

STRUCTURE MAGNETIQUE DE $\text{CoSO}_4 - \beta$

E. F. BERTAUT, J. COING-BOYAT et A. DELAPALME

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal et
Centre d'Etudes Nucléaires, Grenoble, France

Reçu le 4 Décembre 1962

CoSO_4 existe sous deux formes orthorhombiques 1). L'une, notée α , stable à température ordinaire, appartient au groupe d'espace Cmc. Elle est isotype de CrVO_4 2) et a déjà fait l'objet d'une étude par diffraction neutronique *.

L'autre forme 1), notée β , est stable à haute température ($> 617^\circ\text{C}$) et appartient au groupe d'espace Pbnm. Elle fait l'objet de ce travail.

$\beta\text{-CoSO}_4$ peut être trempé. Les paramètres de la maille sont 1): $a = 4.739 \text{ \AA}$, $b = 8.616 \text{ \AA}$, $c = 6.702 \text{ \AA}$.

Les positions atomiques sont 4):

Co en 4a) $0, 0, 0$; $0, 0, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$.

S en 4c) $\pm(x, y, \frac{1}{4})$; $\pm(x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4})$ avec $x = 0.458$, $y = 0.186$.

O_I en 4c) avec $x = 0.750$, $y = 0.130$.

O_{II} en 4c) avec $x = 0.458$, $y = 0.367$.

O_{III} en 8d) $\pm(x, y, z)$; $\pm(x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z)$; $\pm(x, y, \frac{1}{2}-z)$; $\pm(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z)$ avec $x = 0.319$, $y = 0.130$, $z = 0.061$.

$\text{CoSO}_4 - \beta$ est isotype de ZnSO_4 5). La figure 1 représente une projection cotée selon l'axe c . Par une étude magnétique de monocristaux, Kreines 6)** a montré que $\text{CoSO}_4 - \beta$ est antiferromagnétique. Au-dessous de la température de Néel ($T_N = 12^\circ\text{K}$) les susceptibilités χ_x , χ_y , χ_z sont toutes différentes; au-dessus de T_N , on a $\chi_y = \chi_z \neq \chi_x$. Fait particulièrement intéressant, l'application d'un champ seuil, fonction de la température T , permet d'induire un moment ferromagnétique selon Ox dont la valeur maximum obtenue 6) était de $1.1 \mu_B$ à 4.2°K .

* Frazer et Brown 3) comparent à tort les résultats de leur étude de $\text{CoSO}_4 - \alpha$ avec ceux de Kreines 6), relatifs à $\text{CoSO}_4 - \beta$, corps *entièrement différent*. Des mesures récentes de Pauthenet ont montré que $\text{CoSO}_4 - \alpha$ est un antiferromagnétique "classique" dans lequel la relation de Néel $\chi(T_N) = \frac{1}{2} \chi(0)$ est vérifiée. La température de Néel est $T_N = 12^\circ\text{K}$. Aucun métamagnétisme n'a pu être détecté dans des champs jusqu'à $20\,000 \text{ Oe}$.

** Il a choisi la représentation Pnma. La correspondance entre son choix d'axes et le nôtre est $a_K = b$, $b_K = c$, $c_K = a$. En particulier, le ferromagnétisme induit est selon c_K chez Kreines, selon a dans Pbnm. Kreines semble ignorer le travail 1)

Les diagrammes de diffraction neutronique, à l'ambiante et à la température de l'hélium liquide, comparés dans la fig. 2, montrent que toutes les réflexions magnétiques peuvent être indexées avec la maille chimique. La structure magnétique vectorielle a donc la même périodicité que la structure cristallographique.

Un arrangement colinéaire des spins est cependant incompatible avec les réflexions observées. L'application de la théorie des groupes nous a évité de longs tâtonnements. Numérotant les atomes de cobalt 1, 2, 3, 4 dans l'ordre donné plus haut, on peut trouver quatre modes de spins, $F(++++)$, $G(++-)$, $C(++-)$ et $A(---)$, le premier, F , étant ferromagnétique, les trois suivants (notés G , C et A selon 7) étant antiferromagnétiques. Les vecteurs axiaux correspondants, combinaisons linéaires des spins S_j ($j = 1, \dots, 4$), $F = S_1 + S_2 + S_3 + S_4$; $G = S_1 - S_2 + S_3 - S_4$, ect..., forment la "base de représentations irréductibles".

