

Classification
Physics Abstracts
 8.544 — 8.546

ÉTUDE STRUCTURALE ET MAGNÉTIQUE DE MOLYBDATES D'ÉLÉMENTS DE TRANSITION

D. BERTRAND (*), H. KERNER-CZESKLEBA (**) *et al.*

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique,
 Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(*Reçu le 3 juillet 1974, accepté le 3 janvier 1975*)

Résumé. — Les molybdates $M_2Mo_3O_8$, où $M = Mn, Fe, Co, \frac{1}{2}(Fe_xZn_{2-x})$ ont été étudiés du point de vue structural et magnétique par diffraction de neutrons, mesures de susceptibilité et d'aimantation. Tous sont isotypes de $Zn_2Mo_3O_8$. Les composés $M = Fe, Co$ sont antiferromagnétiques, les composés $M = Mn, \frac{1}{2}(FeZn)$ ferrimagnétiques. La configuration magnétique des composés $M = \frac{1}{2}(Fe_xZn_{2-x})$, ferrimagnétique pour les composés riches en zinc, devient antiferromagnétique pour $x = 1,85$. Dans le cadre d'une théorie de champ moléculaire, on peut évaluer les différents termes d'échange entre sous-réseaux de fer.

Abstract. — Structural and magnetic properties of $M_2Mo_3O_8$ compounds, where $M = Mn, Fe, Co$, or $\frac{1}{2}(Fe_xZn_{2-x})$, have been studied by neutron diffraction, susceptibility and magnetization measurements. All these compounds are isostructural with $Zn_2Mo_3O_8$, antiferromagnetic for $M = Fe, Co$, and ferrimagnetic for $M = Mn, \frac{1}{2}(FeZn)$. For $M = \frac{1}{2}(Fe_xZn_{2-x})$, the compounds, ferrimagnetic in the zinc-rich region, become antiferromagnetic for $x = 1.85$. In the molecular field approximation, one can obtain the values of exchange terms between iron sublattices.

Introduction. — Les composés $M_2Mo_3O_8$ où M est un cation divalent du groupe du fer sont isomorphes de $Zn_2Mo_3O_8$ dont la structure cristallographique a été donnée par Mc Caroll, Katz et Ward [1, 2] et précisée par Ansell et Katz [3]. Le groupe d'espace de ces composés est $P\bar{3}mc(C_6^4)$, la maille élémentaire comprenant deux molécules. Varret *et al.* [4] ont montré dans une étude par effet Mössbauer que les composés où $M = Fe, Mn, Co, Ni$, s'ordonnent magnétiquement à basse température. Comme les ions molybdène sont groupés par trois par de fortes liaisons métal-métal et forment avec l'oxygène des groupements diamagnétiques Mo_3O_{13} [5], les structures magnétiques ordonnées des composés $M_2Mo_3O_8$ sont dues uniquement aux ions M^{2+} . Ces ions occupent dans la maille deux sites 2 b (positions : $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ et $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$). La moitié des ions M^{2+} est en coordination tétraédrique avec l'oxygène (sites A), l'autre moitié étant en coordination octaédrique (sites B).

La diffraction de neutrons nous a permis de déterminer les structures magnétiques ordonnées de $Fe_2Mo_3O_8$, $Mn_2Mo_3O_8$ et $Co_2Mo_3O_8$. Nous étudions ensuite la série $Fe_xZn_{2-x}Mo_3O_8$ dans laquelle un

changement de structure magnétique ordonnée est observé. Nous avons confirmé certains résultats de diffraction de neutrons par des mesures de magnétisme classique (susceptibilité et aimantation). A partir des températures d'ordre des composés de la série $Fe_xZn_{2-x}Mo_3O_8$, nous avons calculé, dans le cadre de la théorie du champ moléculaire, les constantes d'échange dans ces composés.

1. Préparation des échantillons. — On part de mélanges différents selon la nature du cation bivalent.

1.1 $Fe_2Mo_3O_8$ ET COMPOSÉS MIXTES ($Fe_{2-x}Zn_x$) Mo_3O_8 . — Fe_2O_3 , ZnO , Mo , MoO_3 ou Fe_2O_3 , Zn , ZnO , MoO_2 pour les produits riches en zinc. Fe_2O_3 , $ZnMoO_4$, Mo , MoO_3 pour les produits riches en fer.

1.2 $Mn_2Mo_3O_8$. — MnO , MoO_2 ou $MnMoO_4$, Mo .

1.3 $Co_2Mo_3O_8$. — CoO , MoO_2 ; Co , MoO_3 ; $CoMoO_4$, Mo .

Les poudres sont mélangées au mortier d'agate et comprimées en pastilles qui sont d'abord chauffées à 600 °C sous courant de gaz inerte exempt d'oxygène pendant 24 heures. On élève ensuite lentement la température jusqu'à 750 °C pendant 24 heures. (Le palier à 600 °C est indispensable quand on part de MoO_3). Les produits sont ensuite rebroyés et pastillés

(*) CEN de Saclay, D. Ph SRM.

(**) Laboratoire de Chimie des Solides, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, place Eugène-Bataillon, 34060 Montpellier Cedex.

de nouveau. La réaction est ensuite complétée par un second chauffage sous courant de gaz inerte ou en tube scellé à 1 000-1 050 °C pendant deux à trois jours. Le refroidissement peut se faire brutalement, par trempe à l'eau, ou lentement dans le four.

2. Dispositifs expérimentaux. — Les spectres de diffraction de rayons X ont été obtenus avec la radiation $K\alpha_1$ du chrome ($\lambda = 2,2897 \text{ \AA}$) pour éviter la fluorescence du fer et du manganèse. Les paramètres cristallins sont calculés à partir des valeurs des angles de Bragg par un programme d'affinement [6].

Les expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées avec des échantillons sous forme d'une poudre polycristalline placée dans un porte-échantillon cylindrique en vanadium. Les neutrons du faisceau monochromatique utilisé ont une longueur d'onde de 1,140 \AA . Les températures d'ordre magnétique sont déterminées en suivant la variation avec la température de la raie magnétique la plus intense avec un cryostat à température variable [7].

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'aide d'une balance magnétique de translation asservie [8]. Pour obtenir les courbes d'aimantation des composés, nous avons utilisé une bobine supraconductrice de 40 kOe, la mesure étant faite par méthode d'arrachement.

3. Etude des composés $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. — 3.1 DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — La détermination des paramètres cristallins de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ à température ambiante, à 77 K et à 10 K montre que ces paramètres varient peu avec la température (Tableau I) [9]. Les paramètres cristallins de $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ont donc été mesurés uniquement à température ambiante :

$$a = 5,767 (\pm 2) \text{ \AA} \quad c = 9,916 (\pm 3) \text{ \AA}$$

pour $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$

$$a = 5,7988 (\pm 8) \text{ \AA} \quad c = 10,2680 (\pm 16) \text{ \AA}$$

pour $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

TABLEAU I

Variation des paramètres de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ avec la température

T (K)	a (\AA)	c (\AA)	c/a	v (\AA^3)
293	$5,7770 \pm 3$	$10,057 \pm 1$	$1,7409 \pm 2$	$290,69 \pm 2$
77	$5,7718 \pm 3$	$10,058 \pm 1$	$1,7427 \pm 3$	$290,19 \pm 2$
10	$5,7714 \pm 6$	$10,061 \pm 3$	$1,7433 \pm 3$	$290,23 \pm 3$

Les composés étant paramagnétiques à température ambiante, les spectres de diffraction de neutrons réalisés à cette température ont permis de préciser les positions des atomes dans la maille (Tableau II). Les calculs ont été faits à l'aide d'un programme d'affinement [10].

