

STRUCTURE MAGNETIQUE DU METABORATE DE FER  $\text{FeBO}_3$ 

Michel Pernet, David Elmaleh et Jean-Claude Joubert

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal  
Cedex No. 166, 38 - Grenoble-Gare, France

(Reçu le 21 juillet 1970 par E.F.Bertaut)

Le borate de fer  $\text{FeBO}_3$  à structure calcite s'ordonne antiferromagnétiquement avec une température de Néel de  $348^\circ\text{K}$ . Au dessous de cette température, il possède une faible composante ferromagnétique.

L'étude par diffraction neutronique révèle l'existence d'un mode antiferromagnétique prépondérant A situé dans le plan perpendiculaire à l'axe rhomboédrique, en bon accord avec les études par effet Mössbauer et avec la théorie macroscopique. Le moment observé pour le fer est de  $4,70 \mu_B$ . L'étude de l'intensité de la raie magnétique (100) entre la température de l'azote liquide et  $120^\circ\text{C}$  permet de déterminer la variation de l'aimantation sur les sous-réseaux antiferromagnétiques.

## 1. INTRODUCTION

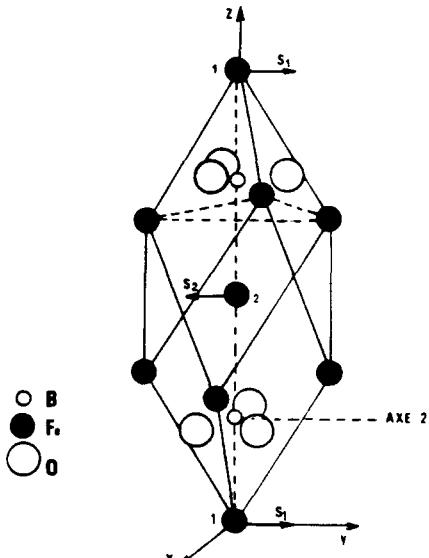
LE BORATE de fer  $\text{FeBO}_3$  possédant la structure calcite,<sup>1</sup> cristallise dans le groupe d'espace  $\text{R}\bar{3}c(D_{3d}^5)$ , avec deux molécules par maille (Fig. 1). Dans la maille rhomboédrique ( $a = 5,512 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 49^\circ 40'$ ), les positions atomiques sont les suivantes:

- 2 Fe en (b) :  $0, 0, 0 ; 1/2, 1/2, 1/2$
- 2 B en (a) :  $1/4, 1/4, 1/4 ; 3/4, 3/4, 3/4$
- 6 O en (e) avec  $u \approx 0,54$ .

Ce composé antiferromagnétique présente au dessous de la température de Néel, une faible composante ferromagnétique. Une étude par diffraction neutronique a permis d'en déterminer la structure magnétique.

## II. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Cette étude a été effectuée sur un échantillon polycristallin préparé selon la méthode exposée par J.C. Joubert *et al.*<sup>2</sup> La préparation a nécessité l'emploi d'acide orthoborique enrichi à 98,5% en isotope  $^{11}\text{B}$  du bore, puisque l'isotope  $^{10}\text{B}$  absorbe très fortement les neutrons. Des diagrammes

FIG. 1. Structure de  $\text{FeBO}_3$ 

de diffraction neutronique ont été enregistrés aux températures suivantes:  $250^\circ\text{C}$ , ambiante (Fig. 2) azote liquide.

