2p$ des ions O^{2-} . Il s'agit des voisins les plus proches des ions Sn^{4+} dans les chaînes $\text{Sn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ (ou Cr^{3+}) caractérisées par un angle moyen de couplage d'échange θ . L'apparition de cette densité de spin, « ressentie » par les ions Sn^{4+} , est due au transfert des électrons $2p$ des ions O^{2-} vers les orbitales $3d$ partiellement occupées des cations Fe^{3+} ou Cr^{3+} . Or la contribution des électrons $2p$ est proportionnelle à $\cos^2 \theta$ pour les liaisons σ et à $\sin^2 \theta$ pour les liaisons π . Quant à la contribution des électrons $2s$, considérés individuellement, elle ne dépend pas de l'angle θ . Toutefois, dans le cas des liaisons σ , il devient nécessaire de tenir compte des termes croisés sp dont la contribution à la valeur de H est proportionnelle à $\cos \theta$ [12]. Ainsi, nous pouvons écrire :

$$H = \alpha + \beta \cos \theta + \gamma \cos^2 \theta$$

Pour les orthoferrites, comportant les ions Fe^{3+} engagés dans les liaisons σ grâce à leurs orbitales e_g à demi-remplies, cette relation permet de reproduire correctement la variation des valeurs expérimentales de H en fonction de θ avec $\alpha = +949 \text{ kOe}$, $\beta = +2487 \text{ kOe}$ et $\gamma = +1889 \text{ kOe}$ [5]. Quant aux chromites, comportant les ions Cr^{3+} à orbitales e_g vides, ce sont les liaisons π formées par les orbitales t_{2g}^3 à demi-remplies, qui doivent jouer un rôle prépondérant dans la polarisation de spin des ions Sn^{4+} . Or, si la contribution du terme $\beta \cos \theta$ est, en fait, négligeablement petite, la variation de H pour ces composés devient linéaire avec $\alpha = +240 \text{ kOe}$ et $\gamma = -254 \text{ kOe}$ [5]. Comme le montre la Fig. 3, la valeur du champ à saturation $H_{T=0 \text{ K}} = 70 \text{ kOe}$ pour les ions Sn^{4+} dans GdCrO_3 est en effet intermédiaire entre celles relatives à LaCrO_3 et LuCrO_3 . Ce nouveau résultat confirme donc l'existence au sein de cette famille de composés d'une relation linéaire entre la polarisation de spin des ions Sn^{4+} dans les sites de Cr^{3+} et la valeur de $\cos^2 \theta$.

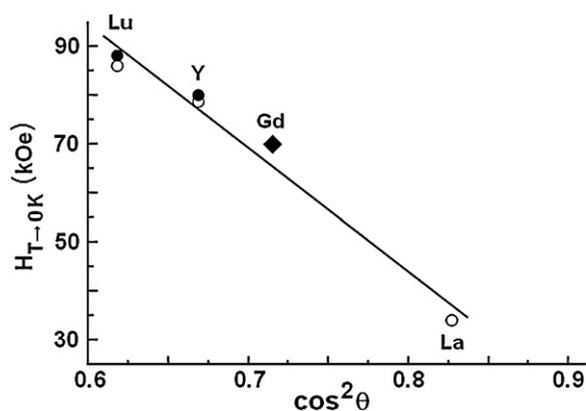


Fig. 3. Variation linéaire $H_{T=0K} = \alpha + y \cos^2 \theta$ pour les ions Sn^{4+} au sein de quelques chromites RCrO_3 [5]. \circ [2], \bullet [6] et [7], \blacklozenge le présent travail.

Dans le domaine magnétiquement ordonné de GdCrO_3 les spins des cations Cr^{3+} sont connus pour présenter un arrangement antiferromagnétique de type G « canté » [13]. Quant aux cations Gd^{3+} ($4f^7$), ils restent à l'état paramagnétique jusqu'aux très basses températures (inférieures à 4,2 K [13]). Par conséquent ils ne peuvent en aucun cas contribuer à 78 K à la polarisation de spin du cortège électronique du dopant diamagnétique. Ainsi, un cation $^{119}\text{Sn}^{4+}$, caractérisé par la valeur de $H_{T=0K} = 70$ kOe, dans le site du chrome dont l'environnement cationique n'est pas altéré, possède six voisins magnétiquement actifs Cr^{3+} avec les spins parallèles (cf. Fig. 7).