TABLEAU II

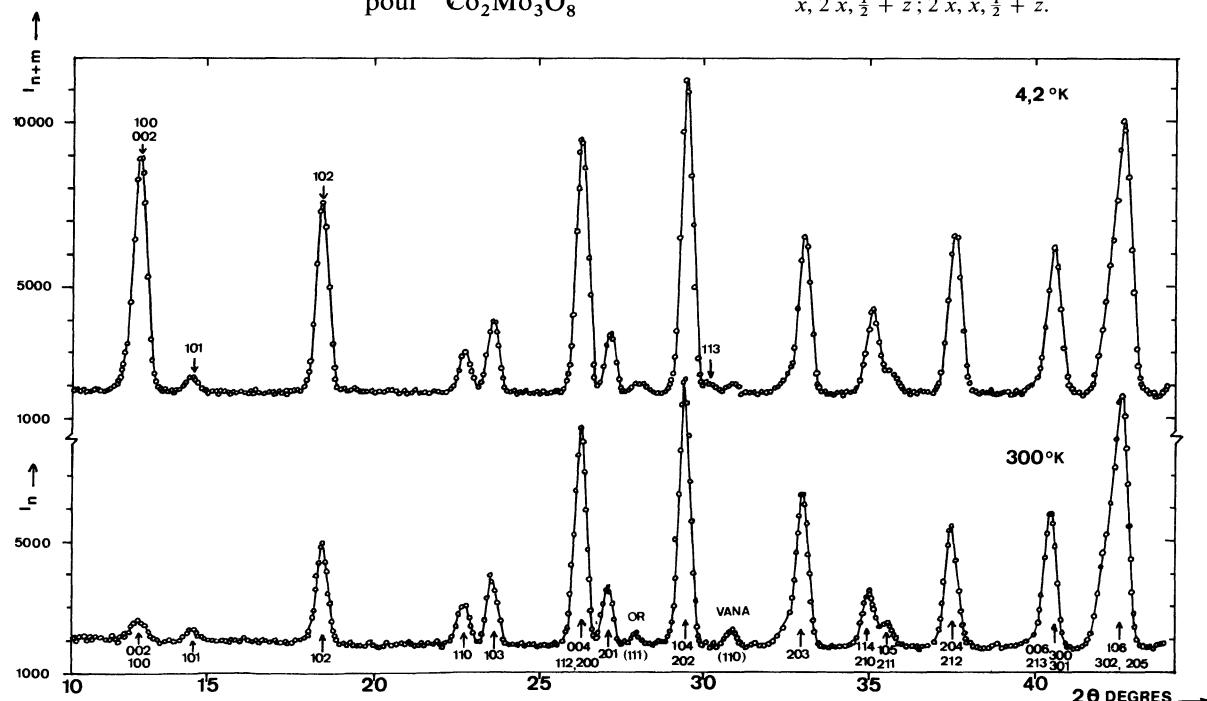
Paramètres des positions atomiques dans $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$

		$\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	$\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	$\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$
M(1) site 2b (A)	z_1	$0,957 \pm 8$	$0,928 \pm 6$	$0,96 \pm 1$
M(2) site 2b (B)	z_2	$0,512 \pm 4$	$0,511 \pm 6$	$0,51 \pm 1$
Mo site 6c	x	$0,144 \pm 3$	$0,147 \pm 2$	$0,147 \pm 6$
	z	$0,25$	$0,25$	$0,25$
0(1) site 2a	z	$0,393 \pm 8$	$0,386 \pm 2$	$0,381 \pm 8$
0(2) site 2b	z	$0,144 \pm 8$	$0,140 \pm 3$	$0,162 \pm 9$
0(3) site 6c	x	$0,488 \pm 4$	$0,492 \pm 2$	$0,489 \pm 8$
	z	$0,361 \pm 10$	$0,377 \pm 2$	$0,358 \pm 6$
0(4) site 6c	x	$0,175 \pm 12$	$0,149 \pm 2$	$0,16 \pm 1$
	z	$0,630 \pm 6$	$0,631 \pm 2$	$0,631 \pm 8$

Position (2a) : $0, 0, 0 ; 0, 0, \frac{1}{2} + z$.

Position (2b) : $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z ; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2} + z$.

Position (6c) : $x, x, z ; x, 2x, z ; 2\bar{x}, \bar{x}, z ; \bar{x}, x, \frac{1}{2} + z$;
 $\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{1}{2} + z ; 2x, x, \frac{1}{2} + z$.

FIG. 1. — Spectres à 300 K et 4,2 K de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

3.2 STRUCTURES MAGNÉTIQUES. GÉNÉRALITÉS. — La comparaison des spectres de diffraction de neutrons à la température ambiante et à celle de l'hélium liquide montre immédiatement qu'à 4,2 K les composés $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ sont magnétiquement ordonnés (Fig. 1, 2, 3).

Préalablement à la détermination des structures magnétiques ordonnées au moyen de ces spectres, nous disposons de quelques renseignements importants :

— L'étude par effet Mössbauer de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ a montré que l'aimantation du fer dans les sites A et B

est parallèle (ou antiparallèle) à l'axe sénaire [4]. La structure magnétique ordonnée de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ est donc une structure colinéaire.

— Dans le cas de $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, l'effet Mössbauer laisse également prévoir une structure colinéaire parallèle à l'axe sénaire (dans ces composés dopés en fer, l'aimantation du fer est parallèle à cet axe).

En admettant au départ que la structure magnétique ordonnée de ces composés est colinéaire, nous avons confirmé, à partir des spectres de diffraction de neutrons, que la direction des moments magnétiques, dans la structure magnétique ordonnée, est bien parallèle ou antiparallèle à l'axe sénaire *c*. En effet, dans tout composé uniaxe (trigonal, rhomboédrique, quadratique ou hexagonal), les valeurs relatives des intensités magnétiques données par un spectre de diffraction de neutrons sur poudre sont, dans le cas d'une structure colinéaire et pour une configuration magnétique déterminée, uniquement fonction de l'angle entre la direction des moments magnétiques et celle de l'axe d'ordre 3, 4 ou 6 [11].

Par ailleurs, toutes les raies des spectres magnétiques des trois composés s'indexent à l'aide de la maille cristalline, bien que certaines raies ne satisfassent pas la règle d'extinction hhl , $l = 2n$, du groupe d'espace $P\ 6_3\ mc$ (Fig. 1, 2, 3) : la maille magnétique est donc identique à la maille cristalline et contient par conséquent quatre ions magnétiques. La figure 4 montre les quatre arrangements possibles des directions des moments correspondant à une structure

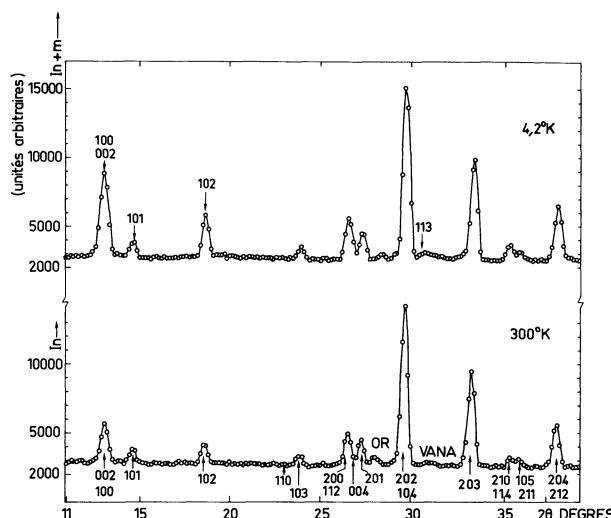


FIG. 2. — Spectres à 300 K et 4,2 K de $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

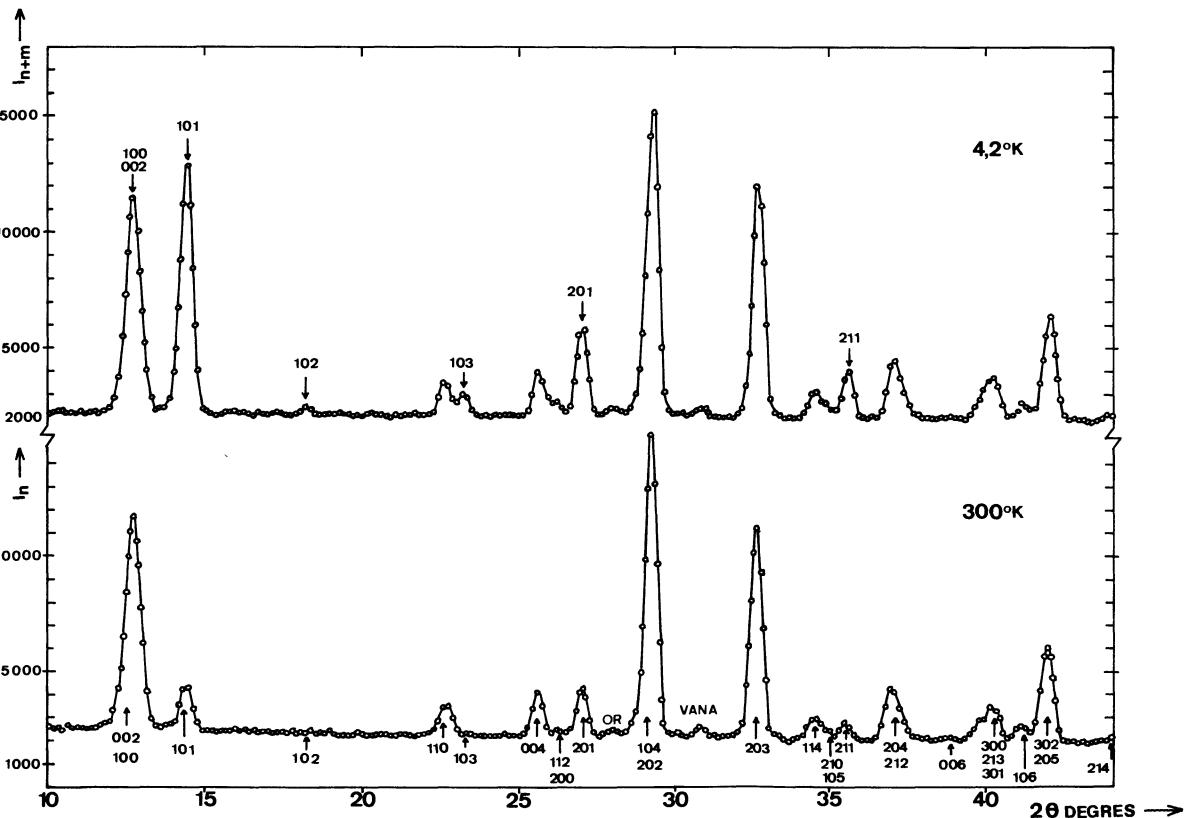


FIG. 3. — Spectres à 300 K et 4,2 K de $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

