

## References

- ALEXANDER, E., KALMAN, Z. H., MARDIX, S. & STEINBERGER, I. T. (1970). *Phil. Mag.* **21**, 1237–1246.
- BARTRAM, S. F. (1958). Dissertation. Rutgers Univ. New Brunswick, NJ, USA.
- DANIELS, B. K. (1966). *Phil. Mag.* **14**, 487–500.
- HÄGG, G. (1943). *Ark. Kem. Miner. Geol.* **16B**, 1–6.
- LEGENDRE, J. J. (1976). Thèse. Univ. P. et M. Curie, Paris.
- LEGENDRE, J. J. & HUBER, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3209–3213.
- LEGENDRE, J. J., HUBER, M. & SAUVAGE, M. (1977). *Phys. Stat. Sol. (a)*, **40**, K 101.
- LEGENDRE, J. J., MORET, R., TRONC, E. & HUBER, M. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 603–608.
- MARDIX, S., KALMAN, Z. H. & STEINBERGER, I. T. (1968). *Acta Cryst. A* **24**, 464–469.
- MARDIX, S., LANG, A. R. & BLECH, I. (1971). *Phil. Mag.* **24**, 683–693.
- RAI, K. N. (1971). *Phys. Stat. Sol. (a)*, **8**, 271–282.
- TRONC, E. & HUBER, M. (1971). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **272**, 1018–1021.
- TRONC, E. & HUBER, M. (1973). *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 2045–2058.
- ZHDANOV, G. S. (1945). *C.R. Acad. Sci. URSS*, **48**, 43.

*Acta Cryst.* (1977). **A33**, 975–978

## Etude par Diffraction Neutronique à 0,04 K de la Perovskite d'Aluminium et d'Holmium

PAR J. HAMMANN ET M. OCIO

*Commissariat à l'Energie Atomique, Division de la Physique, Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, BP n° 2, 91190 Gif sur Yvette, France*

(Reçu le 24 février 1977, accepté le 5 mai 1977)

At very low temperatures  $\text{HoAlO}_3$  displays magnetic properties characteristic of singlet ground-state systems with the existence of a coupled electronic nuclear ordering induced by the hyperfine interactions. Neutron diffraction measurements at 0.04 K show the presence of an antiferromagnetic arrangement  $G_x A_y$ . The thermal dependence of the 001 reflexion leads to a value of the critical temperature of 0.16 K.

### Introduction

La perovskite d'aluminium et d'holmium est un exemple de système magnétique à moments induits, particulièrement simple. A basse température son comportement peut être décrit dans un modèle à deux singulets. En effet des mesures de chaleur spécifique (de Combarieu, Michel, Peyrard & Sivardière, 1968) ont montré l'existence de deux niveaux de champ cristallin distants de 8 K et nettement séparés des autres niveaux excités. Dans ces conditions un moment magnétique ne peut apparaître en un site donné que dans une direction cristallographique bien déterminée. Cette direction peut être prévue en partie par des considérations de symétrie: le groupe d'espace cristallin de  $\text{HoAlO}_3$  est le groupe orthorhombique  $Pbnm$ , les ions d'holmium étant placés sur le miroir défini par les axes d'ordre deux  $Ox$  et  $Oy$ . La direction d'anisotropie associée à un ion holmium est alors nécessairement soit parallèle soit perpendiculaire au plan  $xOy$ . En fait des expériences de diffraction neutronique sous champ à 4,2 K (Sivardière & Quezel-Ambrunaz, 1971) ont montré que l'aimantation reste toujours dans le plan  $xOy$  quelle que soit la direction du champ appliqué.