Toutes les raies magnétiques qui apparaissent

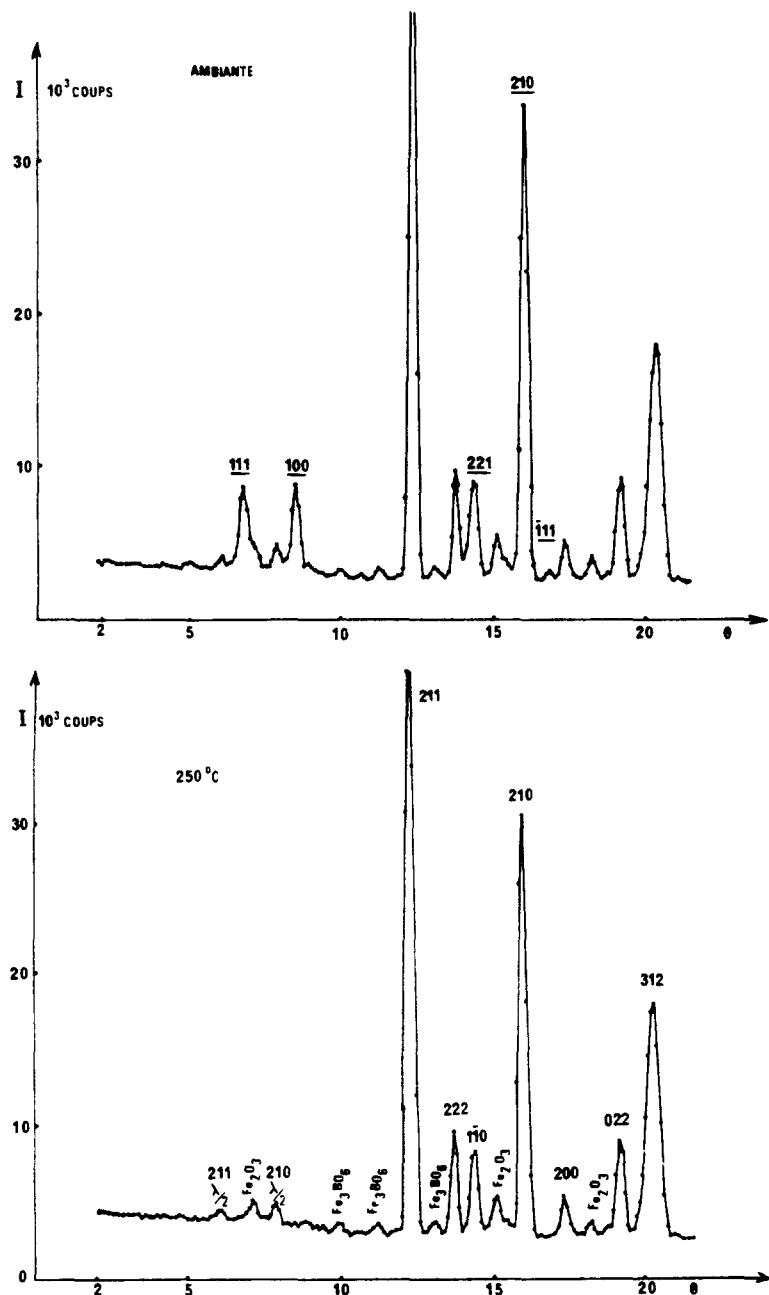


FIG. 2. Diagrammes de diffraction neutronique de  $\text{FeBO}_3$  à température ambiante et à  $250^\circ\text{C}$  ( $\lambda = 1,15 \text{ \AA}$ ).  
Les indices des raies magnétiques sont soulignés.

à la température ambiante et à celle de l'azote liquide s'indexent dans une maille identique à la maille chimique. La présence des raies (111) et (100) révèle l'existence d'un mode antiferromagnétique prépondérant. La température de Néel est de  $348^\circ\text{K}$  et il n'y a pas de réorientation des

moments de spin entre  $4,2^\circ\text{K}$  et  $T_C^3$  contrairement à ce qui se produit pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$ .<sup>4</sup>

**III. STRUCTURE MAGNETIQUE**  
Elle a été déterminée par utilisation de la théorie "macroscopique" développée par

E.F. Bertaut.<sup>5</sup> Comme les mailles chimique et magnétique sont identiques, le vecteur de propagation est nul :  $\vec{k} = 0$ . Dans la maille élémentaire contenant deux ions magnétiques 1 et 2 (Fig. 1), on numérote les spins correspondants  $\vec{S}_1$  et  $\vec{S}_2$ . On introduit les combinaisons linéaires :

$$\vec{F} = \vec{S}_1 + \vec{S}_2 ; \quad \vec{A} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2$$

On utilise un système de coordonnées dans lequel l'axe  $z$  est confondu avec l'axe  $\vec{3}$ , l'axe  $y$  aligné avec un des axes binaires, et l'axe  $x$  est contenu dans le plan de symétrie. On construit les matrices de transformation des vecteurs spins sous les opérations du groupe ponctuel  $G = D_{3d}$ . Leurs transposées forment une représentation  $\Gamma$  du groupe. La méthode macroscopique permet de déterminer les vecteurs de base, c'est-à-dire les combinaisons linéaires de spins se transformant selon une représentation irréductible et décrivant la structure magnétique. La technique de l'opérateur de projection a permis de trouver ces vecteurs de base (Tableau 1).