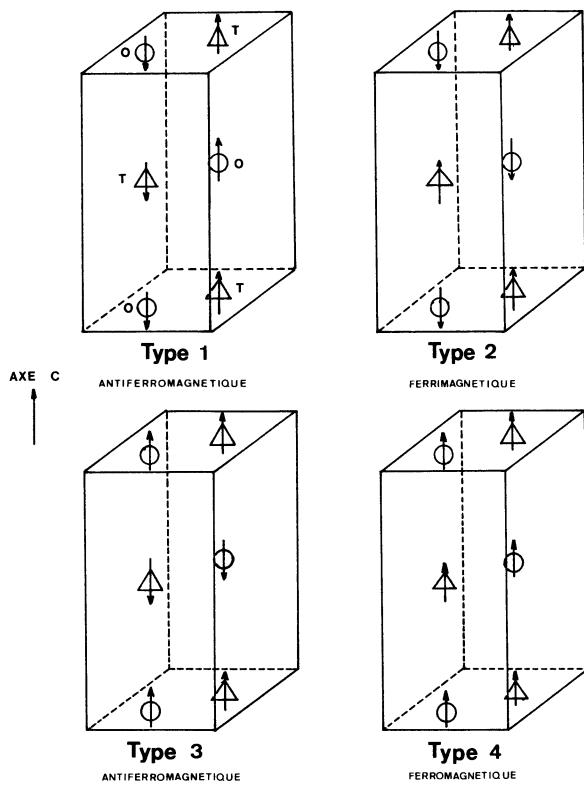


FIG. 4. — Arrangements possibles des moments magnétiques dans une structure colinéaire de même maille que la maille cristalline.

magnétique ordonnée colinéaire : on trouve deux structures antiferromagnétiques (types 1 et 3), une structure ferrimagnétique (type 2) et une structure ferromagnétique (type 4).

Les spectres magnétiques des composés $M_2Mo_3O_8$ comportent peu de raies intenses de sorte qu'il n'a pas été possible de distinguer les valeurs des moments des ions M^{2+} en sites A et B. Les valeurs du facteur de forme magnétique des ions Fe^{2+} et Co^{2+} ont été déduites des courbes expérimentales données par Scatturin *et al.* [12] et celles du facteur de forme de l'ion Mn^{2+} sont tirées de la courbe donnée par Shull et Wollan [13].

3.3 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE $Fe_2Mo_3O_8$. — 3.3.1 *Structure magnétique ordonnée*. — La figure 1 montre les spectres de poudre à température ambiante et à celle de l'hélium liquide. Les principales caractéristiques du spectre magnétique sont les suivantes :

- la réflexion magnétique la plus intense est le groupement de raies 100-002,
- la réflexion 101 est faible,
- les réflexions $00l$ avec l impair sont absentes du spectre,
- la réflexion 113 existe et donc les raies $hh\bar{l}$ avec l impair et $h \neq 0$ peuvent être non nulles.

La structure antiferromagnétique de type 1 avec l'axe sénaire c comme direction d'aimantation est la seule qui satisfasse simultanément ces conditions. Le moment magnétique à 4,2 K de l'ion Fe^{2+} calculé à partir des intensités magnétiques des raies 100-002

TABLEAU III
Intensités des raies magnétiques de $Fe_2Mo_3O_8$
(en barns/maille)

hkl	I_M^{obs}	I_M^{calc}
—	—	0
001	0	0
002	$1\,696 \pm 80$	1 707
100		
101	31 ± 32	18
102	633 ± 65	621
003	0	0
110	0	0
103	50 ± 33	37
111		
200		
112	262 ± 45	232
004		
201	21 ± 26	3
202	294 ± 55	266
104		
113	68 ± 28	49
203	21 ± 53	9
005		
210		
114	245 ± 55	163
211		
105		
212	320 ± 50	212
204		
300		
006		
115	87 ± 50	28
213		
301		

(seule la raie 100 a une composante magnétique) et 102 est $M = 4,6 \pm 0,2 \mu_B$. Cette valeur est comparable à celles obtenues par Varret *et al.* [4] : 4,21 et $4,85 \mu_B$ respectivement pour les moments des ions en sites A et B. Dans le tableau III, les intensités magnétiques observées à 4,2 K sont comparées avec les intensités calculées pour cette structure. La figure 5 montre la

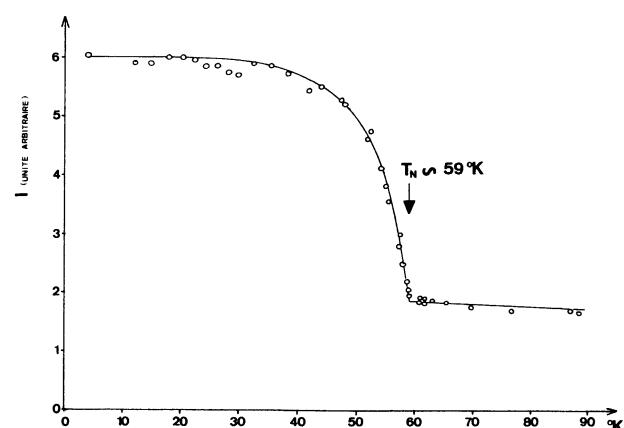


FIG. 5. — Variation thermique de l'intensité de la raie 100-002 de $Fe_2Mo_3O_8$.

variation avec la température de la raie 100-002. On obtient ainsi pour température de Néel

$$T_N = 59 \pm 3 \text{ K},$$

en bon accord avec celle obtenue par effet Mössbauer [4].

3.3.2 Mesures magnétiques. — A haute température, la susceptibilité magnétique de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ suit une loi de Curie-Weiss du type $1/\chi = (T + \theta)/C$ avec $\theta = 110 \text{ K}$ et $C = 151 \times 10^{-4} \text{ uem cgs}$ (Fig. 6). Le moment efficace qu'on en déduit pour l'ion Fe^{2+} est $M = 5,7 \mu_B$, soit une valeur supérieure au moment de spin seul : $M = 2\sqrt{S(S+1)} = 4,9 \mu_B$. La valeur de la température de Curie paramagnétique θ traduit l'existence dans ce composé de fortes interactions antiferromagnétiques. On trouve une température de Néel de l'ordre de 60 K, en bon accord avec les déterminations par diffraction de neutrons et effet Mössbauer. Les mesures d'aimantation au-dessous de la température de Néel montrent qu'aucune aimantation spontanée n'apparaît, confirmant ainsi la structure antiferromagnétique de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (on observe en fait un très faible moment dont le maximum est de l'ordre de $6 \times 10^{-3} \mu_B$ par molécule qui provient sans doute de la présence de Fe^{3+} décelé dans l'échantillon par effet Mössbauer).

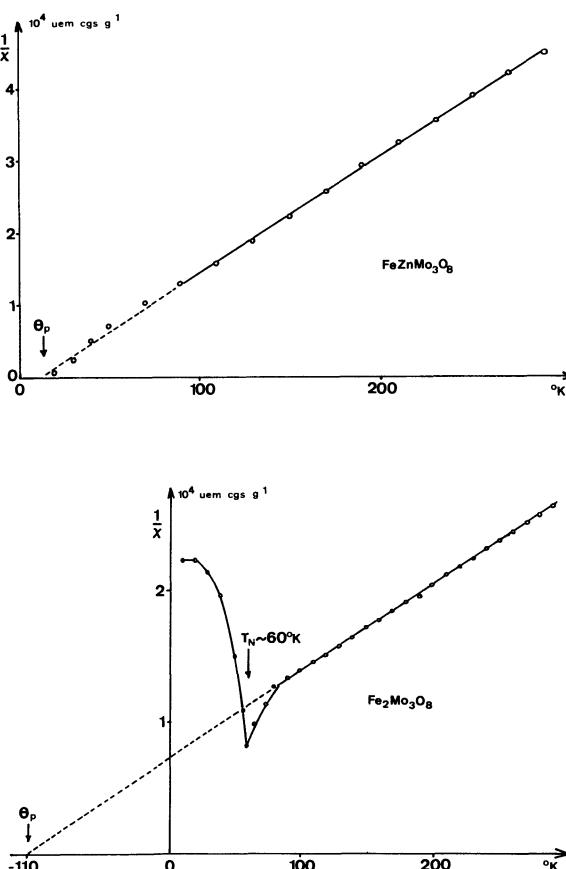


FIG. 6. — Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$.

