

STRUCTURES MAGNETIQUES DE TbFeO₃

E. F. Bertaut, J. Chappert, J. Mareschal,
J. P. Rebouillat et J. Sivardi  re

CEN-G et CNRS, Rue des Martyrs, 38-Grenoble, France

(Reçu le 24 fevrier 1967 par E. F. Bertaut)

TbFeO₃ de structure pérovskite (groupe Pbnnm) est étudié par diffraction neutronique, mesures magnétiques et effet Mössbauer. A 97°K les spins du fer sont ordonnés suivant le mode G_x appartenant  la représentation Γ_4 ;  4,2°K les spins du terbium sont ordonnés suivant les modes F_x et C_y (Γ_2), et ceux du fer suivant G_x couplés dans la même représentation Γ_2 ;  1,5°K on observe les modes A_x et G_y (Γ_8) pour le terbium et un mode G (probablement G_x  Γ_4) découplé du terbium pour le fer. Les températures de Néel des trois structures magnétiques sont respectivement 681°K 8,4°K et 3,1°K.

Structure cristallographique

TbFeO₃ CRISTALLISE dans le groupe d'espace Pbnnm, avec 4 molécules par maille. Les atomes de Fe occupent le site 4b, les atomes de Tb et les atomes d'oxygène O_I le site 4c, et les atomes d'oxygène O_{II} le site 8d. Les paramètres de la maille sont : a = 5,326   ; b = 5,602   ; c = 7,635   . Un affinement des valeurs des paramètres des atomes Tb, O_I, O_{II} conduit  Tb(x = -0,0185 ; y = 0,066), O_I (x = 0,110 ; y = 0,458), O_{II} (x = -0,308; y = 0,306; z = 0,053).

Structures magnétiques

Trois diagrammes de diffraction neutronique ont été enregistrés  97, 4,2 et 1,5°K respectivement. A 97°K le réseau de Fe est ordonné antiferromagnétiquement et proche de la saturation;  4 et 1,5°K les réseaux de Fe et Tb sont ordonnés. Dans les trois cas, les mailles chimique et magnétique sont identiques.

Dans l'hypothèse d'un hamiltonien d'ordre 2, seuls sont couplés les modes appartenant  une même repr  sentation² du groupe cristallographique. Pour le tableau des représentations du groupe Pbnnm, ainsi que pour les notations nous renvoyons  la référence.³

Le tableau ci-dessous indique des raies les plus fortes des modes du terbium.

Diagramme  97°K - Les raies magnétiques observées sont du type: h + k = 2n + 1, ℓ = 2n + 1, d'où un arrangement antiferromagnétique G du fer, conséquence des interactions négatives de superéchange Fe-O-Fe  environ 180°. L'étude des intensités des raies montre que G est dirigé suivant Ox et que le moment du fer G_x = 4,8 ± 0,02 μ_B est proche de la saturation.

Diagramme  4,2°K - Les raies (100) et (102) qui apparaissent  la température de l'hélium caractérisent un mode C du terbium. La raie

Raies observées	h + k pair	h + k impair
ℓ pair	F	C
ℓ impair	A	G

(010) étant nulle, ce mode est dirigé suivant Oy. Les intensités des raies (110), (020), (002) et (112) sont supérieures à celles du diagramme précédent, ceci indique la présence d'un mode F sur le terbium. Cy appartenant à la représentation Γ_2 de Pbnn, F est dirigé suivant Ox, ce que confirme l'absence de la raie (200).

D'autre part, la variation de 3 à 1,4 du rapport des intensités des raies (001) et (101) caractéristiques de l'ordre du fer, montre que le fer se réordonne suivant le mode Gz, qui appartient lui aussi à la représentation Γ_2 .

Nous obtenons finalement: $G_z = 4,8 \mu_B$ pour le fer et $F_x = 2,4 \mu_B$, $C_y = 1,9 \mu_B$ (soit un moment total de $3,08 \mu_B$) pour le terbium.

L'étude des termes d'interférence montre que $F_x C_y < 0$, $F_x G_z < 0$, $C_y G_z > 0$. On a donc ici un cas de configuration magnétique absolue ⁴ (Cf. Fig. 1a).