Ainsi, nous pouvons en déduire que la contribution partielle h de chaque Cr^{3+} au champ hyperfin H à saturation est de l'ordre de 12 kOe. Quant à la présence d'une composante secondaire non magnétique minoritaire (Tableau 1), elle semble traduire l'existence dans cet

échantillon d'un petit nombre de clusters de dioxyde d'étain (caractérisés à 295 K, par $\delta = 0,0 \text{ mm s}^{-1}$ et $\Delta E_Q = 0,60 \text{ mm s}^{-1}$ [14]).

La comparaison de l'étude Mössbauer de l'échantillon II contenant les cations Sn^{4+} dans le cœur des cristallites, avec celle de l'échantillon I, a permis de fournir des informations complémentaires sur le mécanisme de compensation de la charge de ces ions dopants dans GdCrO_3 en l'absence de Ca^{2+} . La particularité essentielle du spectre de ^{119}Sn à 78 K (Fig. 4) consiste dans le fait qu'il présente, outre une composante minoritaire non magnétique, une superposition de plusieurs composantes magnétiques (Tableau 1) décrites ci-après :

- une composante principale ($A = 64\%$) caractérisée par un sextuplet pour lequel la valeur de H est égale à $H = 64$ kOe. Cette composante a déjà été observée dans le spectre de l'échantillon I et peut être décrite ainsi comme la signature des ions Sn^{4+} dans le site de substitution de Cr^{3+} comportant le nombre complet de voisins magnétiques ($n = 6$) ;
- deux sextuplets secondaires à $H = 36$ et 16 kOe. Leur apparition montre qu'en l'absence de Ca^{2+} , la compensation de la charge des ions Sn^{4+} au sein du réseau ne peut s'effectuer que par la formation de lacunes de chrome ($V_{\text{Cr}^{3+}}$) conduisant à la formation de paires $[\text{Sn}^{4+} - V_{\text{Cr}^{3+}}]$. Le fait que les deux valeurs de H se sont avérées nettement inférieures à 64 kOe signifie que ces deux sextuplets secondaires sont associés aux ions Sn^{4+} comportant un nombre de voisins Cr^{3+} inférieur à 5 ($n = 5$ correspond à la présence d'une paire isolée). Ces deux sextuplets témoignent ainsi de la formation d'un nombre plus important d'amas de défauts ponctuels dans l'échantillon II exempt d'ions compensateurs Ca^{2+} . Il est à noter qu'une même conclusion a déjà été faite à

Tableau 1

Paramètres Mössbauer des sondes ^{119}Sn localisées dans le volume (échantillons I et II) et à la surface (échantillon III) de cristallites de GdCrO_3 .

T (K)	δ (mm s^{-1})	ΔE_Q (mm s^{-1})	Γ (mm s^{-1})	H (kOe)	A (%)
Échantillon I					
295	$0,06 \pm 0,03$		$0,95 \pm 0,05$		100
78	$0,11 \pm 0,05$		$1,0 \pm 0,1$	64 ± 3	94 ± 5
	$0,11 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$		6 ± 5
Échantillon II					
78	$0,11 \pm 0,05$		1,0 fixé	103 ± 5	9 ± 5
	$0,12 \pm 0,05$		1,0 fixé	64 ± 3	64 ± 5
	$0,12 \pm 0,05$		1,0 fixé	36 ± 5	12 ± 5
	$0,12 \pm 0,05$		1,0 fixé	16 ± 5	10 ± 5
	$0,13 \pm 0,05$	$0,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$		5 ± 5
Échantillon III					
In situ sous H_2					
295	$2,70 \pm 0,04$	$2,14 \pm 0,06$	$1,1 \pm 0,1$		94 ± 5
	$0,03 \pm 0,04$		$1,1 \pm 0,1$		6 ± 5
100 ^a	$2,72 \pm 0,04$	$2,12 \pm 0,06$	$1,1 \pm 0,1$		98 ± 5
	$0,05 \pm 0,04$		1,1 fixé		≤ 2
Après contact avec l'air					
295	$2,76 \pm 0,08$	$2,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$		14 ± 5
	$0,06 \pm 0,04$	$0,56 \pm 0,08$	$1,1 \pm 0,1$		86 ± 5
	$2,8 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$		19 ± 5
	$0,1 \pm 0,1$		1,0 fixé	42 ± 8	21 ± 5
78	$0,1 \pm 0,1$		1,0 fixé	17 ± 8	34 ± 5
	$0,1 \pm 0,1$	$0,5 \pm 0,1$	$1,2 \pm 0,1$		26 ± 5

