

STRUCTURES MAGNETIQUES DES COMPOSES TRIRUTILES Cr₂TeO₆ ET Cr₂WO₆

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 Cr₂TeO₆ 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 xOy. Sa température de transition est T_N = 105 ± 5°K. La structure magnétique du composé isomorphe Cr₂WO₆ 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 Cr₂TeO₆, 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 TeO₂ 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,¹ sont caractéristiques de la structure trirutile (groupe d'espace P4₂/mm; z = 2). Les paramètres de la maille quadratique a = 4,542 ± 0,004 Å, c = 9,006 ± 0,007 Å ont été calculés d'après les données angulaires d'un diffractogramme réalisé à vitesse lente à la radiation Kα du cuivre et étalonné avec du silicium.

Configuration magnétique

Les réflexions magnétiques s'indexent en conservant les paramètres de la maille cristallographique.

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, l ≠ 3n, impliquent l'existence d'un seul mode magnétique, antiferromagnétique, représenté par le vecteur de base,²

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

La forte contribution magnétique de la réflexion 002 outre que l'orientation du spin n'est pas parallèle à l'axe Oz. 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 Oz. La symétrie du groupe quadratique ne permet pas de préciser sa position dans le plan xOy à partir d'un diagramme

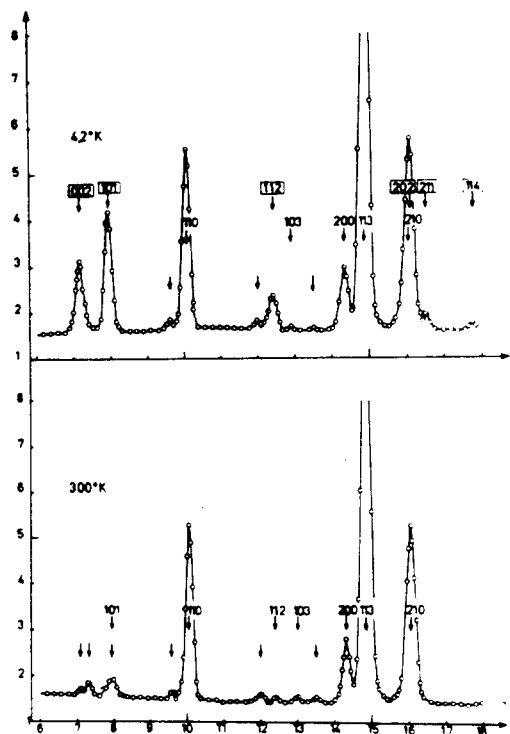


FIG. 1

Diagramme de diffraction neutronique.

Ordonnées: intensités en unités arbitraires,

Abscisses: angle de Bragg θ ,

$h\ k\ l$: réflexions nucléaires,

$\boxed{h\ k\ l}$: réflexions magnétiques,

\downarrow : 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 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.⁵ Les mesures de susceptibilité magnétique, réalisées sur une balance magnétique de translation,⁴ entre 75° et 300°K, déterminent la température de Néel $T_N = 105 \pm 5^\circ\text{K}$.

Discussion

Dans une étude antérieure,⁵ nous avons étudié

la structure magnétique d'un autre composé de structure trirutile de formule Cr_2WO_6 . Nous avons conclu à la présence de deux modes antiferromagnétiques couplés: un mode principal $\vec{A} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 - \vec{S}_3 + \vec{S}_4$ dont le vecteur spin correspondant de module 1,28 faisait un angle de 63° avec la direction $0z$, et un mode secondaire $\vec{G} = \vec{S}_1 - \vec{S}_2 + \vec{S}_3 - \vec{S}_4$ de vecteur spin de module 0,37 dans le plan xOy . Nous avons introduit ce deuxième mode \vec{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 Cr_2WO_6 par analogie avec le tellurate de chrome Cr_2TeO_6 et le tellurate de fer Fe_2TeO_6 .⁶ De plus Cr_2WO_6 montrerait une réduction de spin de même ordre de grandeur que Cr_2TeO_6 .

Si nous comparons les propriétés magnétiques des deux composés Cr_2TeO_6 et Cr_2WO_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.⁷ 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 prématuré 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 Cr_2 et 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 remercions Monsieur le Professeur E. F. Bertaut de ses conseils stimulants et de l'intérêt porté à ce travail.

TABLEAU 1 Cr_2TeO_6 : Intensités magnétiques calculées et observées

h k l	f^2	I_{obs}	I_{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	0,194	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 Cr^{3+} .⁶ I_{obs} = Intensités magnétiques observées. I_{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. hebdom. 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 Cr_2TeO_6 has been investigated at 4,2°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, \bar{z} ; $1/2, 1/2, 1/2 + z$; $1/2, 1/2, 1/2 - z$. The spin vector of modulus $S = 1,24$

is in the x, y plane. The transition temperature is $T_N = 105^\circ \pm 5^\circ \text{K}$. 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).