

ETUDE DE LA STRUCTURE MAGNETIQUE DES CHROMITES D'ERBIUM ET DE NEODYME PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE

E. F. Bertaut et J. Mareschal

C.N.R.S. et C.E.N.-G, Rue des Martyrs, Grenoble, France

(Reçu le 9 Décembre 1966 par E. F. Bertaut)

Dans ErCrO_3 les spins de Cr s'ordonnent antiferromagnétiquement à $T_{N1} = 133^\circ \text{K}$ dans un arrangement G_x appartenant à la représentation Γ_4 et restent selon Ox jusqu'à 20°K au moins. A $T_{N2} = 16,8^\circ \text{K}$ Er s'ordonne dans un arrangement C_z appartenant à Γ_1 , représentation identité. En même temps le spin de Cr tourne de 55° dans le plan Oxy par couplage avec Γ_1 . L'application d'un champ magnétique selon Oz fait disparaître la composante selon Oy des spins de Cr et apparaît un métamagnétisme de Er. NdCrO_3 a une structure magnétique voisine. A $4,2^\circ \text{K}$ les moments de Er et Nd sont de 5,2 et $1,3 \mu_B$ respectivement.

LA PLUPART des composés du type ABO_3 formés par les oxydes des terres rares et des métaux de transition, et plus particulièrement tous les chromites de terres rares, cristallisent dans le groupe d'espace $\text{Pbnm} - (D_{2h}^{16})^1$ avec 4 molécules par maille. Les paramètres de la maille orthorhombique récemment précisés² sont $a = 5,223 \text{ \AA}$; $b = 5,516 \text{ \AA}$; $c = 7,519 \text{ \AA}$ pour ErCrO_3 et $a = 5,425 \text{ \AA}$; $b = 5,478 \text{ \AA}$; $c = 7,694 \text{ \AA}$ pour NdCrO_3 .

Les échantillons polycristallins sont préparés par évaporation à sec sous infra-rouge et calcination à 1300°C pendant 24 heures, d'une solution nitrique de quantités calculées d'oxyde de terre rare et de nitrate de chrome.

Des diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés, pour chaque composé, à 293°K , 77°K , 20°K et $4,2^\circ \text{K}$. A cette dernière température, nous avons étudié le comportement métamagnétique de ErCrO_3 sous l'application d'un champ magnétique extérieur.

Les diagrammes enregistrés à la température ambiante, dans un domaine où les chromites étudiés sont paramagnétiques, ont permis de préciser les paramètres de position des atomes dans la maille.

Structure Magnétiques

L'étude de diffraction neutronique³ et des propriétés magnétiques^{4,5} montre qu'il convient de distinguer deux températures de Néel, l'une T_{N1} (Cr) à laquelle s'ordonne Cr, l'autre T_{N2} (T) à laquelle s'ordonne la terre rare T. On a $T_{N1}(\text{CrNdO}_3) = 224^\circ \text{K}$; $T_{N1}(\text{CrErO}_3) = 133^\circ \text{K}$.

Structures Magnétiques entre T_{N1} et T_{N2}
- Au-dessous de T_{N1} on observe dans tous les chromites, superposé à l'antiferromagnétisme du réseau de Cr, un faible ferromagnétisme dû à Cr lequel polarise à son tour la terre rare par suite d'un faible couplage Cr-T. L'ordre observé est du type $G(+ - + -)^*$ où chaque spin Cr a 6 voisins proches anti-parallèles. Dans NdCrO_3 pseudoquadratique la déformation orthorhombique est trop faible pour séparer les doublets (011, 101), (013, 103), (211, 121). On ne peut donc y spécifier la direction des spins. Par contre dans ErCrO_3 la mesure du rapport d'intensités $I(011)/I(101) \approx 1/3$ permet d'inférer que Ox est l'axe de l'antiferromagnétisme. Le tableau des

* On distinguera les types F(++++) ferromagnétique, G(+ - + -) C(++- -) et A(+ - - +). L'ordre des signes des spins est celui des points dans le Tableau 1.^{6,7}

TABLEAU 1

Sites	Positions des atomes	Parametres de position	
		NdCrO ₃	ErCrO ₃
Cr ³⁺ en 4b)	$\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0$		
T ³⁺ en 4c)	$x, y, \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}$	$x = -0,010$ $y = 0,035$	$x = -0,017$ $y = 0,069$
et			
O _I ²⁻ en 4c)	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{4}$	$x = 0,060$ $y = 0,475$	$x = 0,109$ $y = 0,463$
O _{II} ²⁻ en 8d)	$\pm (x, y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$ $\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \bar{z})$	$x = 0,285$ $y = 0,292$ $z = 0,050$	$x = -0,308$ $y = 0,298$ $z = 0,050$