3.4 STRUCTURE MAGNÉTIQUE ORDONNÉE DE $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. — Les spectres de poudre à la température ambiante et à 4,2 K sont représentés sur la figure 2. On constate une très grande ressemblance entre les spectres magnétiques de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. Dans ce cas également, seule une structure antiferromagnétique de type 1 avec une direction d'aimantation parallèle à l'axe sénaire c permet d'interpréter correctement le spectre magnétique. La valeur du moment magnétique à 4,2 K de l'ion Co^{2+} calculée à partir de l'intensité de la raie 100-002 est $M = 3,27 \pm 0,3 \mu_B$ (moment de spin seul : $3 \mu_B$). Le tableau IV permet de comparer les intensités observées avec les intensités calculées pour ce type de structure. La température de Néel $T_N = 42 \pm 3 \text{ K}$ a été déduite de la variation avec la température de la raie 100-002.

TABLEAU IV
Intensités des raies magnétiques de $\text{Co}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$
(en barns/maille)

hkl	I_M^{obs}	I_M^{calc}
—	—	—
100	864	864
002		
101	16	24
102	235	277
110	0	0
103	55	53
111		
200		
112	178	297
004		
201	21	6
202	241	138
104		
113	84	74
203	49	16
210		
114	115	123
211		
105	~ 0	10
212		
204	189	141

3.5 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DE $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. — **3.5.1 Structure magnétique ordonnée.** — On constate immédiatement que les caractéristiques du spectre magnétique de $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ (voir Fig. 3) sont très différentes de celles des deux cas précédents :

- la réflexion 101 est très intense,
- l'intensité magnétique du groupement de raies 100-002 est très faible,
- les raies hh avec h impair sont absentes du spectre (pas de raie 113).

Seule une structure de type 2 satisfait ces conditions. Par ailleurs, le rapport des intensités des raies 103 et 101 qui est de l'ordre de 10 % indique que la direc-

tion d'aimantation est celle de l'axe sénaire *c*. La valeur du moment magnétique à 4,2 K de l'ion Mn^{2+} déduite de la raie 101 est $M = 4,3 \pm 0,3 \mu_B$ (la valeur du moment de spin seul est $5 \mu_B$). Dans le tableau V, les intensités observées sont comparées aux intensités calculées pour une telle structure. Puisqu'il peut ne pas y avoir compensation exacte des moments en sites A et B, la structure magnétique ordonnée de $Mn_2Mo_3O_8$ est une structure ferrimagnétique colinéaire dont la direction d'aimantation est l'axe sénaire *c*. La température d'ordre, déduite de la variation de la raie 101 avec la température est $T_c = 39 \pm 1$ K.

TABLEAU V

Intensités des raies magnétiques de $Mn_2Mo_3O_8$
(en barns/maille)

<i>hkl</i>	I_M^{obs}	I_M^{calc}
002	0	0
100	1 825	1 808
101	24	20
110	10	0
103	138	147
004	0	0
112	62	37
200	331	310
201	75	12
202	78	77
114	73	47
211	237	205
204	17	9
212	0	0
006	59	61
300	1	1
213	46	10
301		
106		
302		
205		

3.5.2 Mesures magnétiques. — La susceptibilité magnétique de $Mn_2Mo_3O_8$ suit à haute température une loi de Curie-Weiss en $1/\chi = (T + \theta)/C$ avec $\theta = 156$ K et $C = 181 \times 10^{-4}$ uem cgs (Fig. 7). Le moment efficace de l'ion Mn^{2+} calculé à partir de ces mesures est $M = 6,1 \mu_B$ soit une valeur comparable au moment de spin seul $M = 5,91 \mu_B$. La valeur de la température de Curie asymptotique θ montre encore que dans ce composé les interactions antiferromagnétiques sont fortes.

Les mesures d'aimantation en fonction du champ magnétique faites au-dessous de la température d'ordre

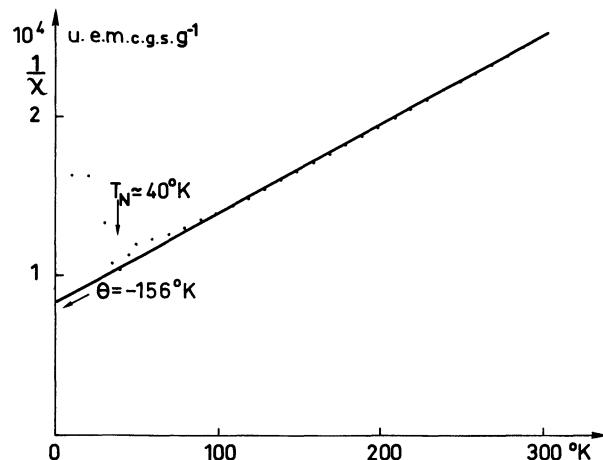


FIG. 7. — Variation thermique de la susceptibilité magnétique de $Mn_2Mo_3O_8$.

montrent qu'un moment permanent, dû à la différence des lois d'aimantation avec la température des sous-réseaux A et B, apparaît, confirmant ainsi que la structure magnétique ordonnée de $Mn_2Mo_3O_8$ est ferrimagnétique. La valeur maximum de ce moment permanent, de l'ordre de $0,07 \mu_B$ par molécule, est obtenue pour une température voisine de 30 K.

TABLEAU VI
Paramètres et volume de la maille des composés
 $Fe_xZn_{2-x}Mo_3O_8$

<i>x</i>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>c/a</i>	<i>v</i> (Å ³)
0 (*)	$5,775 \pm 5$	$9,915 \pm 10$	$1,717 \pm 2$	$286,4 \pm 2$
(**) 0,7	$5,759 \pm 4$	$9,903 \pm 5$	$1,719 \pm 2$	$284,4 \pm 2$
0,7	$5,775 \pm 5$	$9,950 \pm 1$	$1,722 \pm 2$	$287,47 \pm 4$
1	$5,776 \pm 6$	$9,979 \pm 5$	$1,727 \pm 8$	$288,3 \pm 1$
1,3	$5,778 \pm 5$	$10,002 \pm 2$	$1,730 \pm 4$	$289,25 \pm 5$
1,5	$5,778 \pm 5$	$10,004 \pm 2$	$1,731 \pm 2$	$289,33 \pm 3$
1,7	$5,779 \pm 5$	$10,013 \pm 1$	$1,732 \pm 2$	$289,64 \pm 4$
1,8	$5,778 \pm 9$	$10,039 \pm 2$	$1,737 \pm 4$	$290,3 \pm 1$
1,85	$5,778 \pm 1$	$10,043 \pm 2$	$1,738 \pm 4$	$290,37 \pm 1$
1,9	$5,778 \pm 1$	$10,045 \pm 1$	$1,732 \pm 4$	$290,5 \pm 1$
2	$5,777 \pm 3$	$10,057 \pm 1$	$1,740 \pm 2$	$290,69 \pm 2$

(*) Mesure sur échantillon de poudre [2].

(**) Mesure sur monocristal [3].

4. Etude de la série mixte $Fe_xZn_{2-x}Mo_3O_8$. — 4.1 DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES. — Le tableau VI donne les paramètres cristallins de quelques composés mixtes, mesurés à la température ambiante. Dans la limite des erreurs, les paramètres des positions atomiques sont pratiquement indépendants de la composition. Pour évaluer le facteur de structure dans l'état magnétiquement ordonné, il est nécessaire de connaître, en plus de la position des atomes magnétiques dans la maille, la répartition du fer et du zinc sur les sites A et B. Cette répartition peut être déterminée à partir des intensités des raies de diffraction de neutrons à température ambiante en calculant l'amplitude de diffusion des sites A et B. Pour le

composé $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$, on obtient ainsi une proportion de fer en site tétraédrique $\alpha = 0,16 \pm 0,05$ en accord raisonnable avec la valeur obtenue par effet Mössbauer [4] $\alpha = 0,10 \pm 0,02$. En raison du faible *contraste* entre les amplitudes de diffusion du fer et du zinc (respectivement $0,951 \times 10^{-12}$ cm et $0,57 \times 10^{-12}$ cm [14]) et du petit nombre de raies dont nous disposons, la précision avec laquelle la proportion de fer en sites A et B est déterminée, est faible : nous avons donc utilisé pour le calcul des facteurs de structure magnétiques, les résultats obtenus par effet Mössbauer : lorsque la concentration en fer augmente, les ions Fe^{2+} occupent d'abord les sites B, puis les sites A lorsque les sites B sont remplis.