Les mesures de chaleur spécifique de la référence (de Combarieu, Michel, Peyrard & Sivardière, 1968) ne font apparaître aucune transition magnétique jusqu'à 0,3 K. Ce résultat indique que les interactions magnétiques sont trop faibles devant la séparation

énergétique des singulets de champ cristallin pour entraîner l'existence d'un ordre magnétique purement électronique. La prise en compte des interactions hyperfines (importantes dans l'holmium) permet de prévoir à plus basse température l'apparition d'un ordre couplé électronique et nucléaire. On peut penser *a priori* que la température de transition se situe entre 0,1 et 0,2 K si on compare les propriétés de l'ion  $\text{Ho}^{3+}$  dans  $\text{HoAlO}_3$  par rapport à celles qu'il présente dans le grenat de gallium et d'holmium (Hammann & Ocio, 1977) et si on se réfère aux expressions théoriques des températures critiques trouvées pour ce type de système dans les références (Murao, 1971; Andres, 1971; Triplett & White, 1973; Hammann & Manneville, 1973).

Ces prévisions ont pu d'abord être vérifiées par des mesures de susceptibilité effectuées jusqu'à 0,05 K dans un cryostat à désaimantation adiabatique. Un comportement antiferromagnétique a été observé avec un maximum vers 0,2 K. La localisation de ce maximum a été peu précise. De grandes difficultés de thermalisation sont en effet apparues, qui sont dues à la très forte chaleur spécifique d'origine magnétique nucléaire et au très long temps de relaxation spin-réseau. Un retard de température a été mis en évidence au cours du réchauffement de l'étage de désaimantation entre ce dernier et le système magnétique de l'échantillon.

Pour effectuer les expériences de diffraction neutronique qui font l'objet de cette publication, un cryostat à dilution a été utilisé (Hammann & Ocio, 1977);

ce dispositif fonctionnant en continu permet des temps d'expérience assez longs pour permettre une bonne thermalisation des échantillons. Le cryostat assure le refroidissement d'une quantité non négligeable d'échantillon en poudre jusqu'à 0,4 K. Mais dans le cas présent de  $\text{HoAlO}_3$  qui possède une chaleur spécifique très importante en-dessous de la température d'ordre, cette quantité d'échantillon est de 5,7 g seulement ce qui, comme nous le verrons dans la suite, a fortement limité la précision dans l'évaluation des intensités des raies observées à basse température.

L'échantillon utilisé a été fabriqué par C. Carcaillet (DPh/SRM, CEN Saclay) par voie aqueuse. Les premiers spectres de neutrons réalisés à température ambiante ont révélé un très important pourcentage de  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  résiduel dans la poudre étudiée. Un lavage à l'acide nitrique a permis d'éliminer toutes les traces visibles d'impureté.

Les résultats que nous avons obtenus concernent : la structure cristalline (en particulier une évaluation de la déformation orthorhombique), la structure magnétique et le comportement de l'aimantation spontanée en fonction de la température.

### Structure cristalline

$\text{HoAlO}_3$  est une perovskite déformée, orthorhombique, appartenant au groupe d'espace  $Pbnm$  et de par-

Tableau 1. Position des atomes dans la maille de  $\text{HoAlO}_3$  ( $Pbnm$ )

Site	Coordonnées	x	y	z
Ho	4(c)	$x, y, \frac{1}{4}$	$-0,007 \pm 7$	$0,059 \pm 4$
Al	4(b)	$\frac{1}{2}, 0, 0$	$\frac{1}{2}$	0
O(1)	4(c)	$x, y, \frac{1}{4}$	$0,094 \pm 9$	$0,493 \pm 6$
O(2)	8(d)	$x, y, z$	$-0,297 \pm 5$	$0,290 \pm 5$
				$0,038 \pm 4$

Tableau 2. Comparaison entre les intensités nucléaires observées et calculées à température ambiante

$$I = \frac{j^2 \mathcal{F}_{\text{nucl}}^2 \exp(-2B \sin^2 \theta / \lambda^2)}{2 \sin 2\theta \sin \theta} \text{ barn par maille. } R = 4,7\%.$$

n. o. = réflexion non observée.

hkl	$I_o$	$I_c$
111	66	68
020-112-200	296	301
021	13	45
120-210	152	159
121-211-103	553	558
022	693	661
202	526	511
113	117	116
122-212	212	211
220-004	1082	1104
221	180	129
031	n.o.	0
123-213-301-130	200	204
222	n.o.	16
114	n.o.	0
310-131	203	200
311	49	59

amètres;  $a = 5,182$ ,  $b = 5,324$ ,  $c = 7,37$  Å [paramètres déterminés aux rayons X (de Kouchkovski, communication privée)].

