

PROPRIETES MAGNETIQUES DES OXYSELENIURES DE Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm ET STRUCTURE MAGNETIQUE DE $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$ ET DE $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{Se}$

G. Quezel

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal C.N.R.S., Cédex 166, 38-Grenoble-Gare

et

J. Rossat-Mignod et Ho Yu Lang

Laboratoire de Diffraction Neutronique, C.E.N.G., Cédex 85, 38-Grenoble-Gare

(Reçu le 19 Novembre 1971 par E.F. Bertaut)

Les propriétés magnétiques des oxyséléniures de Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm sont voisines de celles des oxysulfures correspondants; cependant, à basse température, l'anisotropie des oxyséléniures de Tb, Dy, Ho est très différente de celle des oxysulfures. Les structures magnétiques de $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$ et de $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{Se}$ sont les mêmes que celles de $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$ et $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$, avec des valeurs légèrement différentes pour les moments magnétiques.

LES OXYSELÉNIURES de terres rares, $T_2\text{O}_2\text{Se}$, constituent une série isomorphe des oxysulfures $T_2\text{O}_2\text{S}$. La structure cristalline est hexagonale: groupe d'espace $P\bar{3}m_1 - D_{3d}^3$, avec $2T$ en $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, u)$, 20 en $\pm(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, v)$, Se en (000). Les ions terres rares T^{3+} sont placés dans des sites équivalents de symétrie C_{3v} .

Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés magnétiques de ces composés,^{2,3} nous présentons ici les résultats de mesures effectuées sur les oxyséléniures de Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, ainsi que les structures magnétiques de $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$ et $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{Se}$.

MESURES MAGNETIQUES

Les mesures magnétiques ont été effectuées sur des échantillons polycristallins. La susceptibilité a été étudiée entre 2 et 300K à l'aide d'une balance de translation; l'aimantation a été mesurée en fonction du champ magnétique appliqué, aux très basses températures, grâce à une méthode d'extraction axiale.

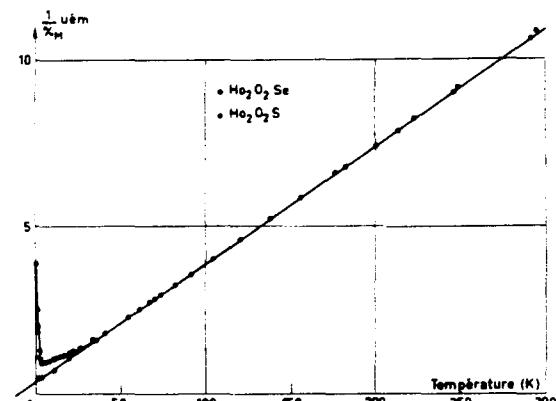


FIG. 1. Inverse des susceptibilités molaires de $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$ et $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{S}$ en fonction de la température.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1 et comparés à ceux obtenus pour les oxysulfures. Les propriétés paramagnétiques des deux séries sont très voisines: les susceptibilités sont très bien représentées par des lois

Tableau 1. Constantes de Curie, températures d'ordre et températures de Curie paramagnétiques des oxyséléniums et oxysulfures de terres rares

Composé	Constante de Curie molaire de l'ion libre $C_M = g^2 / 8 \cdot J(J + 1)$ (u.e.m.)	C_M mesuré entre 0 et 300 K (u.e.m.)	T_N (K)	Θ_p (K)
Gd ₂ O ₂ Se	7,88	7,81	6,7	- 18,7
Gd ₂ O ₂ S	7,88	7,92	5,7	- 18
Tb ₂ O ₂ Se	11,82	12	7	- 18
Tb ₂ O ₂ S	11,82	11,8	7,7	- 17
Dy ₂ O ₂ Se	14,15	14,3	8,5	- 16
Dy ₂ O ₂ S	14,15	14,15	5,85	- 14,8
Ho ₂ O ₂ Se	14,05	14,15	4	- 8
Ho ₂ O ₂ S	14,05	14,05	2,5	- 8
Er ₂ O ₂ Se	11,48	11,65		- 6,5
Er ₂ O ₂ S	11,48	11,62		- 6,5
Tm ₂ O ₂ Se	7,15	7,02		- 5,5
Tm ₂ O ₂ S	7,15	7,14		- 9,5