TABLEAU 2

Représentations des vecteurs de base du groupe Pbnm pour k = 0

	Sites A (Cr ³⁺)			Sites B (T ³⁺)		
$\Gamma_1 (+ + +)$	A _x	G _y	C _z	.	.	C _z
$\Gamma_2 (+ - +)$	F _x	C _y	G _z	F _x	C _y	.
$\Gamma_3 (- + +)$	C _x	F _y	A _z	C _x	F _y	.
$\Gamma_4 (- - +)$	G _x	A _y	F _z	.	.	F _z
$\Gamma_5 (+ + -)$				G _x	A _y	.
$\Gamma_6 (+ - -)$.	.	A _z
$\Gamma_7 (- + -)$.	.	G _z
$\Gamma_8 (- - -)$				A _x	G _y	.

representations (Tableau 2) implique alors que dans ErCrO₃ le faible ferromagnetisme de Cr est dirigé selon Oz ainsi que le ferromagnetisme croissant dû à la polarisation de la terre rare Er. Un diagramme de diffraction neutronique enregistré à 20°K (c'est-à-dire immédiatement au-dessus de T_{N₂} ≈ 17° K) montre que dans tout l'intervalle de température T_{N₁} < T < T_{N₂} la direction Ox des spins de Cr est conservée.

Structures Magnétiques au-dessous de T_{N₂}. - A 4,2° K apparaissent de nouvelles raies de type h + k impair, 1 pair caractéristique d'un mode C des terres rares qui d'après les mesures d'intensité est dirigé selon Oz, les moments de Er et de Nd étant respectivement de 5,2 et de 1,3 μB (Fig. 1) En même temps le spin de Cr

tourne dans Oxy de 55° environ. La nouvelle composante G_y (Cr) appartient selon le Tableau 2 à la même représentation Γ_1 que C_z (T) (T = Er, Nd). Il est donc probable et nous allons le confirmer plus tard que G_y (Cr) et C_z (T) sont couplés. En suivant l'intensité des raies magnétiques (010) (100), caractéristiques de l'ordre C_z, grâce à un cryostat à température variable, on a pu mesurer avec une bonne précision la température de Néel T_{N₂} (ErCrO₃) = 16,8° K. La courbe d'aimantation correspondante (σ²) est pratiquement superposée à la courbe de Brillouin tracée pour J = 15/2.

Discussion

On peut écrire un hamiltonien phénoméno-

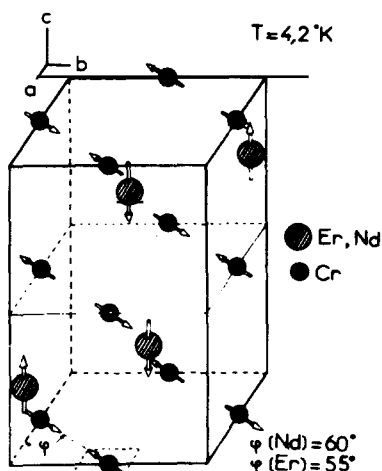


FIG. 1

Structure magnétique de ErCrO_3 et NdCrO_3 à $T < T_{N_2}$.

logique

$$W = W(\Gamma_4) + W(\Gamma_1)$$

$$W(\Gamma_4) = \frac{g_A}{4} G_A^2 + \frac{f_A}{4} F_A^2 + b_{xA} G_{xA}^2 + b_{xZA} G_{xA} F_{ZA}$$

$$W(\Gamma_1) = -\frac{c_B}{4} C_B^2 + b_{zB} C_{zB}^2 + b_{yA} G_{yA}^2 + b_{yA,zB} G_{yA} C_{zB} \quad (1)$$

Ici $W(\Gamma_4)$ décrit les seules interactions du sous-réseau A des atomes de Cr tandis que $W(\Gamma_1)$ décrit l'ordre du sous-réseau B de Er (ou Nd) et son couplage avec A. g_A, f_A, c_B sont des coefficients de champ moléculaire*, b_{xA}, b_{yA}, b_{zB} des constantes d'anisotropie, enfin b_{xZA} et $b_{yA,zB}$ des coefficients de couplage tensoriels, le premier du type Dzialoshinski-Moriya, le second probablement dipolaire. En minimisant W sous la condition $C_B = M_B$ et $G_A^2 + F_A^2 = M_A^2$, M_A et M_B étant les moments de A et de B par mol. gramme on trouve aisément que

$$G_{yA} = \frac{b_{yA,zB}}{2(b_{xA} - b_{yA})} C_{zB} \quad (2)$$

* Directement proportionnels aux "valeurs propres λ " dans les notations de la référence ⁷ et reliés aux coefficients de champ moléculaire de Néel ⁸ par $g_A = n_{Cr} - n'_{Cr}$, $f_A = -n_{Cr} - n'_{Cr}$, $c_B = n_{Er} + n'_{Er}$.