^aLors de l'enregistrement de ce spectre la température de la source était égale à celle de l'absorbant.

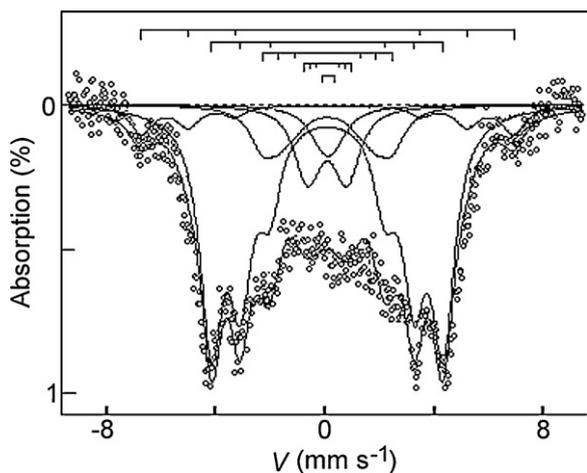


Fig. 4. Spectre Mössbauer de l'échantillon II à 78 K.

partir de l'analyse des spectres de $^{119}\text{Sn}^{4+}$ présent au sein du réseau des composés CoO [15], NiO [16] et MnO [17] ;

- un sextuplet caractérisé par une valeur de H de 103 kOe très supérieure à celle déterminée pour la composante majoritaire (64 kOe). L'origine de cette composante spectrale, assez inattendue à première vue, peut s'expliquer par la compensation de la charge des ions Sn^{4+} dans cet échantillon qui implique nécessairement alors la formation des lacunes à la fois sur le site du chrome [$V_{\text{Cr}^{3+}}$] et sur celui du gadolinium [$V_{\text{Gd}^{3+}}$]. Ainsi, la présence d'une lacune $V_{\text{Gd}^{3+}}$ à proximité d'un ion Sn^{4+} tend à diminuer l'angle de trois liaisons Sn-O-Cr les plus proches et à augmenter, par conséquent, la valeur de H transféré relatif au site du cation Sn^{4+} concerné [2,7]. La valeur expérimentale $H = 103$ kOe correspond donc à la valeur moyenne de θ proche de 140° , inférieure de 8° environ à la valeur obtenue pour le site du chrome (ou Sn) exempt de lacunes. Il est à noter que la présence d'une telle composante à $H > 100$ kOe a été récemment mise en évidence dans les spectres Mössbauer, obtenus à 4,2 K, des ions $^{119}\text{Sn}^{4+}$ au sein du composé YCrO_3 [6] ;
- et enfin, une composante non magnétique dont la présence au centre du spectre montre que l'échantillon II, comme l'échantillon I, comporte une petite quantité de Sn^{4+} sous la forme d'impuretés en dehors de la structure de GdCrO_3 .