de Curie-Weiss (Fig. 1), avec des constantes de Curie égales à celles des ions libres et des températures de Curie paramagnétiques variant très peu lorsque nous passons de l'oxysulfure à l'oxysélénium. Par contre, les propriétés dans le domaine ordonné peuvent être différentes: la figure 1 permet de comparer les susceptibilités antiferromagnétiques de Ho₂O₂Se et de Ho₂O₂S. A la grande anisotropie de Ho₂O₂Se correspond une température d'ordre nettement plus élevée que pour l'oxysulfure; nous retrouvons un résultat identique pour Dy₂O₂Se et Dy₂O₂S, alors qu'au contraire l'anisotropie de Tb₂O₂Se, inférieure à celle de Tb₂O₂S entraîne une température d'ordre plus basse pour l'oxysélénium (Fig. 2).

La figure 3 représente la variation de l'aimantation de Ho₂O₂Se en fonction du champ magnétique appliqué, à la température de 1,134 K. Nous remarquons la présence d'une transition semblable à un phénomène de spin-flop, vers 8 à 9 koe; nous remarquons également qu'il est difficile de saturer l'aimantation (à 75 koe, nous avons seulement $6\mu_B$ par ion).

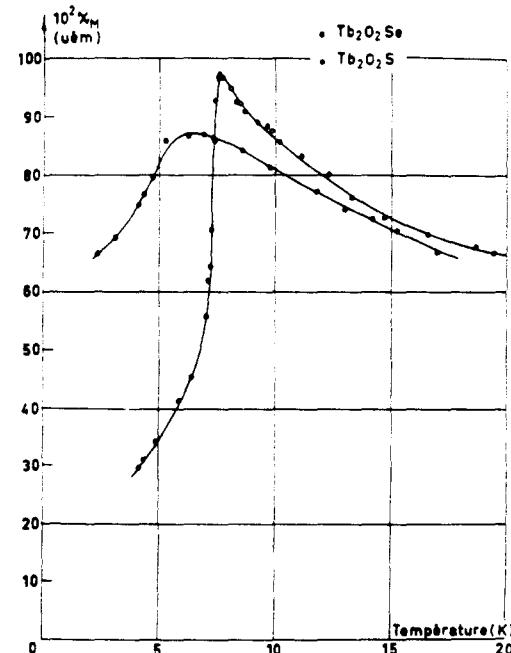
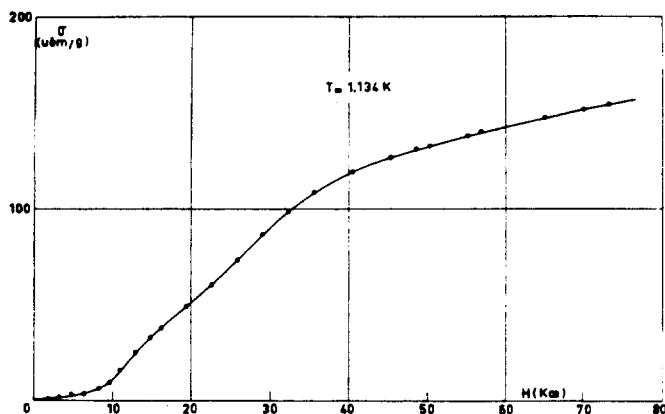


FIG. 2. Susceptibilité molaire de Tb₂O₂Se et Tb₂O₂S en fonction de la température.

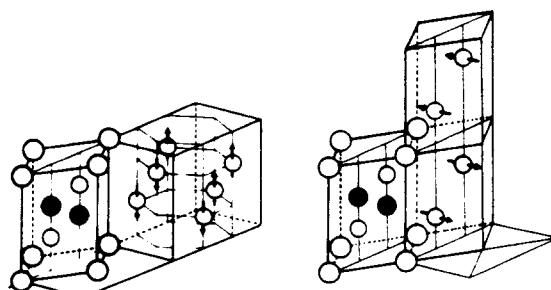
FIG. 3. Aimantation de $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$ en fonction du champ magnétique appliqué.Tableau 2. Intensités magnétiques observées et calculées pour les composés $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$ et $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{Se}$ (les indices des raies magnétiques sont donnés dans la maille magnétique correspondante)

