

**ÉTUDE MAGNÉTIQUE ET DIFFRACTION
NEUTRONIQUE DANS LES COMPOSÉS DyOCl ET
TbOCl**

D. Elmaleh, Daniel Fruchart, J. Joubert

► **To cite this version:**

D. Elmaleh, Daniel Fruchart, J. Joubert. ÉTUDE MAGNÉTIQUE ET DIFFRACTION NEUTRONIQUE DANS LES COMPOSÉS DyOCl ET TbOCl. Journal de Physique Colloques, 1971, 32 (C1), pp.C1-741-C1-743. <10.1051/jphyscol:19711256>. <jpa-00214086>

HAL Id: jpa-00214086

<https://hal.archives-ouvertes.fr/jpa-00214086>

Submitted on 1 Jan 1971

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉTUDE MAGNÉTIQUE ET DIFFRACTION NEUTRONIQUE DANS LES COMPOSÉS DyOCl ET TbOCl

D. ELMALEH, D. FRUCHART et J. C. JOUBERT

L. E. P. M., C. N. R. S., Grenoble, France

Résumé. — Les oxychlorures DyOCl et TbOCl sont des composés de structure type PbFCl appartenant au groupe d'espace $P4/nmm-D_{4h}^7$. L'étude magnétique de ces composés a permis de mettre en évidence un ordre antiferromagnétique, caractérisé par une température de Néel de 9 °K pour DyOCl et 4 °K pour TbOCl. La structure magnétique de DyOCl, obtenue par diffraction neutronique, est décrite par le vecteur de propagation $k = (0\ 0\ \frac{1}{2})$ et appartient à la représentation bidimensionnelle E_g du groupe $P4/nmm-D_{4h}^7$. Le diagramme de diffraction neutronique de TbOCl dans le domaine ordonné révèle une surstructure magnétique complexe, non encore élucidée.

Abstract. — Both oxychlorides DyOCl and TbOCl belong to the structure type PbFCl, with the space group $P4/nmm-D_{4h}^7$. At low temperature these compounds undergo an antiferromagnetic transition with Néel temperatures of 9 °K and 4 °K respectively. Magnetic structure of DyOCl, as resolved by neutron diffraction, is propagated by the wave vector $k = (0\ 0\ \frac{1}{2})$ and belongs to the two dimensional representation E_g of the space group $P4/nmm-D_{4h}^7$. The neutron diffraction pattern of TbOCl in the ordered phase can be interpreted with an elementary cell of $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times 4c$. The magnetic superstructure is still under investigation.

I. Données cristallographiques. — La structure cristalline de DyOCl et TbOCl a été étudiée par Templeton et Dauben [1]. Elle est du type PbFCl de groupe d'espace $P4/nmm-D_{4h}^7$. Les paramètres de maille sont :

$$\begin{array}{lll} a = 3,911 \text{ \AA} & c = 6,62 \text{ \AA} & \text{pour DyOCl} \\ a = 3,927 \text{ \AA} & c = 6,645 \text{ \AA} & \text{pour TbOCl} \end{array}$$

Le nombre d'unités de formule par maille est $Z = 2$ et les positions atomiques sont :

$$\begin{array}{l} 2\ 0 \qquad \qquad \qquad \text{en } (2\ a) \\ 2\ \text{Cl et } 2\ \text{Dy (ou } 2\ \text{Tb) en } (2\ c) : 0\ \frac{1}{2}\ z ; \frac{1}{2}\ 0\ \bar{z} \end{array}$$

A notre connaissance, les paramètres z_{Cl} , z_{Dy} et z_{Tb} n'ont pas été précisés. A partir de diffractogrammes de poudre, effectués à la longueur d'onde

$$\lambda_{Fe\ K\alpha_1} = 1,935\ 9 \text{ \AA}$$

à l'aide d'un goniomètre à monochromateur, nous avons affiné les paramètres de structure de DyOCl et TbOCl à l'aide de l'ordinateur du laboratoire.

Les résultats sont consignés dans le tableau I.

II. Mesures magnétiques. — Par la méthode d'extraction axiale, nous avons mesuré, entre 1,6 °K et 250 °K, la variation de l'aimantation spécifique σ d'échantillons polycristallins de DyOCl et TbOCl en fonction du champ appliqué.

1. DyOCl. — L'allure de la courbe $\frac{1}{\chi_g}(T)$ (Fig. 1) montre l'apparition d'un ordre antiferromagnétique au-dessous de la température de Néel, $T_N = 9\ ^\circ\text{K}$.