On détermine facilement les propriétés de transformation des composantes de ces vecteurs dans le groupe Pbnm et on range les composantes appartenant à une même représentation Γ_j dans une ligne j d'un tableau 8) (cf. tableau 1).

Tableau 1
Représentations et modes de spin dans les positions 4a) de Pbnm

Γ_1	A_x	G_y	C_z
Γ_2	F_x	C_y	G_z
Γ_3	C_x	F_y	A_z
Γ_4	G_x	A_y	F_z

Lorsqu'on se contente d'un hamiltonien d'ordre 2 dans les spins, son invariance dans les opérations de symétrie du groupe d'espace Pbnm exige que, exprimé en fonction des vecteurs F , G , C , A , il ne contienne que des couples de *deux vecteurs*

* C'est-à-dire se transformant de la même manière. Dans le tableau 1 Γ_1 est la représentation identité.

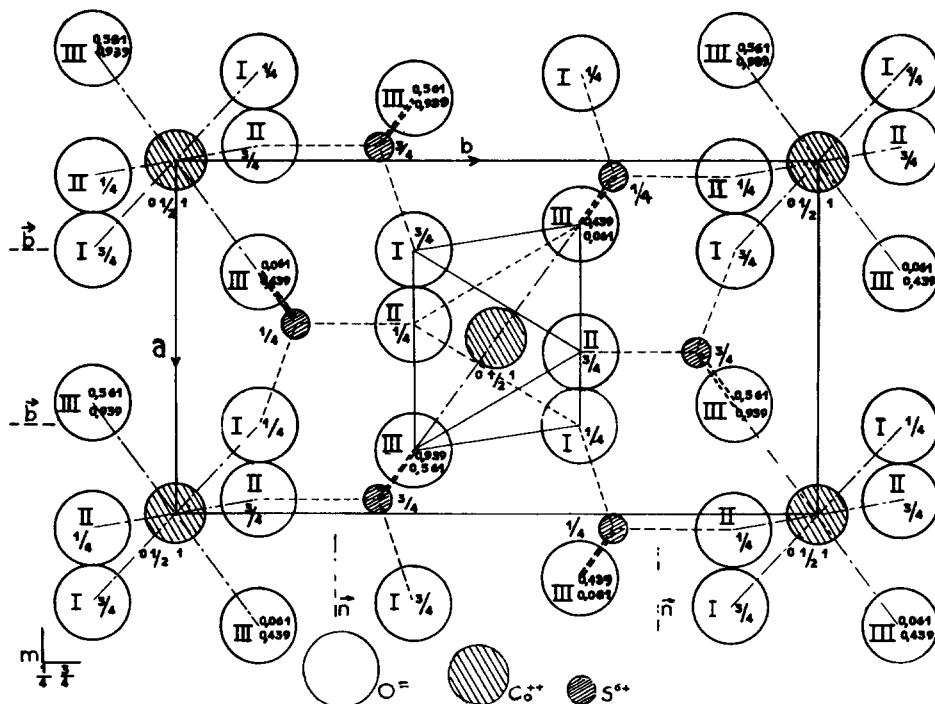
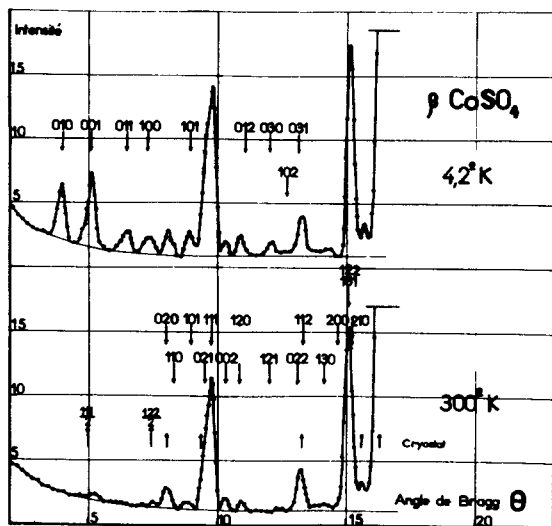
Fig. 1. Projection cotée de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$, selon c .