4.2 STRUCTURE MAGNÉTIQUE ORDONNÉE DE $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$. — La figure 8 montre les spectres de $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ à la température ambiante et à 4,2 K. Le spectre magnétique présente les caractéristiques suivantes :

- la raie la plus intense est la raie 101,
- la raie 100-002 est faible,
- absence des raies hhl avec l impair,

qui sont donc très différentes de celles de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ et par contre très analogues à celles de $\text{Mn}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$. La structure ferrimagnétique de type 2 avec comme direction d'aimantation l'axe sénaire c est effectivement la seule qui permette de rendre compte des intensités observées. Le moment magnétique à 4,2 K de l'ion Fe^{2+} dans ce composé, calculé à partir de

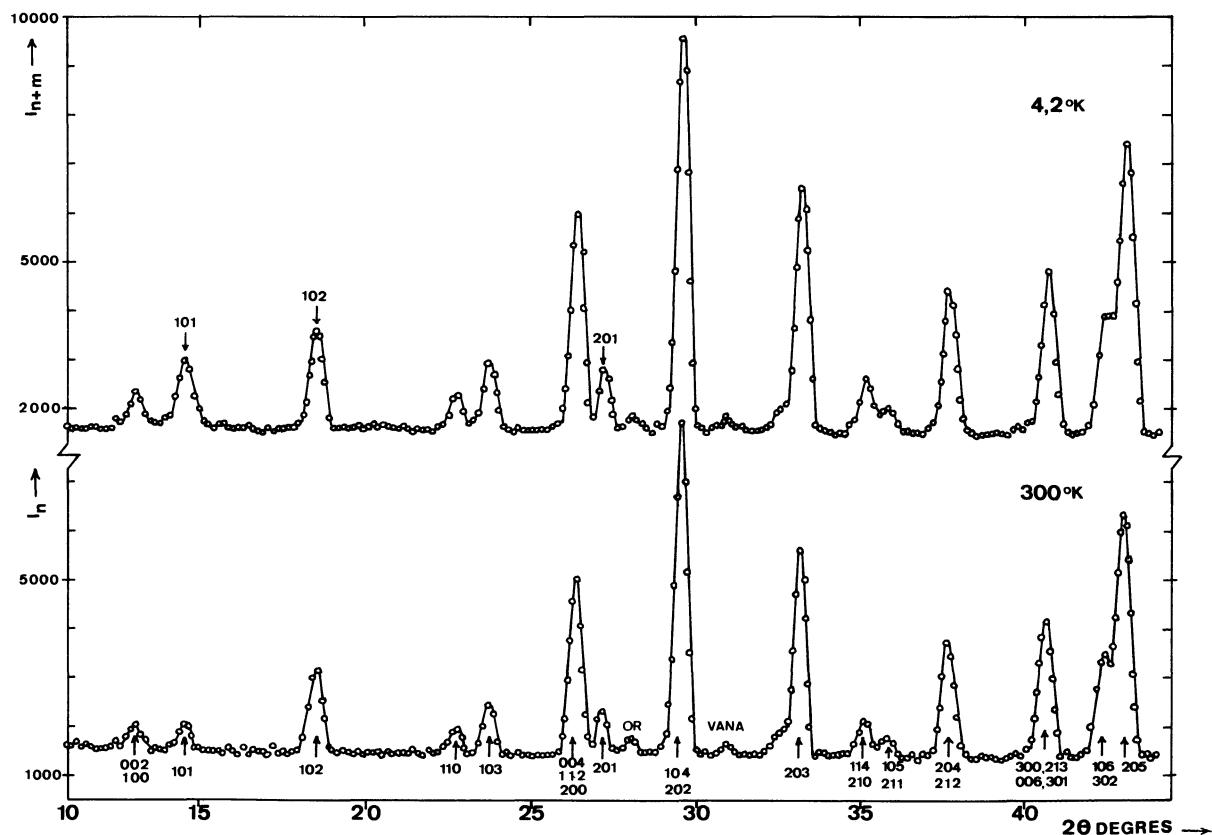
l'intensité de la raie 101, est $M = 4,2 \pm 0,3 \mu_B$. Le tableau VII permet de comparer les intensités magnétiques observées à 4,2 K aux intensités calculées. La température d'ordre magnétique de $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ déterminée en suivant la variation de la raie 100-002 avec la température est de l'ordre de 12 K.

TABLEAU VII

Intensités des raies magnétiques de $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ (16 % d'inversion) (en barns/maille)

<i>hkl</i>	I_M^{obs}	I_M^{calc}
—	—	—
001	0	0
100	144 ± 44	55
002	429 ± 61	429
101	117 ± 47	25
003	0	0
110	78 ± 38	49

Si l'on compare les structures magnétiques ordonnées de $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ et $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, on voit qu'elles sont de nature différente : alors que $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ est un antiferromagnétique de type 1 pour lequel les moments dans les deux sous-réseaux A et B de fer sont séparément antiparallèles, $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ est un ferrimagnétique de type 2, les moments sur chaque sous-réseau étant parallèles, et antiparallèles d'un sous-réseau à l'autre. Cette circonstance rend l'étude de la série $\text{Fe}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Mo}_3\text{O}_8$ particulièrement intéressante.

FIG. 8. — Spectres à 300 K et 4,2 K de $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$.

sante parce que les structures obtenues pour $x = 1$ et $x = 2$ montrent qu'il y a compétition entre des interactions d'échange qui se contrarient et l'on peut donc espérer obtenir des renseignements sur ces interactions par l'étude d'une telle série.

4.3 STRUCTURE MAGNÉTIQUE ORDONNÉE DE $\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Mo}_3\text{O}_8$. — Nous avons vu que, dans le composé $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$, le fer, bien qu'occupant en majorité les sites B, occupe partiellement les sites A dans une proportion d'environ 10 %. Un composé où le fer n'occuperait que les sites B serait extrêmement précieux parce que les seules interactions d'échange en jeu seraient les interactions entre sites octaédriques. L'effet Mössbauer montre que cette condition est réalisée quand la concentration x de fer est inférieure ou égale à 0,7. Malheureusement dans ce cas, les températures d'ordre sont très basses et les intensités magnétiques faibles : nous n'avons donc pu étudier que le composé $\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Mo}_3\text{O}_8$. A 1,5 K, ce composé est ferromagnétique, la direction d'aimantation étant l'axe sénaire c , montrant ainsi directement que les interactions d'échange entre sites B sont ferromagnétiques. La température de Curie de ce composé est de l'ordre de 5 K.

4.4 INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNÉTIQUE SUR LA RAIE 100-002 ($\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ ET $\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Mo}_3\text{O}_8$). — L'influence d'un champ magnétique sur l'intensité du groupement de raies 100-002 donne une première confirmation de leur structure ferri- et ferromagnétique. Le champ magnétique est constamment appliqué suivant la direction du vecteur de diffusion de la raie que l'on étudie. L'échantillon est sous forme de poudre non frittée. La figure 9 montre comment varie dans ces conditions l'intensité des raies 100-002 et 101 de $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ en fonction du champ appliqué : alors que l'intensité de la raie 101 ne varie pratiquement pas, l'intensité de la raie 100-002 augmente considérablement et présente en outre quand le champ revient à zéro une intensité rémanente appréciable.

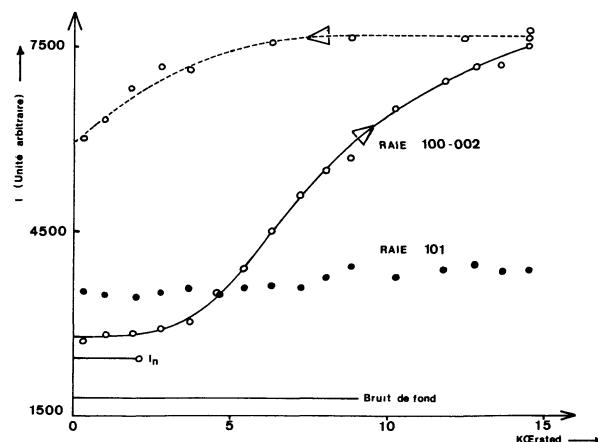


FIG. 9. — Variation de l'intensité des raies 100-002 et 101 de $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ en fonction d'un champ magnétique.