$\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$			$\text{Yb}_2\text{O}_2\text{Se}$						
h	k	l	I_{obs}	I_{cal}	h	k	l	I_{obs}	I_{cal}
0	1	0	2036	2036	0	0	1	105	101
0	1	1	748	728	0	0	3	30	29
1	0	1	3362	3374	1	0	1	250	240
0	1	2	686	693	0	0	5	600	606
1	0	2	3527	3360	1	0	3	200	179
1	2	0			1	0	5		
1	2	1	1987	1848					
0	1	3	3092	3220					
0	3	1							
1	0	3	670	532					
0	3	2	2987	2828					
2	1	0							
2	1	1	1585	1582					

STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$

Nous avons effectué deux diagrammes de diffraction neutronique, l'un à la température ambiante l'autre à 1,5 K environ. Le diagramme nucléaire a permis d'affiner les paramètres de position atomique de la terre rare et de l'oxygène: nous avons obtenu $u = 0,287 \pm 0,004$ et $v = 0,619 \pm 0,005$ avec un facteur de véracité de 5,7 pour cent.

Les raies magnétiques obtenues à 1,5 K s'indexent dans une maille orthohexagonale. Les

FIG. 4. Structures magnétiques de $\text{Ho}_2\text{O}_2\text{Se}$ et $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{Se}$

moments magnétiques des ions situés en $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} u)$ et $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} u)$, dans la maille cristallographique, sont antiparallèles et dirigés selon l'axe *c* (Fig. 4). La valeur du moment magnétique est de $9,3 \pm 0,2 \mu_B$ à $1,5 K$, cette valeur est proche du moment correspondant à un doublet $|\pm 8\rangle$. Dans le Tableau 2 nous avons reporté la valeur des intensités magnétiques calculées et observées; nous avons obtenu un facteur de véracité de 3,8 pour cent.

STRUCTURE MAGNÉTIQUE DE Yb_2O_2Se

Les paramètres de position atomique ont été affinés à partir des raies nucléaires: $u = 0,290 \pm 0,004$ et $v = 0,636 \pm 0,005$ avec un facteur de véracité de 9,5 pour cent.

Pour ce composé la maille magnétique est hexagonale double selon *c*; les moments magnétiques des ions en $(\frac{1}{3} \frac{2}{3} u)$ et $(\frac{2}{3} \frac{1}{3} - u)$ sont

parallèles et dans le plan de base (Fig. 4): la direction ne peut être précisée à cause de la présence de domaines antiferromagnétiques. Les intensités magnétiques calculées et observées sont comparées dans le Tableau 2; le facteur de véracité est de 3,5 pour cent, et le moment magnétique à $1,5 K$ vaut $1,6 \pm 0,1 \mu_B$.

Les structures des oxyséléniures d'holmium et d'ytterbium sont identiques à celles des oxy-sulfures correspondants,^{4,5} mis à part une légère variation de la valeur du moment magnétique.

Cependant les mesures de susceptibilité mettent en évidence une différence importante d'anisotropie entre les oxyséléniures de Tb, Dy et Ho et les oxy-sulfures correspondants.² Cette différence s'interprète par une légère différence dans la position et les fonctions d'onde des niveaux de champ cristallin.

REFERENCES

1. EICK H.A. *Acta Crystallogr.* **13**, 16 (1960).
2. QUEZEL G., BALLESTRACCI R. et ROSSAT-MIGNOD J., *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 669, (1969).
3. ROSSAT-MIGNOD J., BALLESTRACCI R., QUEZEL G. et TCHEOU F. *Colloque International du C.N.R.S. sur les 'Éléments des terres rares'*, Grenoble, (1969).
4. BALLESTRACCI R., BERTAUT E.F. et QUEZEL G. *J. Phys. Chem Solids* **29**, 1001 (1968).
5. BALLESTRACCI R. et ROSSAT-MIGNOD J., *Solid State Commun.* **7**, 1011 (1969).

Magnetic properties of rare earth oxyselenides T_2O_2Se and oxy-sulfides T_2O_2S (with $T = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$) are quite similar; however, low temperature anisotropy of Tb, Dy, Ho oxyselenides is very different as compared to that of the corresponding oxy-sulfides. Magnetic structures of Ho_2O_2Se and Yb_2O_2Se are the same as those of Ho_2O_2S and Yb_2O_2S , with slightly different values for the magnetic moments.