Un spectre de diffraction neutronique a été effectué à température ambiante. Les coordonnées des atomes d'holmium et d'oxygène ont été déterminées à partir de ce spectre par la méthode des moindres carrés. Le Tableau 1 rassemble les résultats obtenus et le Tableau 2 permet de comparer les intensités expérimentales avec les intensités calculées après l'affinement par moindres carrés.

Un second spectre nucléaire a été effectué à 4,2 K, l'échantillon étant placé dans le cryostat à dilution. Les intensités observées dans ces conditions sont beaucoup plus petites que dans le cas des mesures à l'ambiante, à cause d'une part de l'absorption et de la diffusion importantes des parois du cryostat et d'autre part de la faible quantité de poudre utilisée. Il reste ainsi peu de raies nucléaires qui puissent être analysées en détail compte-tenu de la faible précision expérimentale. Une comparaison entre les réflexions 111 et {020, 112, 200} ne révèle aucune distorsion supplémentaire par rapport à la structure à température ambiante.

### Structure magnétique

La Fig. 1 représente le spectre différence entre 0,04 et 4,2 K. Il a été déterminé jusqu'à  $2\theta = 30^\circ$  : pour les angles supérieurs les réflexions nucléaires des parois du cryostat deviennent prépondérantes et rendent impossible, même par différence, la détermination correcte des réflexions dues à l'échantillon.

On constate d'après le spectre observé que toutes les raies magnétiques s'indexent dans la maille nucléaire et que les raies fortes sont celles pour lesquelles  $l$  est impair.

Les seules configurations simples satisfaisant à ces conditions sont de type  $\mathbf{A} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_4 - (\mathbf{m}_2 + \mathbf{m}_3)$  ou  $\mathbf{G} = \mathbf{m}_1 + \mathbf{m}_2 - (\mathbf{m}_3 + \mathbf{m}_4)$  ( $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \mathbf{m}_3, \mathbf{m}_4$  sont les moments magnétiques associés aux quatre ions holmium de la maille). Les réflexions magnétiques  $hkl$  qui peu-

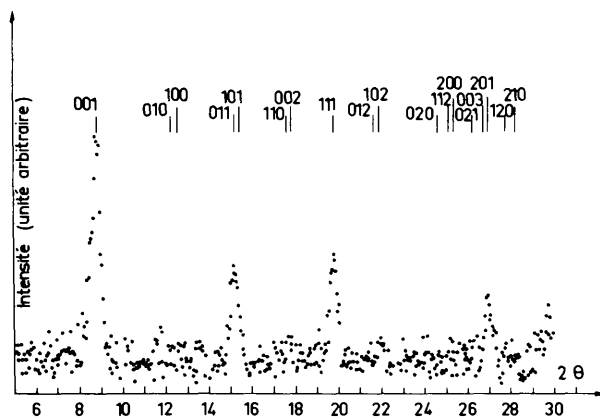


Fig. 1. Spectre magnétique de  $\text{HoAlO}_3$  (spectre différence 0,04-4,2 K).

vent apparaître dans ces configurations sont telles que  $h+k=2n, l=2n+1$  pour **A** et  $h+k=2n+1, l=2n+1$  pour **G**. Il devient ainsi évident d'après le spectre observé que les deux types **A** et **G** coexistent dans la structure étudiée.