Cette relation exprime le fait que le couplage entre G_{yA} et C_{zB} doit pouvoir vaincre la différence d'énergie d'anisotropie entre les directions Oy et Ox des spins Cr. En admettant que le couplage $G_{yA} C_{zB}$ est d'origine dipolaire, on calcule $b_{yA,zB} = -0,135$ et des valeurs connues de G_{yA} ($= 2,9 \mu_B \cdot \sin 55^\circ$) et de $C_{zB} = 5,2 \mu_B$ on déduit $b_{xA} - b_{yA} = -0,144$ ce qui correspond à une différence d'énergie d'anisotropie de $0,144 (5583 \times 2,9)^2 = 3,76 \times 10^7$ ergs par mol. gramme de Cr entre les directions Ox et Oy.

On trouve aussi que le faible ferromagnétisme de Cr est donné rigoureusement dans $W(\Gamma_1)$ seul ($T_{N_1} < T < T_{N_2}$) et approximativement dans W ($T_{N_2} > T$) par la même expression analytique

$$F_{zA} = G_{xA} \frac{b_{xZA}}{g_A - f_A - 2b_{xA}} \quad (3)$$

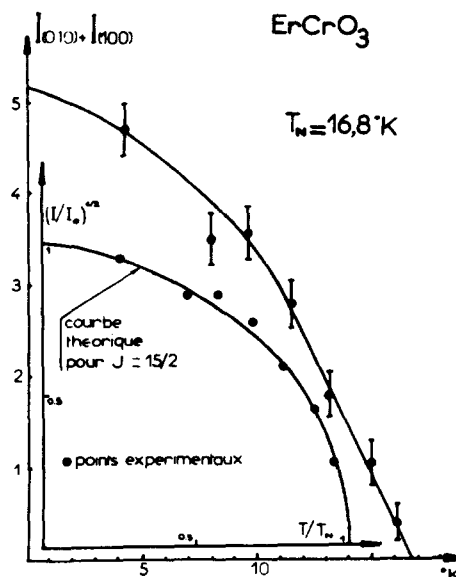


FIG. 2

Détermination de la température de Néel T_{N_2} de ErCrO_3 .

On ne doit pas oublier qu'au-dessous de T_{N_2} le spin de Cr a tourné d'environ 60° . On en déduit que lors de l'établissement de l'ordre antiferromagnétique de la terre rare, le faible ferromagnétisme de Cr doit diminuer de moitié par rapport à la valeur immédiatement au-dessus de T_{N_2} .

Remarque

On a ici le cas où deux représentations différentes Γ_1 et Γ_4 sont couplées dans un hamiltonien d'ordre deux, le couplage étant assuré par la constance des spins de Cr. La minimisation de $W(1)$ conduit à l'annulation du déterminant $\Delta(4)$. λ_A et λ_B sont les "valeurs propres" de la méthode microscopique,⁷ obtenues en annulant Δ_4 et Δ_1 .

$$\Delta = \begin{vmatrix} \Delta_4 & 0 \\ 0 & \Delta_1 \end{vmatrix}$$

$$\Delta_4 = \begin{vmatrix} \frac{g_A}{4} + B_{xA} + \lambda_A & b_{xZA} \\ b_{xZA} & \frac{f_A}{4} + \lambda_A \end{vmatrix}$$

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} \frac{g_A}{4} + b_{yA} + \lambda_A & b_{yA, zB} \\ b_{yA, zB} & \frac{c_A}{4} + b_{zB} + \lambda_B \end{vmatrix} \quad (4)$$

Diffraction neutronique sous champ

Le champ magnétique est appliqué dans la direction du vecteur de diffusion \vec{H} . Il importe de noter que l'observation des intensités de diffraction neutronique d'un échantillon polycristallin permet d'obtenir des résultats que des mesures magnétiques conventionnelles ne peuvent mettre en évidence qu'avec des monocristaux.