Un tel phénomène s'observe avec les composés ferro- ou ferrimagnétiques fortement anisotropes sur les réflexions hkl dont l'intensité nucléaire est non nulle et telles que la direction hkl du réseau réciproque soit la direction d'aimantation. Le champ magnétique a alors pour effet d'augmenter le nombre de cristallites dont le vecteur de diffusion hkl est parallèle au champ, donc dans la bonne position de réflexion : l'intensité nucléaire croît simplement par induction d'une orientation préférentielle dans l'échantillon sous l'action du champ. Si la direction est bien celle de l'axe c , la raie 100-002 croît sous l'influence du champ par suite de l'augmentation du nombre de cristallites dont la direction 001 coïncide avec celle du vecteur de diffusion. Cet accroissement d'intensité est d'origine purement nucléaire. La raie 100 ne doit diminuer d'intensité que faiblement et l'accroissement d'intensité de la 002 l'emporte largement.

Le résultat confirme donc que les composés $\text{Fe}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ sont ferro- ou ferrimagnétiques, magnétiquement anisotropes, et est en accord avec le fait que la direction d'aimantation est parallèle à l'axe c .

4.5 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES COMPOSÉS $\text{Fe}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Mo}_3\text{O}_8$ [$1 \leq x \leq 2$]. — 4.5.1 Evolution de la structure magnétique ordonnée. — Les spectres de diffraction de neutrons d'un certain nombre de composés intermédiaires ont été réalisés à température ambiante et à 4,2 K. La figure 10 montre, pour chaque composé et à ces deux températures, la région des spectres voisine des raies 100-002 et 101 (pour une structure de type 1 la raie 100-002 est très intense et la raie 101 est très faible, et vice versa pour une structure de type 2). Trois intervalles de concentration différents sont ainsi mis en évidence :

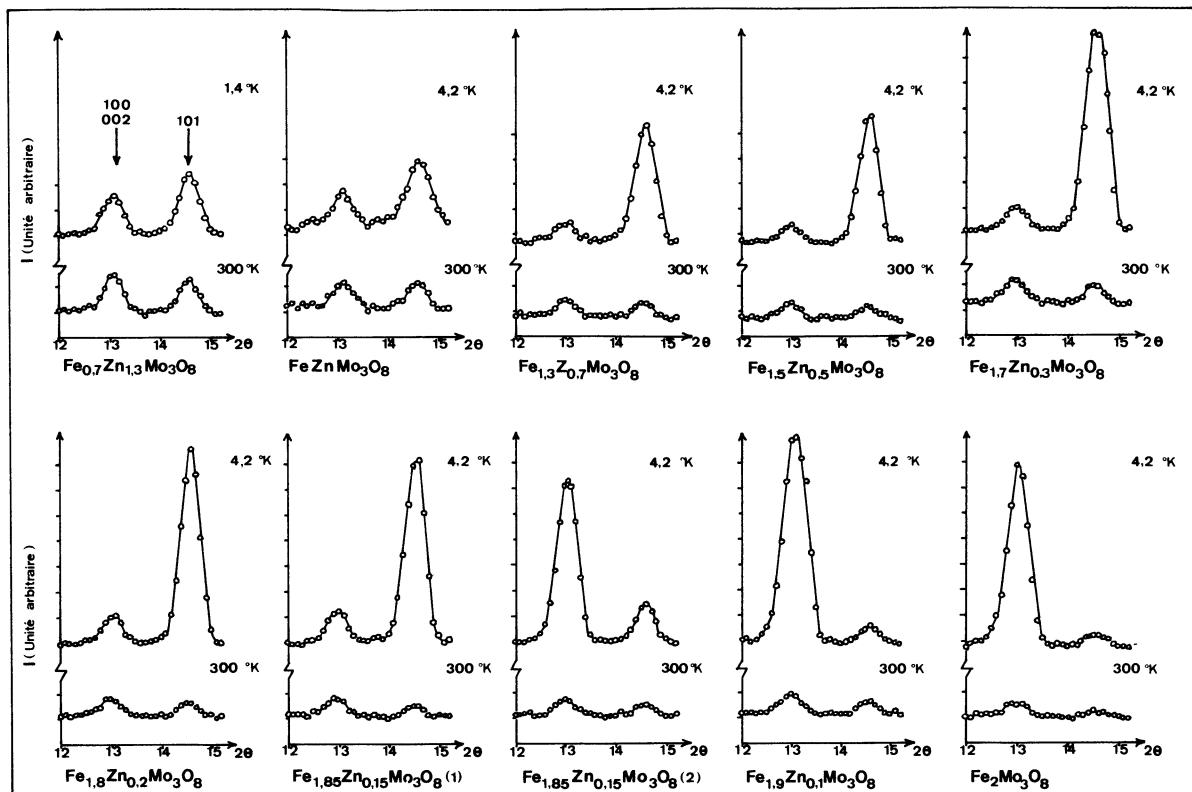
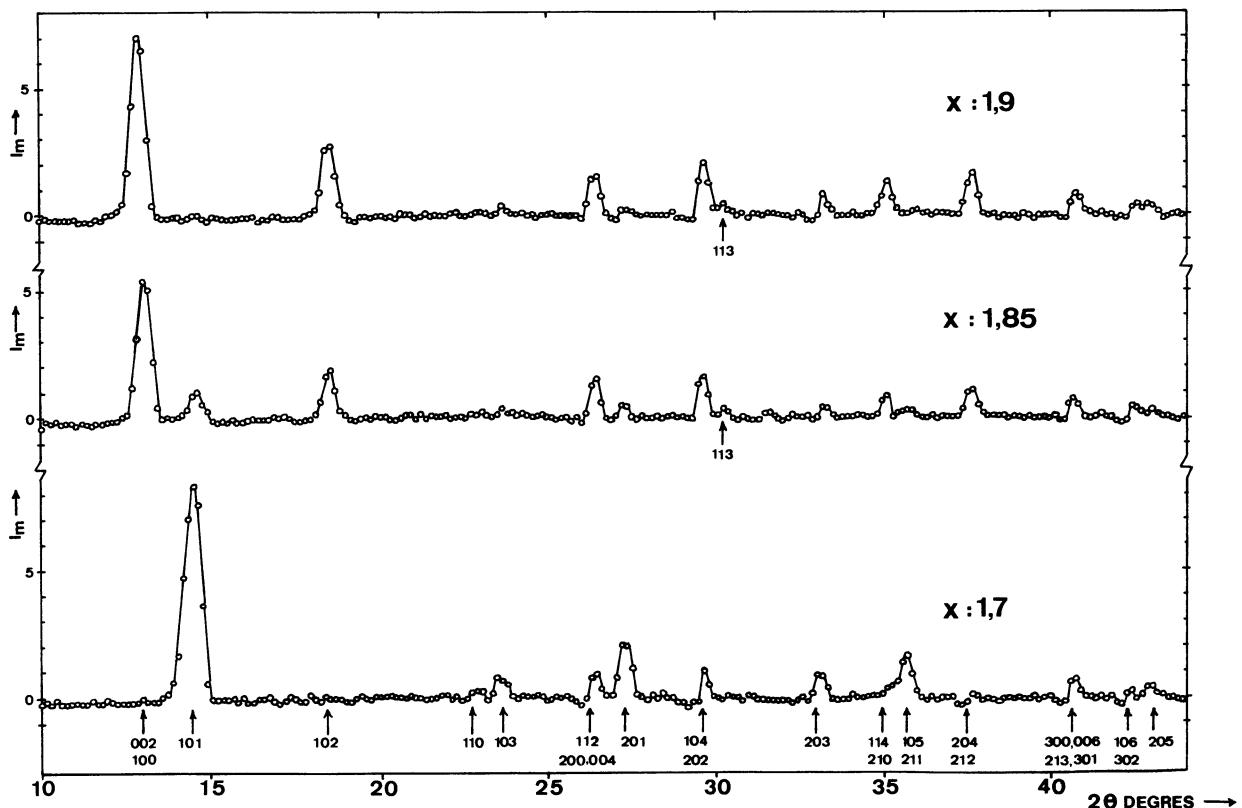
— $1 \leq x \leq 1,7$: la raie 101 est la plus intense ; la structure ferrimagnétique de type 2, avec comme direction d'aimantation l'axe c , permet d'interpréter correctement les intensités magnétiques observées.

— $1,9 \leq x \leq 2$: la raie 100-002 est très intense ; comme $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$, le composé $\text{Fe}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Mo}_3\text{O}_8$ est un antiferromagnétique de type 1 avec comme direction d'aimantation l'axe c .