Nous avons vu dans l'introduction que les moments magnétiques étaient bloqués à basse température dans le plan  $xOy$ . Les modes **A** et **G** ne peuvent donc coexister que sous la forme  $G_xA_y$  (groupe magnétique  $Pb'n'm'$ ) ou  $G_yA_x$  (groupe  $Pbnm'$ ). L'examen du groupe de raies  $\{021, 003, 201\}$  et le calcul des facteurs de structure montrent que seule la configuration  $G_xA_y$  est valable, la réflexion 201 étant beaucoup plus intense que la 021.

Le Tableau 4 décrit cette configuration, le moment  $\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \end{pmatrix}$  associé à l'ion 1  $(x, y, \frac{1}{4})$  étant choisi comme référence. Le Tableau 3 permet de comparer les intensités observées et calculées. Ces dernières sont obtenues par:

$$I = \frac{j\mathcal{F}^2}{2 \sin \theta \sin 2\theta},$$

où  $j$  est le facteur de multiplicité,  $\theta$  l'angle de diffusion, avec  $\mathcal{F}^2 = \mathcal{F}_x^2 + \mathcal{F}_y^2 + \mathcal{F}_{xy}^2$ , où  $\mathcal{F}_x^2, \mathcal{F}_y^2$  et  $\mathcal{F}_{xy}^2$  dépendent respectivement de  $m_x^2, m_y^2$  et  $m_x m_y$ .

Les trois premières colonnes du Tableau 3 donnent les valeurs de  $(\mathcal{F}_x/p)^2, (\mathcal{F}_y/p)^2$  et  $(\mathcal{F}_{xy}/p)^2$  pour chaque raie magnétique étudiée ( $p$  est l'amplitude de diffusion magnétique). Ces valeurs ont été calculées en fonction d'un terme  $A$  qui dépend de la polarisation nucléaire  $P$ :

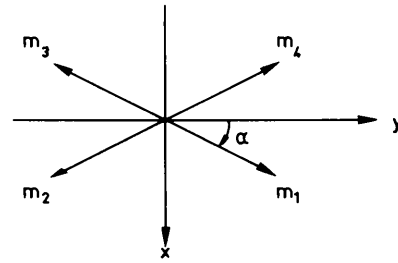
$$A = \frac{(a_+ - a_-)}{2I + 1} \frac{IP}{p(m_x^2 + m_y^2)^{1/2}}$$

où  $I$  est le spin nucléaire = 7/2,  $a_+ - a_-$  l'amplitude de diffusion dépendant du spin nucléaire:  $a_+ - a_- = -0,34 \times 10^{-12}$  cm (Herpin & Meriel, 1973).

La valeur maximum de ce terme  $A$  est obtenue pour une polarisation nucléaire maximum  $P=1$ , soit  $A_M = -0,14$ . Cette valeur de  $A$  entraîne une contribution de la polarisation nucléaire aux intensités des raies magnétiques qui atteint 28% au premier ordre.

La quatrième colonne du Tableau 3 donne les valeurs absolues des intensités magnétiques observées. Elles ont été obtenues par comparaison avec l'intensité nucléaire de la raie 111 qui est la seule raie nucléaire dont l'intensité puisse être évaluée correctement à partir des spectres basse température, essentiellement à cause de la présence des réflexions  $\lambda/2$  parasites dues au cryostat. La réflexion nucléaire 111 est faible (elle ne dépend que des déformations orthorhombiques), la détermination des intensités magnétiques est donc très approximative et les valeurs des composantes

Tableau 4. Structure magnétique  $G_xA_y$



Ions	Position $Pbnm$	Axe d'anisotropie	Direction des moments
1	$(x, y, \frac{1}{4})$	$\alpha \sim 32^\circ$ ou $\pi - 32^\circ$	$\mathbf{m}_1 = \begin{pmatrix} m_x \\ m_y \end{pmatrix}$
2	$(\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4})$	$\pi - \alpha$	$\mathbf{m}_2 = \begin{pmatrix} m_x \\ -m_y \end{pmatrix}$
3	$(\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{4})$	$\alpha$	$\mathbf{m}_3 = \begin{pmatrix} -m_x \\ -m_y \end{pmatrix}$
4	$(\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{4})$	$\pi - \alpha$	$\mathbf{m}_4 = \begin{pmatrix} -m_x \\ m_y \end{pmatrix}$