Tableau 1. Représentations irréductibles et fonctions de base du groupe  $D_{3d}$ .

| Représentations | Opérateurs                               | Fonctions de base |                                            |  |                                            |  |       |
|-----------------|------------------------------------------|-------------------|--------------------------------------------|--|--------------------------------------------|--|-------|
|                 | $E$ $2C_3$ $3C_2$ $i$ $2S_5$ $3\sigma_d$ |                   |                                            |  |                                            |  |       |
| $A_{1g}$        | 1 1 1 1 1 1                              |                   |                                            |  |                                            |  | $A_z$ |
| $A_{2g}$        | 1 1 -1 1 1 -1                            |                   |                                            |  |                                            |  | $F_z$ |
| $E_g$           | 2 -1 0 2 -1 0                            |                   | $\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \end{pmatrix}$ |  | $\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix}$ |  |       |

Les composantes  $A_z$  et  $F_z$  se transforment respectivement selon  $A_{1g}$  et  $A_{2g}$ , celles suivant  $x$  et  $y$ , se transforment selon  $E_g$  et permettent la construction de l'invariant

$$F_x A_y - F_y A_x.$$

Dans l'hypothèse d'un hamiltonien d'ordre deux, de la forme

$$H = aF^2 + bA^2 + d(F_x A_y - F_y A_x) + cF_z^2 + eA_z^2$$

il n'y a pas de termes de couplage entre les composantes  $xy$  et celles selon  $Oz$ . Les spins sont soit dans le plan  $Oxy$ , soit selon  $Oz$ .

#### Etude des diagrammes de diffraction neutronique

L'intensité d'une raie magnétique s'écrit :

$$I_{M_{\text{cal}}} = N \left( \frac{e^2 \gamma}{mc^2} \right)^2 p^2 f^2 q^2 \mathcal{F}_M^2$$

$N$ : facteur de normalisation entre les intensités théoriques et observées, a été calculé à partir de l'intensité nucléaire de la raie (211) à la température ambiante (facteur de diffusion utilisé pour le bore : 0,63)<sup>6</sup>

$p$ : multiplicité

$f$ : facteur de forme magnétique de  $\text{Fe}^{3+}$ <sup>7</sup>

$q$ :  $(\sin^2 \alpha)$  où  $\alpha$ , angle entre le vecteur diffusion et la direction des spins, a été calculé d'après la formule donnée par Shirane<sup>8</sup>

$\mathcal{F}_M$ : facteur de structure magnétique :

$\vec{S}_1 \pm \vec{S}_2 \exp \pi i (h+k+l)$  selon qu'il s'agit d'un mode  $F$  ou d'un mode  $A$ . Les réflexions observées du type  $h+k+l$  impair indiquent la présence dominante du mode  $A$ , et la raie (111) exclut l'orientation selon l'axe  $Oz$ . Le faible ferromagnétisme dû au mode  $F$  apparaît nettement dans les mesures magnétiques.<sup>2</sup> Par diffraction neutronique, il ne pourrait être détecté que sur des monocristaux, en utilisant la technique des neutrons polarisés.

Le diagramme de poudre ne permet pas non plus de préciser la direction antiferromagnétique dans le plan  $Oxy$ . Les intensités des raies purement magnétiques (111), (100), (111) donnent un moment observé pour le fer à 77K égal à  $4,7 \mu_B$ , valeur compatible avec l'existence d'ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

L'étude de l'intensité de la raie (100) en fonction de la température, entre 80K et 400K, permet de déterminer la variation de l'aimantation sur le sous-réseau antiferromagnétique. La courbe d'aimantation correspondante, est pratiquement superposée à la courbe de Brillouin tracée pour  $J = 5/2$  (Fig. 3), sauf au voisinage immédiate de  $T_N$  où la variation de l'aimantation est en  $(T - T_N)$  avec  $\beta = 0,354 \pm 0,005$ .<sup>10</sup>

#### IV. CONCLUSION

L'étude du borate de fer  $\text{FeBO}_3$  par diffraction neutronique a montré l'existence d'un mode antiferromagnétique prépondérant, perpendiculaire à l'axe rhomboédrique, et compatible avec l'existence d'un faible ferromagnétisme, ceci en accord avec l'étude par effet Mössbauer<sup>3</sup> et l'étude théorique de Dzyaloshinsky.<sup>9</sup>