— $1,8 \leq x \leq 1,85$: dans cette région, les spectres magnétiques ne peuvent s'expliquer par une structure de type 1 ou 2. Par exemple, dans le cas du composé $\text{Fe}_{1,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Mo}_3\text{O}_8$, la raie 100-002 est anormalement forte et la structure ne peut être de type 2. De plus, deux échantillons du composé $\text{Fe}_{1,85}\text{Zn}_{0,15}\text{Mo}_3\text{O}_8$ ont donné des spectres magnétiques totalement différents. La figure 11 permet de comparer le spectre magnétique du deuxième échantillon avec les spectres magnétiques de

$\text{Fe}_{1,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{Fe}_{1,5}\text{Zn}_{0,1}\text{Mo}_3\text{O}_8$:

comme dans le cas d'une structure de type 1 ($x = 1,9$), la raie 100-002 est très intense et la raie 113 existe ; par contre, les raies 101 et 201 sont anormalement

FIG. 10. — Composés $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$: évolution des raies 100-002 et 101 avec la composition.FIG. 11. — Spectres magnétiques de $\text{Fe}_{1.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Mo}_3\text{O}_8$, $\text{Fe}_{1.85}\text{Zn}_{0.15}\text{Mo}_3\text{O}_8$ et $\text{Fe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Mo}_3\text{O}_8$ (à 4,2 K).

fortes et correspondent aux raies intenses produites par une structure de type 2 ($x = 1,7$). On est ainsi amené à supposer que les deux types de structure 1 et 2 existent simultanément dans chaque échantillon, en raison d'inhomogénéités de composition de grain à grain. Le passage d'un type de structure à l'autre lorsque la concentration de fer varie se produit donc pour une concentration critique x_c voisine de 1,85. Il est également possible d'interpréter les résultats obtenus en supposant que les deux phases magnétiques puissent coexister à l'intérieur d'un même grain. On connaît des exemples d'une telle coexistence [16, 17] qui est théoriquement explicable [18, 19]. Il faut cependant remarquer que dans les exemples précédents, le domaine de coexistence couvre une variation étendue de composition alors que dans notre cas il ne peut être que très petit, les composés $x = 1,8$ et 1,9 ayant chacun une structure d'un seul type.

4.5.2 Mesures magnétiques. — La figure 12 montre les courbes d'aimantation obtenues à 4,5 K pour différents composés de la série $\text{Fe}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Mo}_3\text{O}_8$. Pour les composés dont la structure magnétique ordonnée est ferrimagnétique on observe une aimantation spontanée qui, comme on peut s'y attendre, diminue lorsque la concentration de fer augmente. Cependant, le moment magnétique par molécule, en champ nul, fourni par ces mesures est toujours inférieur à celui qui est déduit de l'étude par diffraction de neutrons : la très forte anisotropie magnétique dans ces composés, révélée par l'influence du champ

magnétique sur la raie 100-002 des spectres de diffraction, est certainement responsable de ce fait. Aucune aimantation spontanée n'est mesurée pour le composé $\text{Fe}_{1,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Mo}_3\text{O}_8$ confirmant donc que sa structure magnétique ordonnée est antiferromagnétique.

5. Interactions d'échange dans les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Mo}_3\text{O}_8$. — **5.1 DÉFINITIONS.** — En raison du grand nombre d'interactions magnétiques en jeu dans les composés $\text{Fe}_x\text{Zn}_{2-x}\text{Mo}_3\text{O}_8$, il est nécessaire, pour mener un calcul de champ moléculaire, de choisir un modèle simple. La structure magnétique ordonnée de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ dans laquelle les moments magnétiques des atomes d'un même site sont anti-parallèles suggère la décomposition de chacun des réseaux tétraédrique et octaédrique en deux sous-réseaux A_1 et A_2 d'une part, B_1 et B_2 d'autre part. Comme dans l'étude par diffraction de neutrons, nous ne distinguons pas les valeurs des moments en sites A et B . Nous supposerons également que le fer n'occupe les sites A que lorsqu'il a entièrement rempli les sites B . Ces hypothèses définissent des conditions *idéales*, mais dont nous savons d'après ce qui précède qu'elles sont très proches de la réalité.

La décomposition en quatre sous-réseaux étant admise *a priori*, les constantes d'échange qui interviennent dans les équations de champ moléculaire sont :

$$\begin{array}{ll} W_A = W_{A_1 A_1} = W_{A_2 A_2} & W_{A'} = W_{A_1 A_2} = W_{A_2 A_1} \\ W_B = W_{B_1 B_1} = W_{B_2 B_2} & W_{B'} = W_{B_1 B_2} = W_{B_2 B_1} \\ W_{AB} = W_{A_1 B_1} = W_{A_2 B_2} & W_{AB'} = W_{A_1 B_2} = W_{A_2 B_1} \end{array}$$

5.2 RÉSULTATS. — Le calcul, qui se mène comme dans le cas d'un ferrimagnétique à deux sous-réseaux [15], conduit à quatre types de structure dont les températures d'ordre s'expriment en fonction des constantes d'échange de la façon suivante :

$$a) T_1 = \frac{C}{2} [(W_A + W_{A'})y + (W_B + W_{B'}) + \sqrt{4y(W_{AB} + W_{AB'})^2 + [y(W_A + W_{A'}) - (W_B + W_{B'})]^2}]$$

où $C = (N\mu^2)/(3k_B)$ est la constante de Curie et y la proportion de fer en site A .

— Si $W_{AB} + W_{AB'} > 0$ la structure est de type 4 (ferromagnétique) ;

— Si $W_{AB} + W_{AB'} < 0$ la structure est de type 2 (ferrimagnétique).

$$b) T_2 = \frac{C}{2} [(W_A - W_{A'})y + (W_B - W_{B'}) + \sqrt{4y(W_{AB} - W_{AB'})^2 + [y(W_A - W_{A'}) - (W_B - W_{B'})]^2}]$$

— Si $W_{AB} - W_{AB'} > 0$ la structure est de type 3 (ferrimagnétique) ;

— Si $W_{AB} - W_{AB'} < 0$ la structure est de type 1 (antiferromagnétique).

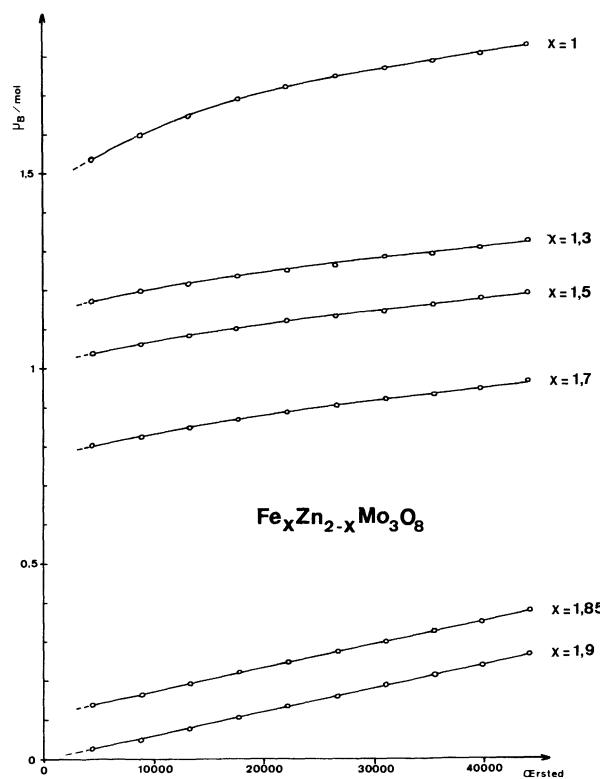


FIG. 12. — Courbes d'aimantation à 4,5 K de quelques composés $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$.