C'est ainsi (Fig. 3) que la variation des intensités des raies magnétiques (010) (100) caractéristiques du mode C_z de Er en fonction du champ H appliqué fournit les mêmes résultats que la mesure magnétique de la susceptibilité perpendiculaire de la terre rare (axe de facile aimantation selon Oz , champ selon Ox ou Oy). On trouve avec les notations de Néel⁸ que la somme du champ d'échange et du champ d'anisotropie

$$\frac{n M_B}{2} + \frac{K}{M_B} = 12.000 \text{ Oe.}$$

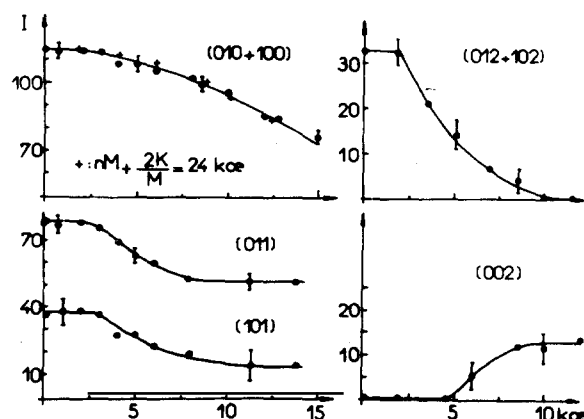


FIG. 3

Variation expérimentales de $I(hkl)$ en fonction du champ H appliqué dans $ErCrO_3$.

La variation de l'intensité (011), dans laquelle intervient un terme d'interférence $G_y C_z$, correspond à la disparition progressive de la composante C_z et de la composante G_y couplée avec C_z dans la représentation Γ_1 . L'intensité finale de (011) est en bon accord avec la valeur calculée pour une composante G_x seule de Cr.

La décroissance de (101) s'explique également par la rotation de la composante G_y de Cr.

Plus spectaculaire est la disparition complète du couple de raies (012) (102), caractéristiques du mode C, dans des champs de l'ordre de 10 kOe. Ici la composante du champ selon Oz est considérable ($= H \cos 35^\circ = 0,82 H$) et la présence d'un phénomène de métamagnétisme est indéniable. Nous n'avons pas trouvé de mécanisme expliquant la forme de la variation de l'intensité de ce couple de raies en fonction du champ H appliqué. De même l'apparition de la raie (002) ne peut s'expliquer que par l'intervention d'un ferromagnétisme dans le plan xOy , c'est-à-dire perpendiculaire au champ appliqué. Nous reprendrons cette étude sur des monocristaux.

Références

1. BERTAUT E. F. et FORRAT F., J. Phys. Rad. 17, 129 (1956).

2. QUEZEL-AMBRUNAZ S. et MARESCHAL J. , Bull. Soc. Fr. Minér. Crist. 86, 204 (1963).
3. BERTAUT E. F. , MARESCHAL J. , PAUTHENET R. et REBOUILLAT J. P. International Conference on Magnetism and Magnetic Materials, San Francisco (1965).
4. ALEONARD R. , MARESCHAL J. , PAUTHENET R. , REBOUILLAT J. P. et ZARUBICA V. , C.R. Acad. Sci. Paris 262, 799 (1966).
5. ALEONARD R. , PAUTHENET R. , REBOUILLAT J. P. et ZARUBICA V. , C.R. Acad. Sci. Paris 262, 866 (1966).
6. WOLLAN E. O. and KOEHLER W. C. , Phys. Rev. 100, 545 (1955).
7. BERTAUT E. F. , Treatise on Magnetism III, p. 150 (Rado and Suhl,) New York (1963).
8. NEEL L. , Ann. de Phys. 5, 232 (1936).

In ErCrO_3 the Cr spins order antiferromagnetically at $T_{N_1} = 133^\circ \text{K}$ in a G_x arrangement belonging to the representation Γ_4 and stay along Ox until 20°K at least. At $T_{N_2} = 16.8^\circ \text{K}$ Er is ordering in a C_z arrangement belonging to the identity representation Γ_1 . Simultaneously the Cr spins turn by 55° in the Oxy plane by coupling with Γ_1 . A magnetic field applied at 4.2°K along Oz makes disappear the Oy component of the Cr spins and appear a metamagnetism of Er. NdCrO_3 has a similar spin structure. At 4.2°K the moments of Er and Nd are 5.2 and $1.3 \mu_B$ respectively.