Tableau 3. Comparaison entre les intensités magnétiques calculées et observées à 0,04 K

$$I = j \frac{\mathcal{F}^2}{2 \sin \theta \sin 2\theta} \quad \text{n.o.} = \text{réflexion non observée.}$$

$hkl$	$(\mathcal{F}/p)_x^2$	$(\mathcal{F}/p)_y^2$	$(\mathcal{F}/p)_{xy}^2$	$I_{\text{exp}}$ (0,4 K) (barn/maille)	$I_c(G_xA_y)$	$I_c(G_x\{-A_y\})$
001	0	$94(1+A)^2m_y^2$	0	749	747	747
010	$6(1+A)^2m_x^2$	0	0	n.o.	18	18
100	0	$0,1(1+A)^2m_y^2$	0	n.o.	0,7	0,7
011	$52(1+A)^2m_x^2$	0	0	244	157	157
101	$29(1+2A+2A^2)m_x^2$	0	0	n.o.	87	87
110	$0,04(1+2A+2A^2)m_x^2$	$3(1+2A+2A^2)m_y^2$	$-0,3(1+2A)m_xm_y$	255	20	23
002	0	0	0	n.o.	0	0
111	$0,01(1+2A+\frac{3}{2}A^2)m_x^2$	$38(1+2A+\frac{3}{2}A^2)m_y^2$	$0,6(1+2A)m_xm_y$	255	297	290
012	$3,5(1+A)^2m_x^2$	0	0	n.o.	10	10
102	0	$0,05(1+A)^2m_y^2$	0	n.o.	0,4	0,4
020	0	0	0	n.o.	0	0
112	$0,05(1+2A+\frac{5}{2}A^2)m_x^2$	$4(2+2A+\frac{5}{2}A^2)m_y^2$	$-0,2(1+2A)m_xm_y$	n.o.	30	32
200	0	0	0	n.o.	0	0
021	0	$1,8(1+2A+5A^2)m_y^2$	0	n.o.	14	14
003	0	$7,9(1+A)^2m_y^2$	0	149	59	59
201	0	$15,5(1+A)^2m_y^2$	0	149	116	116

des moments magnétiques de l'holmium que nous pouvons en déduire ne sont que très approchées.

En prenant  $P=1$ , on obtient à partir des raies 001 et  $\{011, 101\}$  les valeurs suivantes de  $m_x$  et  $m_y$ :  $|m_x| \sim 2,0$  BM,  $|m_y| \sim 3,3$  BM, soit  $m = (m_x^2 + m_y^2)^{1/2} \sim 4$  BM et  $\alpha \sim 32^\circ$  ou  $180 - 32^\circ$ .

Les deux valeurs de  $\alpha$  correspondent respectivement à  $m_x m_y > 0$  et  $m_x m_y < 0$  (configurations  $G_x A_y$  et  $G_x \{-A_y\}$ ). Les réflexions 110, 111 et 112 peuvent en principe différencier les deux possibilités. Mais ainsi qu'il apparaît sur le Tableau 3 les différences sont très inférieures à l'incertitude expérimentale.

Les intensités calculées à partir des paramètres ainsi déterminés conduisent après comparaison avec les valeurs observées à un facteur de confiance de  $R \sim 5\%$  dans les deux cas de configurations possibles.

### Variation thermique de la raie 001

L'aimantation spontanée étant bloquée sur sa direction d'anisotropie (définie par l'angle  $\alpha$  avec l'axe  $Oy$ ), il suffit d'étudier le comportement d'une de ses composantes pour connaître la variation thermique de son module. Nous avons reproduit sur la Fig. 2 la diminution de l'intensité de la raie 001 obtenue en fonction de la température à partir de 0,04 K. Le variation observée permet d'évaluer la température de transition:  $T_c \sim 0,16$  K. Elle montre par ailleurs qu'à 0,04 K ( $T/T_c = 0,25$ ) l'aimantation spontanée n'a pas encore atteint la saturation.