3.2. Spectres des échantillons comportant les cations d'étain à la surface des cristallites

Enregistré in situ à 295 K, le spectre Mössbauer de l'échantillon III, obtenu après recuit du précurseur 2 sous H_2 , met en évidence l'apparition d'un nouveau doublet (Fig. 5a). Les valeurs de ses paramètres hyperfins, reportées au tableau, $\delta = 2,70$ mm s^{-1} et $\Delta E_Q = 2,14$ mm s^{-1} , sont caractéristiques d'ions Sn^{2+} et donc attestent de la réduction quasi complète (94 %) des ions Sn^{4+} , comme en témoigne la très faible intensité du pic résiduaire (6 %) situé vers $\nu = 0$ mm/s . En outre, il est important de souligner que ces valeurs de δ et de ΔE_Q sont en très bon accord avec celles relatives au composé LuCrO_3 [7] et à

quelques oxydes simples [18], tous comportant les ions Sn^{2+} dans les sites de surface de faible coordination pour lesquels l'activité stéréochimique du doublet non engagé de Sn^{2+} est favorable.

De plus, après avoir exposé l'échantillon III à l'air, une étude par XPS, technique de caractérisation de surface, a été réalisée. Celle-ci a permis de montrer que la valeur du rapport molaire R des quantités du dopant et des constituants, $R = \frac{[\text{Sn}]}{[\text{Cr}] + [\text{Gd}]} = 0,077$, caractéristique des couches superficielles de 3 à 5 nm d'épaisseur, pour l'échantillon III était 50 fois plus importante que celle déterminée lors de la préparation du composé fixée à 0,0015. Cela met en évidence un enrichissement anormalement élevé des couches superficielles en étain. Ce résultat vient corroborer l'étude réalisée par spectrométrie Mössbauer décrite précédemment sur l'échantillon III et nous permet alors de conclure sans ambiguïté que les sites d'étain sont bien localisés à la surface des cristallites.

Sur la Fig. 5b a été reporté le spectre Mössbauer de l'échantillon III enregistré de façon in situ à 100 K. Malgré que cette étude ait été réalisée dans le domaine antiferromagnétique, le spectre ne révèle aucune polarisation de spin des cations d'étain.

Dès que l'échantillon III est mis en contact de l'air, l'analyse du spectre Mössbauer ainsi obtenu à 295 K (Fig. 6a, Tableau 1) montre une diminution drastique de la contribution du doublet relatif à Sn^{2+} , jusqu'alors prépondérante, et permet de mettre en évidence l'oxydation

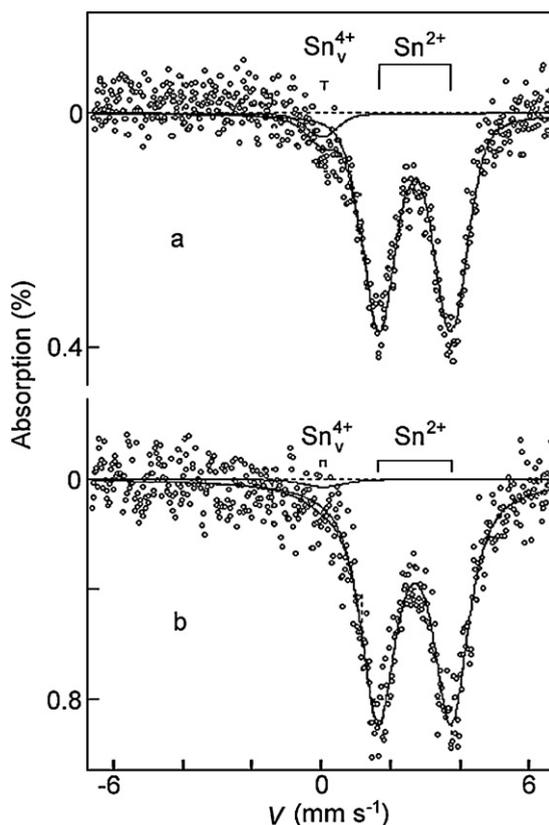


Fig. 5. Spectres Mössbauer de l'échantillon III enregistrés in situ sous H_2 à 295 K (a) et 100 K (b).