Au paragraphe 4, nous avons montré que pour $x \leq 1,8$ la structure est ferrimagnétique de type 2 : nous en déduisons que $(W_{AB} + W_{AB'})$ est négatif et que pour ces composés la température d'ordre a pour expression T_1 . En posant :

$$T = \frac{C}{2} (W_{AB} + W_{AB'}) \quad \alpha = \frac{W_A + W_{A'}}{|W_{AB} + W_{AB'}|}$$

$$\beta = \frac{W_B + W_{B'}}{|W_{AB} + W_{AB'}|}$$

T_1 s'écrit :

$$T_1 = T(\alpha y + \beta + \sqrt{4y + (\alpha y - \beta)^2}).$$

A partir des valeurs expérimentales de T_1 , nous avons calculé les valeurs des constantes T , α , β :

$$T = 36 \pm 2 \text{ K} \quad \alpha = 0,8 \pm 0,1 \quad \beta = 0,099 \pm 0,005.$$

Pour $x \geq 1,9$, la structure magnétique ordonnée est antiferromagnétique de type 1 : la température d'ordre a pour expression T_2 et $(W_{AB} - W_{AB'})$ est négatif. En posant :

$$T' = \frac{C}{2} |W_{AB} - W_{AB'}| \quad \alpha' = \frac{W_A - W_{A'}}{|W_{AB} - W_{AB'}|}$$

$$\beta' = \frac{W_B - W_{B'}}{|W_{AB} - W_{AB'}|}$$

T_2 s'écrit :

$$T_2 = T'(\alpha' y + \beta' + \sqrt{4y + (\alpha' y - \beta')^2}).$$

A partir des températures d'ordre de



il est impossible de déterminer les trois inconnues T' , α' , β' . Il est donc nécessaire de faire une hypothèse supplémentaire : nous avons supposé que les interactions entre atomes d'un même sous-réseau sont négligeables, c'est-à-dire $W_A = 0$ et $W_B = 0$. En ce qui concerne les interactions entre atomes B d'un même sous-réseau, elles sont certainement faibles puisque la température de Curie de $\text{FeZnMo}_3\text{O}_8$ n'est que 12 K. Il est beaucoup plus difficile de justifier l'hypothèse que les interactions entre atomes A, couplés par super-super-échange, sont faibles. Les valeurs des intégrales d'échange que nous obtenons ci-après peuvent donc être entachées d'une erreur appréciable.

On détermine alors T' à l'aide de la température d'ordre de $\text{Fe}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$:

$$T' = 2 \text{ K}.$$

Les interactions magnétiques calculées ont donc comme valeurs :

$$CW_{AB} = -38 \text{ K} \quad CW_{AB'} = -34 \text{ K}$$

$$CW_{A'} = -57 \text{ K} \quad CW_{B'} = 7 \text{ K}.$$

En calculant pour y variant de 0 à 1 les valeurs de T_1 et T_2 à partir des valeurs précédentes, on constate que les deux courbes se coupent vers $y = 0,85$, ce point correspondant au changement de structure observé (Fig. 13).

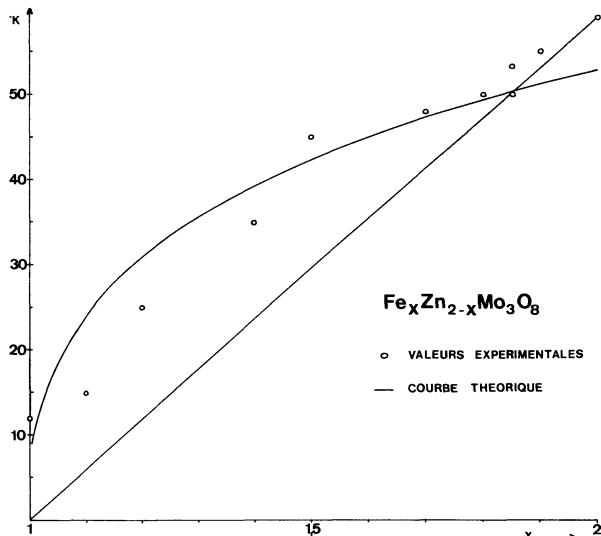


FIG. 13. — Variation de la température d'ordre magnétique avec la composition dans la série $\text{Fe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Mo}_3\text{O}_8$.

— Pour $y < 0,85$: T_1 est supérieure à T_2 ; la structure magnétique ordonnée stable est la structure ferrimagnétique de type 2 ce qui correspond bien à ce que nous avons observé par diffraction de neutrons. L'accord entre les températures de transition observées et les températures calculées n'est bon que pour les valeurs de y supérieures à 0,5. Pour les valeurs inférieures à 0,5, nous observons une grande dispersion des points expérimentaux due peut-être à des inhomogénéités de composition et à des méthodes de préparation différentes suivant les échantillons. Une étude devra donc être entreprise pour déterminer comment le mode de préparation influe sur les propriétés magnétiques des composés.

— Pour $y > 0,85$: T_2 est supérieure à T_1 ; la structure stable est alors la structure antiferromagnétique de type 1.

— Pour $y = 0,85$: T_1 et T_2 : les deux types de structure peuvent alors exister simultanément.

Conclusion. — L'étude structurale de molybdates $\text{M}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co}$) a permis de montrer que ces composés forment une famille très homogène, de structure simple, où les ions magnétiques M occupent deux sites, l'un tétraédriques (T), l'autre octaédrique (O).

La diffraction des neutrons montre en outre qu'à basse température, la structure magnétique ordonnée du composé de manganèse est différente de celle des composés de fer et de cobalt. Dans le cas du manganèse, en effet, la structure magnétique ordonnée est ferrimagnétique, les moments des atomes de manganèse de chaque site formant un arrangement ferro-

magnétique, mais les moments sur les deux sites sont opposés. Pour le fer et le cobalt, au contraire, la structure est strictement antiferromagnétique, les moments sur chacun des deux sites formant un arrangement antiferromagnétique. Les seuls points communs entre les structures magnétiques de ces trois composés sont :

- 1) Une direction commune des moments (suivant l'axe *c*).
- 2) Un couplage antiferromagnétique des moments des proches voisins de type T et O dans le plan de base.

L'étude de la série $Fe_{2-x}Zn_xMo_3O_8$ offre un des rares exemples où l'on puisse, en faisant varier la proportion de zinc, avoir accès aux différentes interactions d'échange qui provoquent l'ordre magnétique observé. On trouve en effet :

- 1) A très peu près, le zinc garnit préférentiellement les sites tétraédriques.

2) Pour le composé $FeZnMo_3O_8$ où, d'après ce qui précède, on n'a pratiquement que du zinc en site T et du fer en site O, la structure magnétique ordonnée observée est ferromagnétique.

3) En diminuant la proportion de zinc on doit donc observer, le fer garnissant progressivement les sites T, le passage d'une structure ferrimagnétique de type $Mn_2Mo_3O_8$, à une structure antiferromagnétique de type $Fe_2Mo_3O_8$. L'expérience montre que ce passage a lieu pour une composition voisine de $Fe_{1.85}Zn_{0.15}Mo_3O_8$.

On pouvait alors espérer, de la variation de la température d'ordre magnétique avec la composition, déduire, dans le formalisme du champ moléculaire, les valeurs des coefficients d'échange entre sous-réseaux magnétiques. Les valeurs que nous avons obtenues, en fait, sont nettement moins précises qu'on pouvait l'espérer, ce qui est très vraisemblablement lié à la difficulté de préparation des échantillons.

Bibliographie

- [1] MAC CAROLL, W. H., KATZ, L. et WARD, R., *J. Amer. Chem. Soc.* **78** (1956) 2909.
- [2] MAC CAROLL, W. H., KATZ, L. et WARD, R., *J. Amer. Chem. Soc.* **79** (1957) 5410.
- [3] ANSELL, G. B. et KATZ, L., *Acta Cryst.* **21** (1966) 482.
- [4] VARRET, F., Czeskleba, H., HARTMANN-BOUTRON, F. et IMBERT, P., *J. Physique* **33** (1972) 549.
- [5] COTTON, F. A., *Inorg. Chem.* **3** (1964) 1217.
- [6] Programme d'affinement statistique de BORNE, M., BIBIAN, F. et TOURNARIE, M. (Référence : TOURNARIE, M., *J. Physique* **10** (1969) 737) Application.
- [7] SOUGI, M., *Revue Phys. Appl.* **7** (1972) 29.
- [8] ALLAIN, Y., MIEDAN-GROS, A. et VIVET, B., *J. Phys. Appl.* **24** (1963) 60A.
- [9] KLEINBERGER, R., Communication privée.
- [10] Programme d'affinement statistique de BORNE, M., BIBIAN, F. et TOURNARIE, M., Application.
- [11] SHIRANE, G., *Acta Cryst.* **12** (1959) 282.
- [12] SCATTURIN, V., CORLISS, L., ELLIOT, N. et HASTINGS, J., *Acta Cryst.* **14** (1961) 19.
- [13] SHULL, C. G. et WOLLAN, E. O., *Sol. Stat. Phys.* **2** (1956) 211.
- [14] *Coherent Neutron Scattering Amplitudes* (compiled February, 1972, M.I.T.) communiqué par SCHULL, C. G.
- [15] Voir par exemple : HERPIN, A., *Théorie du magnétisme* (Dunod, Paris).
- [16] BURLET, P., BERTAUT, E. F., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. B* **264** (1967) 323.
- [17] OBERMAYER, H. A., DACHS, H., *Solid State Commun.* **12** (1973) 779.
- [18] BURLET, P., BERTAUT, E. F., *J. Phys. & Chem. Solids* **30** (1969) 851.
- [19] KLEIN, C., *Solid State Commun.* **12** (1973) 773.