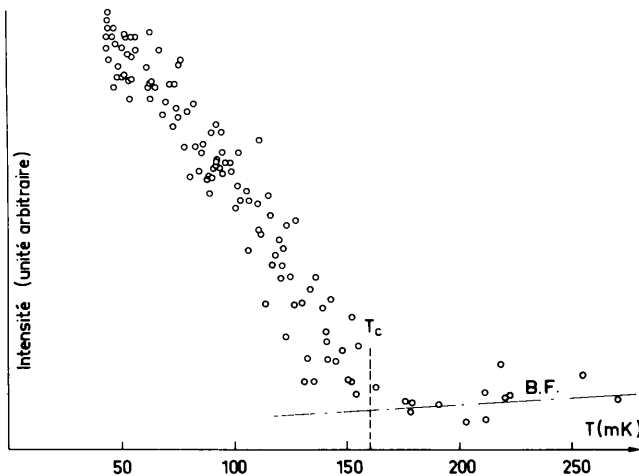


Fig. 2. Variation thermique de la réflexion 001.

Il n'est pas possible dans le cas présent de déterminer quantitativement le comportement des moments magnétiques électroniques à cause de la contribution importante de la polarisation nucléaire. La raie étudiée varie en effet comme  $(1+A)^2 m_y^2$ . Toutes les autres raies magnétiques dépendent du même type de terme à un facteur  $A^2$  près (voir Tableau 3). Ce facteur de l'ordre de 2% est négligeable et ne permet donc pas de séparer la contribution nucléaire de la contribution électronique, par l'étude de la variation thermique d'une autre réflexion magnétique.

### Conclusion

Les expériences de diffraction neutronique que nous avons effectuées ont permis, d'abord d'un point de vue cristallographique, d'évaluer la déformation orthorhombique de la perovskite  $\text{HoAlO}_3$  et de déterminer les positions des différents atomes de la maille. Elles ont permis ensuite de mettre en évidence une transition magnétique à 0,16 K avec apparition d'un ordre antiferromagnétique de type  $G_x A_y$ .

Le comportement qui a été ainsi trouvé correspond à celui qui peut être prévu pour un système à moments induits dans lequel les interactions magnétiques sont trop faibles pour déterminer un ordre purement électronique. L'ordre qui apparaît à très basse température est un ordre couplé électronique-nucléaire. Ce type de transition a été mis en évidence dans le cas des grenats de gallium et de terbium ou d'holmium (Hammann & Ocio, 1977). On retrouve en particulier dans  $\text{HoAlO}_3$  une variation thermique de l'aimantation spontanée équivalente à celle qui a été observée dans ces composés et caractéristique des transitions induites par les interactions hyperfines.

### References

- ANDRES, K. (1971). *Proc. 12th Conf. Low Temperature Physics*, pp. 641-645. Academic Press of Japan.
- COMBARIEU, A. DE, MICHEL, J. C., PEYRARD, J. & SIVARDIÈRE, J. (1968). *Proc. 11th Conf. Low Temperature Physics, St Andrews*, pp. 1114-1117.
- HAMMANN, J. & MANNEVILLE, P. (1973). *J. de Phys.* **34**, 615-622.
- HAMMANN, J. & OCIO, M. (1977). *J. de Phys.* A paraître.
- HERPIN, A. & MERIEL, P. (1973). *J. de Phys.* **34**, 423-427.
- MURAO, T. (1971). *J. Phys. Soc. Japan.* **31**, 683-690.
- SIVARDIÈRE, J. & QUEZEL-AMBRUNAZ, S. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **273**, 619-622.
- TRIPLETT, B. B. & WHITE, R. M. (1973). *Phys. Rev. (B)*, **7**, 4938-4941.