très rapide de la majorité de ces ions Sn^{2+} . Cela rend compte de la très grande accessibilité de ces ions vis-à-vis des molécules d'oxygène de l'air et confirme ainsi leur localisation à la surface des cristallites. Quant aux ions Sn^{2+} résiduels non oxydés, ils pourraient vraisemblablement se trouver à des endroits inaccessibles aux molécules d'oxygène (< 20 %). Cette oxydation de surface semble être gouvernée par le remplacement du doublet non engagé de Sn^{2+} par un atome d'oxygène d'une molécule O_2 adsorbée. En supposant que cette oxydation ne vienne pas affecter le nombre de voisins cationiques, responsables de la polarisation de spin de l'étain [19,20], la comparaison de la valeur de H observée pour les ions $\text{Sn}^{4+}_{\text{surf}}$ (issus de l'oxydation des ions Sn^{2+}) avec celle des ions Sn^{4+} (70 kOe) dans le site de substitution de Cr^{3+} à $n = 6$, nous renseigne alors sur le nombre de proches voisins magnétiques de l'ion $\text{Sn}^{4+}_{\text{surf}}$ et, par déduction, de celui de l'ion Sn^{2+} . Le spectre enregistré dans le domaine antiferromagnétique à 78 K (Fig. 6b) ne laisse aucun doute quant à la polarisation de spin d'une majorité des ions $\text{Sn}^{4+}_{\text{surf}}$ (55 %) (Tableau 1). La présence d'au moins deux composantes magnétiques montre que les divers ions d'étain superficiels occupent obligatoirement des sites à environnement cationique non équivalent. Les deux valeurs de H (42 et 17 kOe) sont nettement inférieures à celles déterminées pour Sn^{4+} au cœur du composé en substitution des sites du chrome

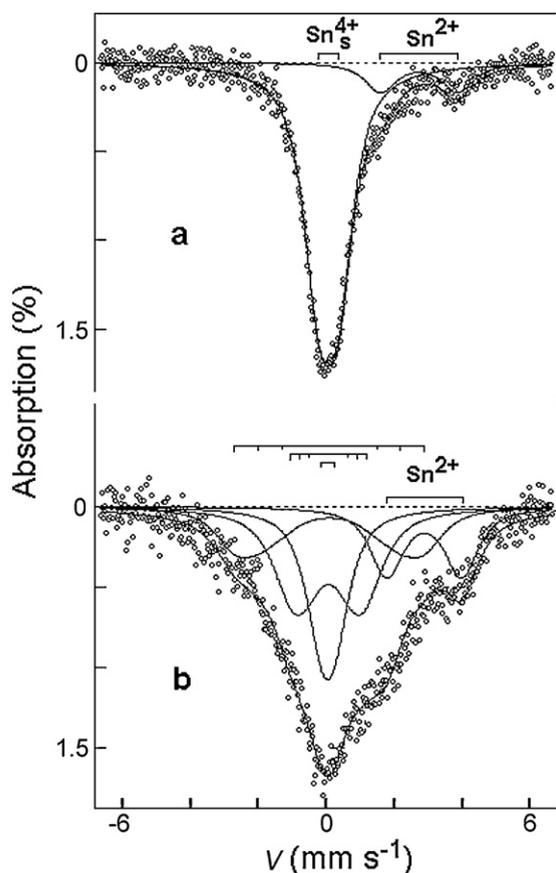


Fig. 6. Spectres Mössbauer de l'échantillon III, mis en contact de l'air, enregistrés à 295 K (a) et 78 K (b).

(échantillons I et II). L'origine des ions $\text{Sn}^{4+}_{\text{surf}}$ à polarisation de spin affaiblie devrait vraisemblablement être liée à la localisation de Sn^{4+} à la surface du composé conduisant à un nombre de liaisons magnétiques plus ou moins important et par conséquent à des environnements cationiques non saturés.

