

STRUCTURES MAGNETIQUES DES COMPOSES TRIRUTILES  
 $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  ET  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$

M. C. Montmory

C.N.R.S., B.P. 319, Grenoble, France

and

R. Newnham

Materials Research Laboratory, University Park, Pa, U.S.A.

(Reçu le 22 février 1968 par E. F. Bertaut)

La structure magnétique à 4,2°K du composé trirutile  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  a été déterminée par diffraction neutronique; le mode antiferromagnétique observé, colinéaire, est noté  $\vec{G} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4$ , les quatre ions Cr se succédant en 0, 0, z ; 0, 0,  $\bar{z}$ ;  $1/2, 1/2, 1/2 + z; 1/2, 1/2, 1/2 - z$ ; le vecteur spin de module  $S = 1,24$  est dans le plan x0y. Sa température de transition est  $T_N = 105 \pm 5$ °K. La structure magnétique du composé isomorphe  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  est également antiferromagnétique colinéaire mais de mode  $\vec{A} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4$  (les faibles réflexions antérieurement attribuées à un mode  $\vec{G}$  secondaire peuvent s'interpréter par un petit déplacement des ions magnétiques).

Préparation et structure cristallographique

LE COMPOSE polycristallin  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$ , de couleur brun-grisâtre, s'obtient selon le schéma de réaction  $2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{TeO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Cr}_2\text{TeO}_6$  en chauffant pendant cinquante heures à l'air jusqu'à 780°C un mélange des oxydes. Les substances de départ sont l'oxyde  $\text{TeO}_2$  de pureté 99,5% (Research Organic Chemical Co.) et l'oxyde de chrome chimiquement pur (J. T. Baker Chemical Co.). Les diagrammes de poudre aux rayons X, semblables à ceux reportés par Bayer,<sup>1</sup> sont caractéristiques de la structure trirutile (groupe d'espace  $\text{P}4_2/\text{mnm}$ ;  $z=2$ ). Les paramètres de la maille quadratique  $a = 4,542 \pm 0,004 \text{ \AA}$ ,  $c = 9,006 \pm 0,007 \text{ \AA}$  ont été calculés d'après les données angulaires d'un diffractogramme réalisé à vitesse lente à la radiation  $\text{K}\alpha$  du cuivre et étalonné avec du silicium.

Configuration magnétique

Les réflexions magnétiques s'indexent en conservant les paramètres de la maille cristallo-

graphique. Repérons par les indices 1, 2, 3 et 4 les quatre atomes magnétiques de chrome dans les sites respectifs: 0, 0, z; 0, 0,  $1 - z$ ;  $1/2, 1/2, 1/2 + z$ ;  $1/2, 1/2, 1/2 - z$ ; les six réflexions magnétiques observées (Fig. 1), caractérisées par  $k + k + l = 2n$ ,  $1 \neq 3n$ , impliquent l'existence d'un seul mode magnétique, antiferromagnétique, représenté par le vecteur de base,<sup>2</sup>

$$\vec{G} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4.$$

La forte contribution magnétique de la réflexion 002 contre que l'orientation du spin n'est pas parallèle à l'axe 0z. La meilleure valeur du facteur de confiance

$$R = \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}| / \sum I_{\text{obs}},$$

soit 4 pour cent, correspond à un vecteur spin perpendiculaire à 0z. La symétrie du groupe quadratique ne permet pas de préciser sa position dans le plan x0y à partir d'un diagramme

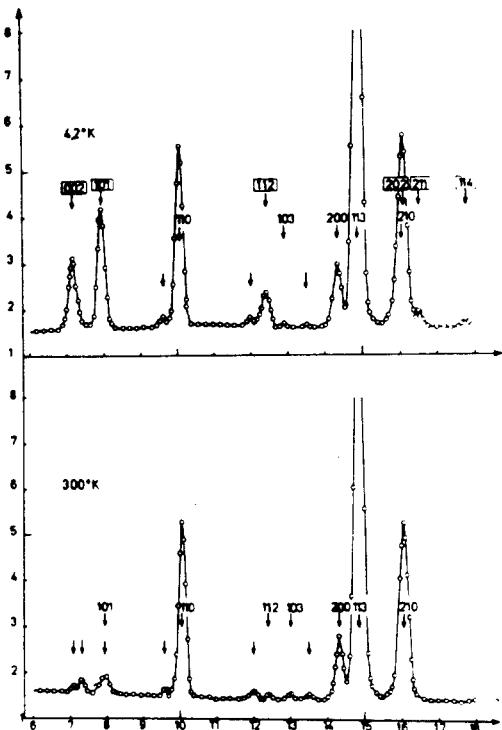


FIG. 1

Diagramme de diffraction neutronique.

Ordonnées: intensités en unités arbitraires,

Abscisses: angle de Bragg  $\theta$ ,

$h \ k \ l$  : réflexions nucléaires,

$h \ k \ l$  : réflexions magnétiques,

↓ : réflexions  $\frac{\lambda}{2}$ .

(cryostat de vanadium-aluminium)

$\lambda = 1,125 \text{ \AA}$

de poudre. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 1. La valeur trouvée pour le spin de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  est  $S = 1,24$ . La réduction observée de 17 pour cent par rapport à la valeur théorique de 1,5 est attribuée à des effets de covalence.<sup>6</sup> Les mesures de susceptibilité magnétique, réalisées sur une balance magnétique de translation, entre 75° et 300°K, déterminent la température de Néel  $T_N = 105 \pm 5 \text{ K}$ .