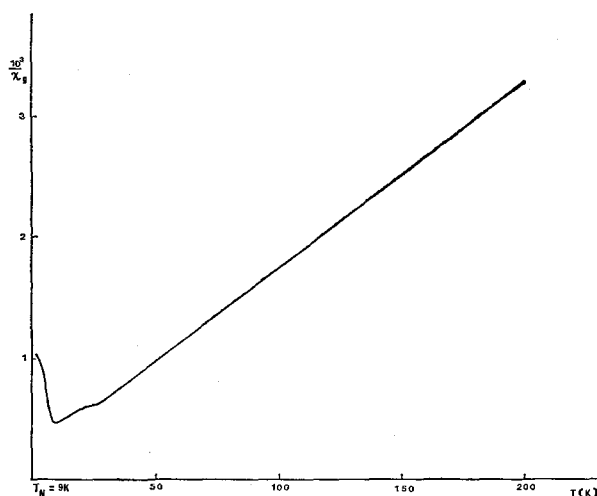


FIG. 1. — Courbe $\frac{1}{\chi_g}(T)$ de DyOCl.

La constante de Curie molaire relative au domaine de températures $T > 25\ ^\circ\text{K}$ est $C_M = 13,95$; elle correspond à un moment magnétique observé

$$\mu_{obs} = 10,5\ \mu_B,$$

très peu différent de celui de l'ion libre Dy^{3+} soit $\mu_{th} = 10,6\ \mu_B$.

Au-dessous du point de Néel, on observe une transition de l'état antiferromagnétique à un état ferromagnétique induit avec un champ critique de 14 kOe à $T = 4,2\ ^\circ\text{K}$: au-delà de ce champ critique, l'aiman-

TABLEAU I

	a (Å)	c (Å)	z_{Cl}	z_{TR}	$R = \frac{\sum I_0 - I_c }{\sum I_0}$
DyOCl	$3,920 \pm 0,002$	$6,602 \pm 0,002$	$0,629 \pm 0,004$	$0,168 \pm 0,001$	7,5 %
TbOCl	$3,921 \pm 0,002$	$6,628 \pm 0,002$	$0,63 \pm 0,01$	$0,166 \pm 0,003$	8,1 %

tation croît rapidement, puis tend à se saturer. La courbe $\sigma(H)$ obtenue en champ descendant ne coïncide pas avec celle obtenue en champ montant : il y a un hystérésis.

2. TbOCl. — L'oxychlorure de terbium a un comportement antiferromagnétique au-dessous de la température de Néel, $T_N = 4$ °K (Fig. 2). La constante de

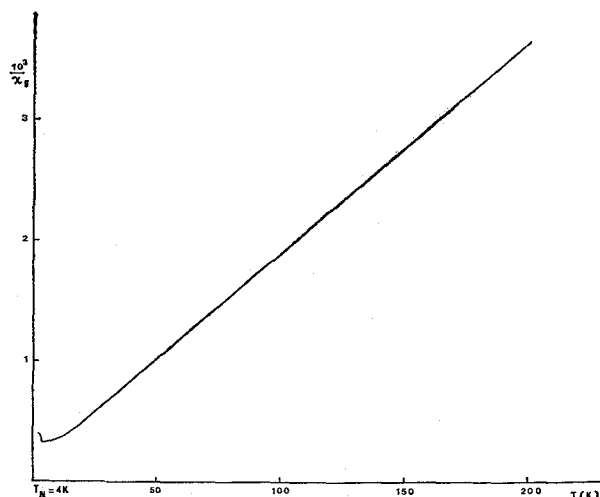


FIG. 1.

Curie molaire observée, $C_M = 12,05$ et le moment qui s'en déduit, $\mu_{obs} = 9,84 \mu_B$, concordent assez bien avec les valeurs correspondant à l'ion libre Tb^{3+} , $C_M = 11,82$ et $\mu_{th} = 9,7 \mu_B$.

Les courbes d'aimantation $\sigma(H)$ réalisées dans le domaine ordonné, pour H variant de 0 à 82 kOe, ne montrent pas de comportement métamagnétique, contrairement à ce qui a lieu pour DyOCl.

III. Diffraction neutronique. — 1. CAS DE DyOCl.

— Les diagrammes de diffraction neutronique ont été réalisés à deux températures différentes. A 77 °K, on est dans le domaine paramagnétique et les raies nucléaires observées confirment bien la structure déduite de l'étude aux rayons X (tableau II).

A la température de l'hélium pompé, on observe des raies de surstructure magnétique indexables dans une maille quadratique doublée suivant l'axe c . Ces

TABLEAU II

hkl	I_{N-calc}	I_{N-obs} (normalisées)
1 0 1	17,78	17,7
1 1 0	67,81	66,3
1 0 2	184,03	169,9
1 1 2	69,30	75,4
2 0 0	160,69	157,5
1 1 3	72,59	81,7
2 1 2	343,69	347,1

$$R = \frac{\sum |I_{N-obs} - I_{N-calc}|}{\sum I_{N-obs}} = 2,9 \%$$

raies sont donc caractérisées par un vecteur de propagation unique $\mathbf{k} = (0 \ 0 \ \frac{1}{2})$.