Pour expliquer l'absence des composantes magnétiquement éclatées dans le spectre sur la Fig. 5b, il est à prendre en considération les configurations électroniques formelles des ions Sn^{2+} et Sn^{4+} . Le premier possède l'orbitale 5s complètement remplie ce qui empêche le transfert de densité de spin $3d(\text{Cr}) \rightarrow 5s(\text{Sn})$ du cation magnétique vers le dopant diamagnétique. Or l'oxydation des ions Sn^{2+} libère ses orbitales 5s ce qui favorise ce transfert $3d(\text{Cr}) \rightarrow 5s(\text{Sn})$ et fait croître ainsi la valeur de H . À titre d'exemple, dans le cas du composé Cr_2O_3 , l'oxydation des ions superficiels Sn^{2+} fait augmenter la valeur de H de 2,5 fois [19,20]. De même, dans le cas des ions Sn^{2+} et Sn^{4+} dans les sites à environnement cationique équivalent dans le volume de $\alpha\text{-MnS}$, la valeur de H pour les ions d'étain tétravalent a été trouvée presque 13 fois supérieure à celle pour l'étain divalent [21]. Par conséquent, étant donné les valeurs expérimentales de H relatives à $\text{Sn}^{4+}_{\text{surf}}$ dans l'échantillon III, il peut être attendu, pour les ions précurseurs Sn^{2+} , des valeurs de H à saturation comprises entre 3 et 15 kOe. Ainsi, la distorsion du doublet quadripolaire des ions Sn^{2+} , qui serait induite par de tels champs magnétiques transférés à 78 K (donnant lieu à un couplage hyperfin combiné quadripolaire et magnétique), pourrait bien s'avérer insuffisante pour apparaître dans le spectre des ions Sn^{2+} .

Le spectre sur la Fig. 6b comporte également une composante non magnétique associée aux ions Sn^{4+} à spins non polarisés ($A = 26\%$). Ces ions $\text{Sn}^{4+}_{\text{surf}}$, signature de cette composante, ainsi que les ions Sn^{2+} , dont ils sont issus, se trouveraient dans les sites superficiels de Gd^{3+} dont l'environnement cationique immédiat (Fig. 7) comporterait les cations Cr^{3+} à direction de spin antiparallèle en nombre égal ($2\text{Cr}\uparrow + 2\text{Cr}\downarrow$). Il va de soi que la présence, dans

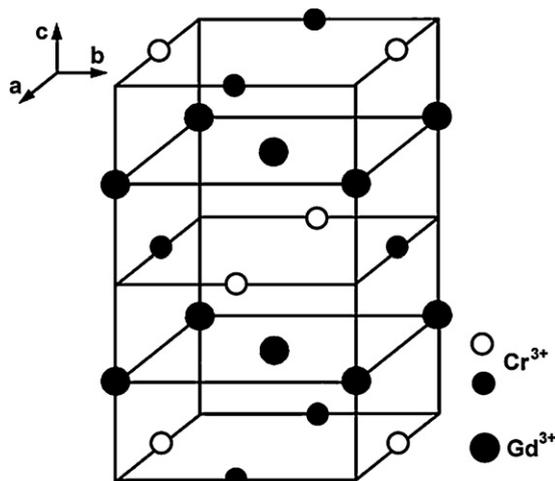


Fig. 7. Maille primitive de GdCrO_3 ne comportant que les cations Cr^{3+} et Gd^{3+} . Les petits cercles vides et pleins représentent les cations Cr^{3+} de spin opposé.

le spectre sur la Fig. 5b, d'un doublet purement quadripolaire de ces ions Sn^{2+} , à valeurs proches de δ et de ΔE_Q , ne peut que compliquer la mise en évidence d'une contribution simultanée des ions Sn^{2+} à couplage hyperfin combiné.

4. Conclusions

La localisation des ions dopants Sn^{4+} dans les sites de Cr au sein des cristallites de GdCrO_3 , exemptes d'additifs de Ca^{2+} , induit la formation des lacunes compensatrices de charge $V_{\text{Cr}^{3+}}$ et $V_{\text{Gd}^{3+}}$. L'apparition d'une lacune $V_{\text{Cr}^{3+}}$ dans l'environnement cationique immédiat de Sn^{4+} affaiblit la polarisation de spin tandis que la lacune $V_{\text{Gd}^{3+}}$, en revanche, la renforce. Le recuit sous hydrogène permet de réduire les ions Sn^{4+} à l'état divalent et aboutit à la stabilisation de ces derniers à la surface de cristallites. L'absence de polarisation perceptible des ions Sn^{2+} est expliquée par :

- leur localisation partielle dans le site superficiel de Gd^{3+} à environnement magnétiquement inactif et, également ;
- par l'affaiblissement drastique du transfert de densité de spin du chrome vers l'orbitale 5s complètement remplie dans le cas de Sn^{2+} .