### Discussion

Dans une étude antérieure,<sup>5</sup> nous avions étudié

la structure magnétique d'un autre composé de structure trirutile de formule  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ . Nous avions conclu à la présence de deux modes antiferromagnétiques couplés: un mode principal  $A = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4$  dont le vecteur spin correspondant de module 1,28 faisait un angle de 63° avec la direction  $0z$ , et un mode secondaire  $G = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4$  de vecteur spin de module 0,37 dans le plan  $x0y$ . Nous avions introduit ce deuxième mode  $G$  pour justifier de faibles réflexions, caractérisées par  $k + k + l = 2n$ ,  $1 \neq 3n$ , apparues sur le diagramme de diffraction neutronique réalisé à température de l'hélium liquide. Cependant cette dernière famille de faibles réflexions s'explique aussi bien par un petit déplacement des ions consécutif à l'établissement de l'ordre magnétique. Ainsi une diminution de 1/100 sur la valeur initiale  $z = 1/3$  du paramètre de position de l'ion chrome entraîne une évolution des intensités nucléaires calculées en accord satisfaisant avec les intensités observées. Malheureusement la médiocre précision de nos actuelles mesures d'intensité sur diagrammes de poudre ne permet pas de donner un résultat quantitatif. Une étude ultérieure sera faite avec une collimation améliorée. Notre hypothèse conduit donc à supposer l'existence d'un seul mode antiferromagnétique colinéaire pour le tungstate de chrome  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  par analogie avec le tellurate de chrome  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  et le tellurate de fer  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ .<sup>6</sup> De plus  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  montrerait une réduction de spin de même ordre de grandeur que  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$ .

Si nous comparons les propriétés magnétiques des deux composés  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  et  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  contenant le même ion magnétique, nous constatons qu'entre les ions  $\text{Cr}_1$  -  $\text{Cr}_2$  l'interaction est négative dans les deux cas car, en plus du superéchange (angle  $\text{Cr}_1 - \text{O} - \text{Cr}_2 \neq 100^\circ$ ), il faut tenir compte de l'échange direct fortement négatif.<sup>7</sup> Par contre, entre la paire d'ions  $\text{Cr}_2$  -  $\text{Cr}_3$ , l'interaction change de signe: négative dans le cas du tellurate de chrome ( $\text{Cr}_2 - \text{Cr}_3 = 3,54 \text{ \AA}$ , angle  $\text{Cr}_2 - \text{O} - \text{Cr}_3 = 142^\circ$ ), elle est positive dans le cas du tungstate de chrome ( $\text{Cr}_2 - \text{Cr}_3 = 3,56 \text{ \AA}$ , angle  $\text{Cr}_2 - \text{O} - \text{Cr}_3 = 143^\circ$ ). Il serait prématûr de conclure à une "inversion d'échange" en fonction des distances, ici peu différentes. De toute façon, dans l'un et l'autre cas, les interactions magnétiques entre les ions  $\text{Cr}_2$  et  $\text{Cr}_3$  sont sûrement faibles. Une étude des solutions solides  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  -  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$  est prévue pour éclaircir ce point.

Rémerciements - Nous rémercions Monsieur le Professeur E. F. Bertaut de ses conseils stimulants et de l'intérêt porté à ce travail.

TABLEAU 1 $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$ : Intensités magnétiques calculées et observées

$h \ k \ l$	$f^2$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
0 0 2	0,775	8,17	8,29
1 0 1	0,723	18,23	18,63
1 1 2	0,580	11,74	11,88
2 0 2	0,190	6,36	4,89
2 1 1	0,184	8,16	8,25
1 1 4	0,133	4,81	4,76

 $h \ k \ l$  = Indices des réflexions magnétiques. $f$  = Facteur de forme magnétique pour  $\text{Cr}^{3+}$ . $I_{\text{obs}}$  = Intensités magnétiques observées. $I_{\text{calc}}$  = Intensités magnétiques calculées.

Nous sommes reconnaissants à M. Mollard  
d'avoir obligeamment effectué les mesures  
magnétiques.

Bibliographie

1. BAYER G., Ber. dt. keram. Ges. 39, 535 (1962).
2. BERTAUT E.F., Treatise of magnetism, Vol. III, ed. Rado-Suhl, Academic Press, 149 (1963).
3. NATHANS R., WILL G., COX D.E., Proc. Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 327 (1965).
4. COHEN J., C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, 246, 3425 (1958).
5. MONTMORY M.C., BERTAUT E.F., MOLLARD P., Solid State Commun. 4, 249 (1966).
6. MONTMORY M.C., BELAKHOVSKY M., CHEVALIER R., NEWNHAM R., Solid State Commun. sous presse.
7. GOODENOUGH J.B., Phys. Rev. 100, 564 (1955); J. Physics Chem. Solids, 6, 287 (1958).
8. CABLE J.W., WILKINSON M.K., Phys. Rev. 118, 950 (1960).

The magnetic structure of the trirutile type  $\text{Cr}_2\text{TeO}_6$  has been investigated at  $4,2^\circ\text{K}$  by neutron diffraction. The observed antiferromagnetic mode is noted by  $G = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4$ , the four Cr-ions being in the order  $0, 0, z; 0, 0, -z; 1/2, 1/2, 1/2 + z; 1/2, 1/2, 1/2 - z$ . The spin vector of modulus  $S = 1/2$

is in the x, y plane. The transition temperature is  $T_N = 105^\circ \pm 5^\circ K$ . The magnetic structure of the isomorphous compound  $Cr_2WO_6$  is also antiferromagnetic colinear but belongs to the A-mode  $\vec{A} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4$  (weak reflexions previously assigned to a secondary G component can be interpreted by small displacements of the magnetic ions).