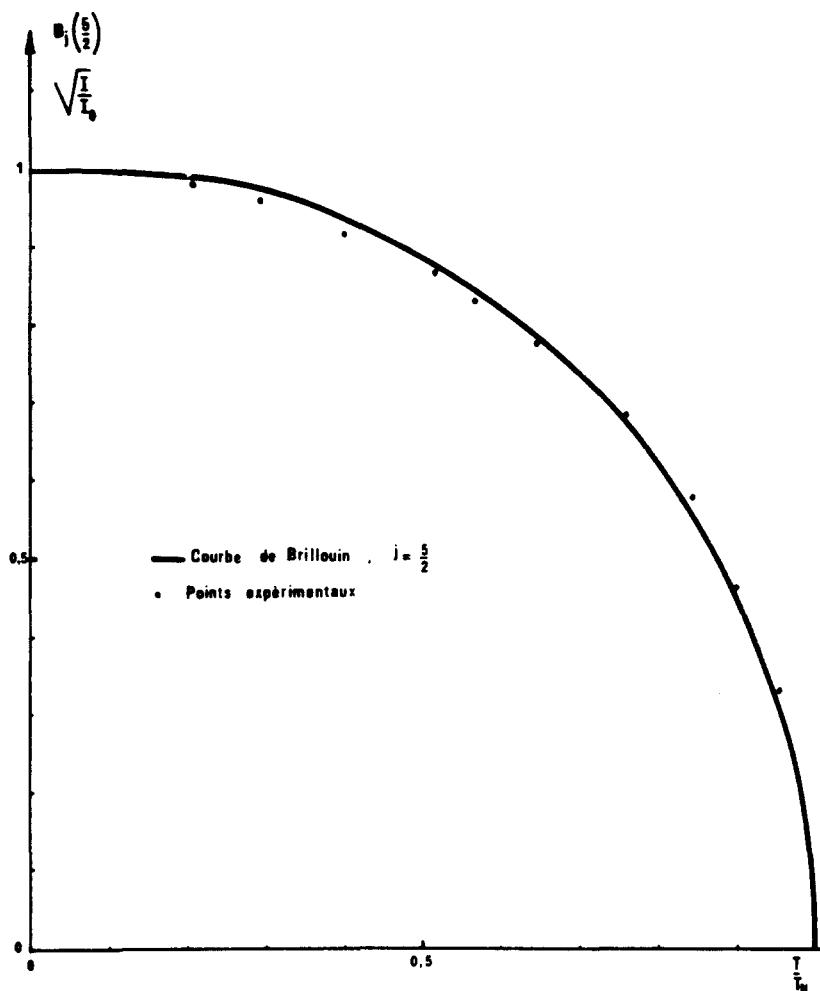


FIG. 3. Variation de l'intensité de la raie (100) en fonction de la température.

#### REFERENCES

1. BERNAL I., STRUCK C.W., WHITE J.G. *Acta Crystallogr.* **16**, 849 (1963).
2. JOUBERT J.C., SHIRK T., WHITE W.B. et ROY R., *Mater. Res. Bull.* **3**, 671 (1968).
3. KURTZIG A.J., WOLFE R., LECRAW R.C. et NIELSEN J.W., *Appl. Phys. Lett.* **14**, 850 (1969).
4. SHULL C.G., STRAUSER W.A. et WOLLAN E.O., *Phys. Rev.* **83**, 333 (1951).
5. BERTAUT E.F., *Magnetism*, Vol. III, Chap. 4 (Edited by RADO et SUHL), Academic Press (1963).
6. ETOURNEAU J., Thèse de Doctorat ès Sciences, Bordeaux (1970).
7. BROCKHOUSE B.N., CORLISS L.M. et HASTINGS J.M., *Phys. Rev.*, **98**, 1721 (1955).
8. SHIRANE G., *Acta Crystallogr.* **12**, 282 (1959).
9. DZYALOSHINSKY I., *J. Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
10. EIBSCHUTZ M., PFEIFFER L. et NIELSEN J.W., *J. appl. Phys.* **41**, 1276 (1970).

Iron borate  $\text{FeBO}_3$  with calcite like structure undergoes antiferromagnetic order at 348K. Below this temperature it behaves as a weak ferromagnet.

Neutron diffraction shows the spins to be perpendicular to the rhombohedral axis, in good agreement with Mössbauer study and group theory. Iron magnetic momentum is  $4.70\mu_B$ . Temperature dependence of magnetization on the two antiferromagnetic sublattices was investigated by following the 100 magnetic reflection between 4.2K and 120°C.