Fig. 2. Diagrammes de diffraction neutronique de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$ dans un cryostat de laiton. En haut diagramme à 4.2°K ; en bas diagramme à l'ambiante. Les raies dues au cryostat en laiton sont marquées par des flèches pointant vers le haut.

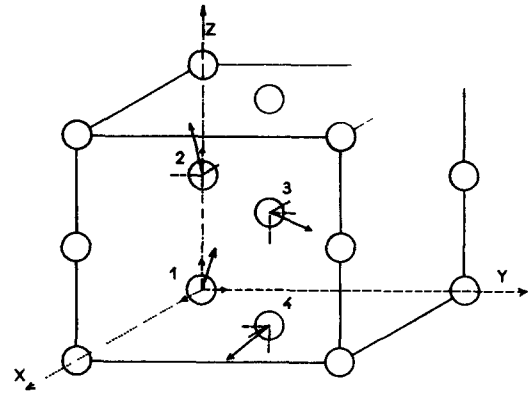
appartenant à la même représentation * (par exemple $G_y C_z$ ou $A_x G_y$). Les réflexions observées impliquent la présence simultanée des modes $G(h+k \text{ impair}, l \text{ impair})$, $C(h+k \text{ impair}, l \text{ pair})$

et $A(h+k \text{ pair}, l \text{ impair})$ ce qui, d'après le tableau 1, entraîne la coexistence des vecteurs A_x , G_y , C_z . Une vérification partielle est immédiate: les réflexions (100) et (010) excluent aussi bien C_x que C_y , de sorte que C_z seul est possible. De même (001) exclut A_z . La meilleure vérification consiste cependant à calculer directement les grandeurs A_x^2 , G_y^2 et C_z^2 . Les résultats des calculs sont consignés dans le tableau 2 qui résume les indices des raies magnétiques (1ère colonne), leurs intensités observées $I_{\text{magn. obs.}}$ en unités arbitraires, après correction du facteur de Lorentz et de la contamination de la longueur d'onde $\frac{1}{2}\lambda$ (2ème colonne), les carrés f^2 des facteurs de forme magnétiques utilisés pour Co^{2+} 9) (3ème colonne), les vecteurs des modes de spin responsables de la réflexion (4e colonne) et enfin une grandeur proportionnelle aux carrés de ces vecteurs, c'est-à-dire $I_{\text{magn. obs.}} / (p f^2 \sin^2 \alpha)$. Ici p est la multiplicité des plans réflecteurs et α l'angle entre le vecteur de diffusion $[h \ k \ l]$ et la composante de spin active dans la réflexion $(h \ k \ l)$. On arrive ainsi à deux déterminations de A_x^2 , trois de G_y^2 et quatre de C_z^2 qui, vu

* Dans un hamiltonien d'ordre 4, les vecteurs composants peuvent appartenir à deux représentations différentes (par exemple $A_x G_y F_x C_y$). On démontre alors que si $S_j^{(\alpha)}$ et $S_j^{(\beta)}$ sont les parties du spin S_j appartenant aux représentations (α) et (β) respectivement, $S_j^{(\alpha)}$ et $S_j^{(\beta)}$ doivent être perpendiculaires afin que la condition $S_j^2 = S^2$ soit satisfaite pour tout spin j ($j = 1, \dots, 4$).