Les modèles possibles de structure magnétique correspondent aux successions $(+ + - -)$ et $(+ - - +)$ des plans de moments aux cotes $z = 0,084$; $0,416$; $0,584$; $0,916$ de la maille magnétique.

1.1 *Théorie macroscopique.* — Nous utilisons la méthode macroscopique proposée par E. F. Bertaut [2] qui permet d'associer tous les modes magnétiques correspondant à chaque représentation irréductible du groupe cristallographique, pour un vecteur de propagation \mathbf{k} donné. Dans l'hypothèse d'une approximation d'ordre deux pour l'hamiltonien de spins, les modes appartenant à des représentations différentes ne peuvent être couplés.

Choisissons comme éléments générateurs du groupe $P4/nmm$:

- l'axe quaternaire 4_z en $0 \ \frac{1}{2} \ z$
- l'axe hélicoïdal 2_{1x} $x \ \frac{1}{4} \ 0$
- le centre d'inversion $\bar{1}$ $\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$.

Les relations entre générateurs permettent d'écrire les matrices des différentes représentations du groupe associé au vecteur $\mathbf{k} = (0 \ 0 \ \frac{1}{2})$. La représentation Γ_{spin}^6 , opérant sur les composantes des deux spins de la maille chimique, est réduite suivant :

$$\Gamma_{spin}^6 = A_{2g} + A_{1u} + E_g + E_u$$

(tableau III). Seul le mode $(+ + - -)$ est à retenir. Le meilleur accord entre intensités magnétiques

TABLEAU III

Générateurs Représentations	$4_z \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$	$2_x \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$	$\bar{1} \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \ 0$	Vecteurs de base
A_{2g}	1	-1	1	$S_{1z} + S_{2z}$
A_{1u}	1	1	-1	$S_{1z} - S_{2z}$
E_g	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} S_{1x} + S_{2x} \\ S_{1y} + S_{2y} \end{bmatrix}$
E_u	$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} S_{1x} - S_{2x} \\ -S_{1y} + S_{2y} \end{bmatrix}$

observées et calculées est obtenu lorsque les spins sont dans un plan perpendiculaire à l'axe c : le facteur de véracité est $R = 8,5 \%$ (tableau IV).

TABLEAU IV

hkl	I_{obs}	I_{calc}
0 0 1	34,25	32,27
0 0 3	121,70	116,96
1 0 1	193,40	181,73
1 1 1	51,70	51,55
1 1 3	196,00	231,75
1 0 5	236,00	218,77

$$R = \frac{\sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}|}{\sum I_{\text{obs}}} = 8,5 \%$$

Le moment porté par Dy^{3+} obtenu à partir des intensités magnétiques observées, est

$$\mu_{\text{obs}} = 8,6 \pm 0,2 \mu_{\text{B}}$$

Cette valeur, faible, est difficilement explicable ; en effet, l'étude de DyOCl par effet Mössbauer montre

que Dy^{3+} porte son moment à saturation théorique, soit $10 \mu_{\text{B}}$.

2. CAS DE TbOCl . — Le diagramme de diffraction neutronique effectué à la température ambiante s'indexe dans la maille chimique de paramètres $a = 3,921 \text{ \AA}$ et $c = 6,628 \text{ \AA}$.

Sur le diffractogramme obtenu dans le domaine ordonné, on observe des raies de surstructure magnétique ; on ne peut les indexer que dans une maille quadratique de paramètres $2\sqrt{2}a$ et $4c$, donc 32 fois plus grande que la maille chimique.

Pour l'instant, nous n'avons pas été en mesure de déterminer la configuration des spins.

Conclusion. — Les mesures magnétiques mettent en évidence la différence de comportement de ces deux oxychlorures : DyOCl , faiblement anisotrope, se présente nettement comme un métamagnétique, contrairement à TbOCl , beaucoup plus anisotrope. Afin d'étudier plus complètement ces différences de propriétés magnétiques, il est souhaitable de disposer de monocristaux ; des essais sont en cours en vue de préparer DyOCl par synthèse hydrothermale. Des études magnétiques détaillées seront également effectuées sur les autres oxychlorures de terres rares.

Bibliographie

- [1] TEMPLETON (D. H.) et DAUBEN (C. H.), *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 6069.
 [2] BERTAUT (E. F.), *Acta Cryst.*, 1968, **A 24**, 217.

- [3] TRAMMELL (G. T.), *Phys. Review*, 1953, **92**, 1387.
 [4] BLUME (M.), FREEMAN (A. J.), WATSON, *J. Chem. Physics*, 1962, **37**, 1245.