Diagramme à 1,5°K - Si on pompe sur l'hélium, de fortes raies (001) et (111) apparaissent, indiquant un mode A pour le terbium. En même temps les raies caractéristiques du mode C ont disparu. D'autre part les intensités des raies (011) et (101) sont très modifiées, ce qui

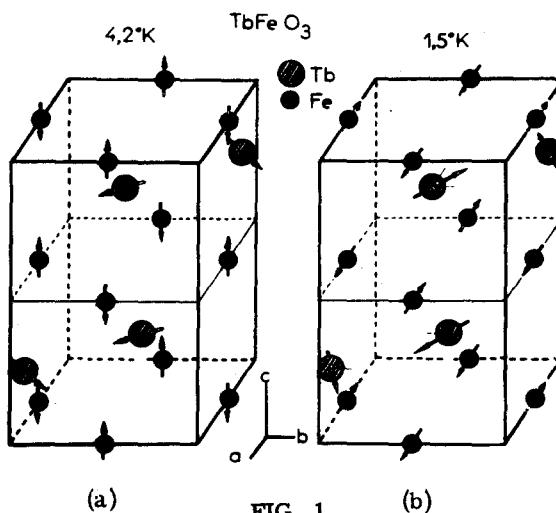


FIG. 1

- a. Structure magnétique à 4,2°K.
Tb selon $F_x C_y$; Fe selon G_z .
- b. Structure magnétique à 1,5°K.
Tb selon $A_x G_y$; Fe selon G_x
(modèle 1).

TABLEAU I

	1er modèle	2e modèle
Fer	$G_x = 4,8$	$G_z = 4,8$
Terbium	$A_x = 6,61$ $G_y = 5,6$ $A_x G_y > 0$	$A_x = 6,61$ $G_y = 4,76$ $A_x G_y < 0$
Moment total (saturation $M = 9$)	$M = 8,6$	$M = 8,12$

correspond à un mode G pour le terbium. Les modes A et G sur la terre rare ne sont couplés que dans les représentations Γ_5 et Γ_6 . L'expérience impose le choix de Γ_6 , soit des modes A_x et G_y . Le fer porte toujours un mode G, mais deux modèles avec G_x ou G_z sont compatibles avec le diagramme observé. (Cf. Fig. 1b).

Températures de transitions

1. La température de Néel de l'ordre

G_x du fer est ${}^5 T_{N1} = 681^\circ K$. En même temps apparaît un "faible ferromagnétisme".

2. Les températures respectives de Néel $T_{N2} \approx 8,4^\circ K$ et $T_{N3} \approx 3,1^\circ K$ des ordres $F_x C_y$ et $A_x G_y$ du terbium sont déduites de la variation thermique de l'aimantation en champ faible (100 Oe) ou nul (Cf. Fig. 2).

À-dessus de T_{N2} , on observe une aimantation non nulle car le terbium, paramagnétique,

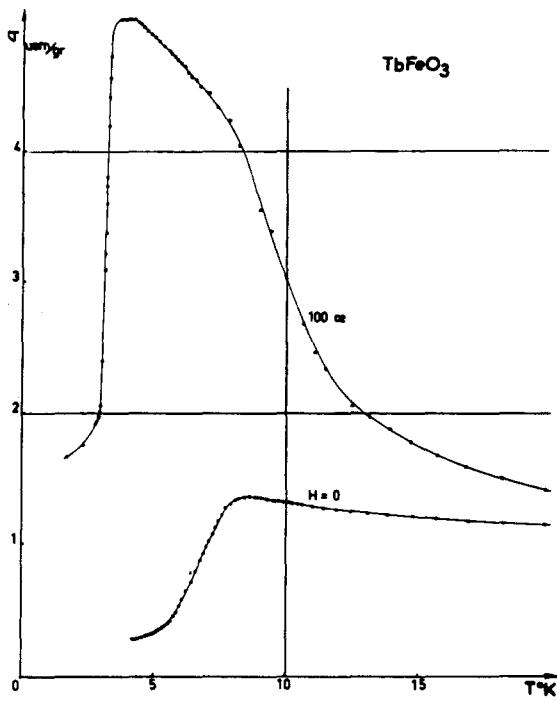


FIG. 2

Variations thermiques de l'aimantation, en haut dans un champ $H = 100$ oe, en bas dans un champ H nul.

est polarisé par le faible ferromagnétisme du fer, lequel est observé seul au-dessous de $3,1^\circ\text{K}$. La valeur de T_{N3} a été confirmée par la variation des intensités des raies (001) et (100) en fonction de la température.