Tableau 2

$h k l$	I magn. obs.	f^2	Mode	$\frac{I \text{ magn. obs.}}{p f^2 \sin^2 \gamma}$
0 1 0	598	0.89	C_z	336
0 0 1	1208	0.86	A_x	702
0 1 1	696	0.81	G_y	344
1 0 0	530	0.79	C_z	335
1 0 1	1033	0.76	G_y	340
0 2 1	3715	0.705	A_x	697
1 1 1				
1 2 0	870	0.66	C_z	291
0 1 2				
1 2 1			G_y	365
0 3 0	1380	0.60	C_z	340

Fig. 3. Structure magnétique de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$.

les erreurs de mesures d'intensités, sont en bon accord. De:

$$\overline{A_x^2} = 700 \text{ K}; \quad \overline{G_y^2} = 350 \text{ K}; \quad \overline{C_z^2} = 326 \text{ K}$$

on déduit les carrés des cosinus directeurs des spins $\gamma_x^2 = 0.508$; $\gamma_y^2 = 0.254$ et $\gamma_z^2 = 0.237$ avec une précision d'au moins 5%, d'où les cosinus directeurs $|\gamma_x| = 0.71$; $|\gamma_y| = 0.504$; $|\gamma_z| = 0.487$. Ils correspondent à des angles de $44^\circ 30'$, $59^\circ 43'$ et $60^\circ 53'$, respectivement, soit très approximativement de 45° , 60° , des spins avec les axes des x , y , z .

Le facteur d'échelle K est déterminé par la comparaison de l'intensité théorique calculée I_{Nth} ($= p/F_N^2$; F_N = facteur de structure nucléaire) et de l'intensité observée I_{Nobs} (après correction de Lorents et de $\frac{1}{2}\lambda$) d'une raie ou d'un ensemble de raies nucléaires. On a, à l'ambiante, pour l'ensemble des raies non résolues (021) + (111): $I_{\text{Nth}} = 114.5$ et $I_{\text{Nobs}} = 9300$ (mêmes unités arbitraires que pour $I_{\text{magn. obs.}}$).

On parvient ainsi à évaluer $S^2(\text{Co}) = 3.65 \pm 0.18$, soit un spin $S(\text{Co}) = 1.91 \pm 0.05$ ou encore un moment de Co^{2+} de $3.82 \pm 0.10 \mu_B$ à 4.2°K ($T_N = 12^\circ\text{K}$).

Nous pensons que la structure assez extraordinaire de $\text{CoSO}_4\text{-}\beta$ est due au fait que les forces d'interaction anisotropes (champ cristallin) sont ici compétitives avec les forces d'échange isotropes. Celles-ci sont du type super-superéchange (cf. fig. 1) ou superéchange à angle droit selon c , donc très faibles.

Terminons par une dernière remarque. Le ferromagnétisme, induit par un champ assez fort selon Ox n'absorbe pas tout le moment de Co^{2+} . Le tableau 1 indique que F_x sera accompagné de modes antiferromagnétiques G_z et (ou) C_y .

Le passage de la configuration Γ_1 à celle Γ_2 du tableau 1 se fait très probablement selon le mécanisme proposé par Néel ¹⁰. L'étude du phénomène est en cours *.

Références

- 1) J. Coing-Boyat, Compt. rend. 248 (1959) 2109.
- 2) K. Brandt, Ark. Kemi, Min., Geol., 17 A, (1943) 13 et aussi Structure Reports 9, (1942-44) 181.
- 3) B. C. Frazer et P. J. Brown, Phys. Rev. 125 (1962) 1283.
- 4) P. J. Rentzeperis, Neues Jb Mineral., Monatsch., 10 (1958) 226.
- 5) P. A. Kokkoros et P. J. Rentzeperis, Acta Cryst., 11 (1958) 361.
- 6) N. M. Kreines, Soviet Phys., J.E.T.P., 40 (1961) 534.
- 7) E. O. Wollan et W. C. Koehler, Phys. Rev. 100 (1955) 545.
- 8) E. A. Turov et V. E. Nays, J. Met. U.S.S.R. 9 (1960) 10.
- 9) E. F. Bertaut, J. phys. radium 22 (1961) 839.
- 10) V. Scatturin et al., Acta Cryst. 14 (1961) 19.
- 10) L. Néel, Ann. de Phys. 5 (1936) 232.

* Peu après que nous ayons fini le présent travail, le Dr. B. C. Frazer nous a informés qu'en collaboration avec P. J. Brown il avait obtenu des résultats très analogues aux nôtres.

* * * * *