Remerciement

Ce travail a été soutenu par la Fondation Russe pour la Recherche Fondamentale (projet FRRF n° 10-03-0002).

Références

- [1] J.B. Goodenough, Rep. Prog. Phys. 67 (2004) 1915.
- [2] N.S. Ovanesyan, V.A. Trukhtanov, Proceedings of the 5th International Conference on Mössbauer Spectroscopy, Prague, Czechoslovakia, 1975, Part 1, 157 p.
- [3] R.D. Shannon, C.T. Prewitt, Acta Cryst. B 25 (1969) 925.
- [4] K. Motida, S. Miyahara, J. Phys. Soc. Japan. 28 (1970) 1188.
- [5] I.S. Lyubutin, T.V. Dmitrieva, A.S. Stepin, J. Exper. Theor. Phys. 88 (1999) 590.
- [6] M.I. Afanassov, A. Wattiaux, C. Labrugère, P.B. Fabritchnyi, C. Delmas, Z. Naturforsch. 67b (2011) 239.
- [7] M.I. Afanasov, A. Wattiaux, C. Labrugère, P.B. Fabritchnyi, C. Delmas, Solid State Commun. 149 (2009) 1333.
- [8] K. Rida, A. Benadbas, F. Bouremmad, M.A. Pena, Martinez-Arias, Catalysis Commun. 7 (2006) 963.
- [9] S. Geller, Acta Cryst. 10 (1957) 243.
- [10] E.F. Bertaut, G. Bassi, G. Buisson, P. Burlet, J. Chappert, A. Delapalme, J. Mareschal, G. Roullet, R. Aleonard, R. Pauthenet, J.P. Rebouillat, J. Appl. Phys. 37 (1966) 1038.
- [11] J.S. Smart, Effective Field Theories of Magnetism, Philadelphia, Saunders, 1966.
- [12] A.S. Moskvina, N.S. Ovanesyan, V.A. Trukhtanov, Hyperfine Interact. 1 (1975) 265.
- [13] A.H. Cooke, D.M. Martin, M.R. Wells, J. Phys. C Solid State Phys. 7 (1974) 3133.
- [14] P. Buisson, Rev. Phys. Appl. 15 (1980) 1143.
- [15] M.V. Korolenko, C.A. Medvedev, V.E. Tkachenko, M.I. Afanasov, M. Danot, P.B. Fabritchnyi, Russ. J. Inorg. Chem. 49 (2004) 603.
- [16] V.E. Tkachenko, M.V. Korolenko, M. Danot, P.B. Fabritchnyi, Russ. J. Inorg. Chem. 50 (2005) 1247.
- [17] P.B. Fabritchnyi, M.V. Korolenko, V.E. Tkachenko, M. Danot, C. Payen, Russ. J. Inorg. Chem. 52 (2007) 1262.
- [18] P.B. Fabritchnyi, M.I. Afanasov, M. Danot, Russ. J. Gen. Chem. 78 (2008) 1060.
- [19] P.B. Fabritchnyi, A.N. Protsky, V.P. Gorkov, T.M. Duc, P. Hagenmuller, Sov. Phys. JETP 54 (1981) 608.
- [20] M.I. Afanassov, M. Danot, A.A. Ryabchikov, S. Maingaud, P.B. Fabritchnyi, J. Rouxel, Mater. Res. Bull. 31 (1996) 465.
- [21] M. Danot, V.E. Tkachenko, K.V. Pokholok, S. Maingaud, P.B. Fabritchnyi, J. Rouxel, Mater. Res. Bull. 30 (1995) 563.