Effet Mössbauer

Dans l'état paramagnétique nous mesurons l'écart entre les raies Mössbauer dues au couplage quadrupolaire:

$$\frac{e^2 q Q}{2} = 0,20 \text{ mm/s}$$

Dans l'état ordonné, nous mesurons:

$$4\epsilon = \frac{e^2 q Q}{2} [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi].$$

Q est le moment quadrupolaire du noyau de Fe 57, q la composante principale majeure du gradient de champ électrique au niveau du noyau (très faible car le site octaédrique du fer est peu déformé), θ l'angle entre l'aimantation et l'axe majeur Δ , φ la longitude de l'aimantation dans le trièdre principal du tenseur gradient de champ, et η le paramètre d'asymétrie.

$$300^\circ\text{K} \quad \epsilon = 0,17 \pm 0,05 \text{ mm/s}$$

$$4,2^\circ\text{K} \quad \epsilon = 0,20 \text{ mm/s}$$

$$1,5^\circ\text{K} \quad \epsilon = 0,23 \text{ mm/s}$$

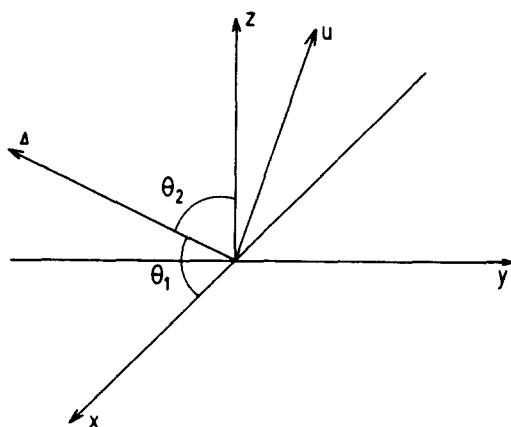


FIG. 3
Position de l'axe majeur Δ dans le repère cristallographique x y z.

$$\begin{aligned} \Phi &\approx \begin{Bmatrix} -1 & . & . \\ . & -4 & . \\ . & . & +5 \end{Bmatrix} \\ \eta &\approx \frac{3}{5} \quad \varphi = 0 \end{aligned}$$

Le tenseur gradient de champ a été calculé dans un modèle de charges ponctuelles, sa forme générale dépend peu des paramètres atomiques: l'axe Δ est proche de la bissectrice de l'angle Oxz; dans le trièdre principal ($y \perp \Delta$) (Cf. Fig. 3).

Nous pouvons alors interpréter la faible variation de 4ϵ avec la température. Quand l'aimantation du fer passe de Ox à Oz, l'angle θ varie peu de θ_1 à θ_2 et on ne peut mettre la transition en évidence (cependant la finesse des raies confirme le caractère collinéaire de la structure).

Un changement de signe de 4ϵ avait été observé par Chappert et Imbert⁶ dans HoFeO₃ et ErHoO₃, mais il ne semble pas significatif. En effet la quantité $(3 \cos^2 \theta - 1 + n \sin^2 \theta \cos 2\varphi)$ s'annule pour $\theta_0 \approx 65^\circ$. Il suffit alors de supposer que l'axe Δ sortant un peu du plan Oxz, les valeurs θ_1 et θ_2 encadrent θ_0 pour les ferrites HoFeO₃ et ErHoO₃, non pour TbFeO₃. Par ailleurs le ferromagnétisme du terbium à 4,2 K ne modifie pas le champ hyperfin au niveau du noyau du fer à la précision près de nos mesures.

Interpretations physiques

A 4,2 K, les deux sous-réseaux de fer et de terbium sont certainement couplés (échange indirect fer-terbium), les 3 modes observés Fx, Cy et Gz appartenant à la même représentation Γ_2 et l'ordre du fer étant perturbé quand la terre rare s'ordonne.

De plus nous pouvons apprécier l'augmentation ΔE_a d'énergie d'anisotropie quand l'aimantation du fer passe de la direction facile Ox à la direction plus difficile Oz grâce au couplage de Gz avec FxCy de la terre rare. En effet l'énergie dipolaire des deux sous-réseaux à 4,2 K est de la forme: $W = W(Tb) + W(Fe) + W(\text{couplage})$ (le terme de couplage disparaît dans l'expression de W à 1,5 K). Nous obtenons :

$$W(Tb) = + 0,6 \cdot 10^7 \text{ ergs}; W(Fe) = 6 \cdot 10^5 \text{ ergs}; \\ W(\text{couplage}) = - 4,7 \cdot 10^7 \text{ ergs}.$$

Comparant alors les énergies libres des arrangements (FxCyGz) et (FxCyGx), nous obtenons: $\Delta E_a < 0,47 \cdot 10^8 \text{ ergs}$.

Au contraire à 1,5 K, les deux sous-réseaux sont probablement découpés puisque les modes du terbium appartiennent à la représentation Γ_8 exclue pour Fe; par ailleurs on peut

supposer que sans couplage le fer retrouve l'ordre Gx qu'il possédait en l'absence d'ordre du terbium (premier modèle du Tableau 1).

Le découplage des deux sous-réseaux et la faible valeur de la température T_{N_3} suggèrent que l'ordre du terbium est dû pour une large part à l'interaction dipolaire W. Celle-ci calculée par la méthode⁷ dépend peu du modèle 1 ou 2 choisi et vaut environ : $W = -9 \cdot 10^7 \text{ ergs}$. W a été calculée pour différentes positions des moments du terbium dans le plan Oxy: la position d'équilibre observée est éloignée d'un minimum d'énergie; le champ cristallin joue probablement un rôle prépondérant dans l'orientation des moments du terbium.

Conclusion

L'étude de TbFeO₃ a été entreprise à la suite de celle de TbCrO₃.⁸ Dans TbCrO₃ le terbium est probablement ordonné à 4 K suivant le mode FxCy; au-dessous de 3 K, un nouveau type d'ordre dérivé des modes A et G s'établit dans une maille double selon b; cet ordre est caractérisé par des feuillets antiferromagnétiques parallèles à Oyz et par l'existence de fautes d'empilement: une telle structure ne se retrouve pas dans le ferrite, bien qu'un caractère commun subsiste, à savoir le découplage de l'ordre magnétique de Tb de celui du métal de transition.

Remarquons enfin que la structure magnétique de TbFeO₃ est identique, à 97 K et 4,2 K, à celles de HoFeO₃⁹ et HoCrO₃¹⁰. Le Tableau 2 résume les résultats.

Le métal de transition est en $0 \frac{1}{2} 0; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$.

La terre rare est en $x \ y \frac{1}{4}; \bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{3}{4}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{4}$.

Les modes F G C et A correspondent aux séquences respectives (+++), (+--), (+--) et (+++) des spins dans l'ordre indiqué.

Remarques

En langage de groupes magnétiques ou de (SHUBNIKOV) les représentations Γ_2 , Γ_4 et Γ_8 correspondent respectivement aux groupes Pb'n'm', Pb'n'm. Si le modèle Gx(Fe) (Γ_4), AxGy (Tb) (Γ_8) est correct, la symétrie magnétique globale (c'est-à-dire l'intersection des groupes Pb'n'm et Pbnm') serait triclinique.

TABLEAU II

	Métal de transition		Terre rare	
	97°K	4,2°K	4,2°K	1,5°K
TbFeO ₃	Gx = 4,8 μ _B	Gz = 4,8 μ _B	Fx = 2,4 μ _B Cy = 1,9 μ _B M = 3,08 μ _B	Ax = 6,61 μ _B Gy = 5,6 μ _B M = 8,6 μ _B
TbCrO ₃	Gz	Gz = 2,85 μ _B	Fx Cy	Cxy = 1,4 μ _B X = 8,5 μ _B M = 8,6 μ _B
HoFeO ₃	Gx	Gz = 4,6 μ _B		Fx = 3,4 μ _B Cy = 7,5 μ _B M = 8,2 μ _B
HoCrO ₃	Gxz	Gz = 2,94 μ _B		Fx = 3,4 μ _B Cy = 7,0 μ _B M = 7,75 μ _B

Références

1. EIBSCHUTZ M., Acta Cryst. **19**, 337 (1965).
2. BERTAUT E. F., Treatise on Magnetism. Vol. III, p. 149 (Eds Rado et Suhl).
3. BERTAUT E. F. et MARESCHAL J. "Structures Magnétiques de ErCrO₃ et NdCrO₃" Solid State Communications (1967).
4. BERTAUT E. F., Conference de Magnétisme, Dresden 13-15 octobre (1966).
5. GORODETSKY G. et TREVES D., Int. Conf. on Magnetism, Nottingham, p. 606 (1964).
6. CHAPPERT J. et IMBERT P., J. Phys. Rad. **24**, 412 (1963).
7. BERTAUT E. F., C.R. Acad. Sc. **246**, 3335 (1958).
8. BERTAUT E. F. et MARESCHAL J., à paraître
9. KOEHLER W.C., WOLLAN E.O. et WILKINSON M.K., Phys. Rev. **118**, 58 (1960).
10. BERTAUT E. F. et al., Int. Conf. on magnetism, Nottingham, p. 275 (1964).

TbFeO₃ of the perovskite structure type (group Pbnm) is studied by neutron diffraction, magnetic measurements and Mössbauer

effect. At 97°K, the iron spins order in a G_x mode belonging to the representation Γ_4 ; at 4,2°K the terbium spins order in F_x and C_y modes (Γ_2) and those of iron in a G_z mode, thus coupled in the same representation Γ_2 ; at 1,5°K one observes the modes A_x and G_y (Γ_8) for Tb and a G mode (probably G_x \in Γ_4) for Fe decoupled from Tb. The Néel temperatures of the three magnetic structures are respectively 681°K, 8,4°K and 3,1°K.