

ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE ET EFFET MÖSSBAUER
DU TELLURATE DE FER Fe_2TeO_6

M. C. Montmory

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

and

M. Belakhovsky and R. Chevalier

C.E.N.-G., B.P. 269, Grenoble, France

and

R. Newnham

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

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

La structure magnétique à 4,2°K du composé trirutile Fe_2TeO_6 a été déterminée par diffraction neutronique; c'est un antiferromagnétique colinéaire dans lequel les spins des ions Fe en 0, 0, z; 0, 0, \bar{z} ; $1/2, 1/2, 1/2+z$; $1/2, 1/2, 1/2-z$; ont les orientations respectives + + - parallèles à 0z; la valeur du spin est 2,36. La température de transition obtenue par effet Mössbauer est $T_N = 218,5 \pm 0,5^\circ\text{K}$.

Préparation et structure cristallographie

LE COMPOSE polycristallin Fe_2TeO_6 a été préparé par la réaction à l'état solide $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{TeO}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ en chauffant les oxydes jusqu'à 780°C pendant cinquante heures à l'air. Les matières premières utilisées étaient de l'oxyde TeO_2 de pureté 99,5% (Research Organic Chemical Co.) et de l'oxyde de fer Fe_2O_3 chimiquement pur (Fisher Scientific Co.). Les paramètres réticulaires ont été calculés d'après un diffractogramme de rayons X à la longueur d'onde $\text{K}\alpha$ du cuivre effectué à vitesse lente. Le diagramme de poudre est semblable à celui reporté par Bayer,¹ malgré une indexation différente pour quelques réflexions aux grands angles. Après étalonnage avec du silicium les paramètres de la maille quadratique sont $a = 4,602 \pm 0,003$ et $c = 9,085 \pm 0,005 \text{ \AA}$. L'absence systématique des réflexions $0kl$ avec $k+l$ impair est compatible avec le groupe d'espace $P4_2/mnm$ caractéristique de la structure trirutile.

Configuration magnétique

Sur le diagramme de diffraction neutronique réalisé à 4,2°K, les réflexions magnétiques s'indexent en conservant la maille chimique (Fig. 1); la structure magnétique vectorielle conserve donc la même périodicité que la structure cristallographique. En numérotant les quatre atomes de fer porteurs de spin de 1 à 4 dans l'ordre suivant: 0, 0, z; 0, 0, $1-z$; $1/2, 1/2, 1/2+z$; $1/2, 1/2, 1/2-z$; la famille des réflexions magnétiques observées ($h+k+l = 2n$, $1 \neq 3n$) implique l'existence d'un seul mode antiferromagnétique colinéaire de vecteur de base,²

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

L'absence de la réflexion 002 impose une direction de spin parallèle à $0z$ (Fig. 2). La valeur du spin trouvée pour l'ion Fe^{3+} est $S=2,36$. La réduction assez faible par rapport à la valeur

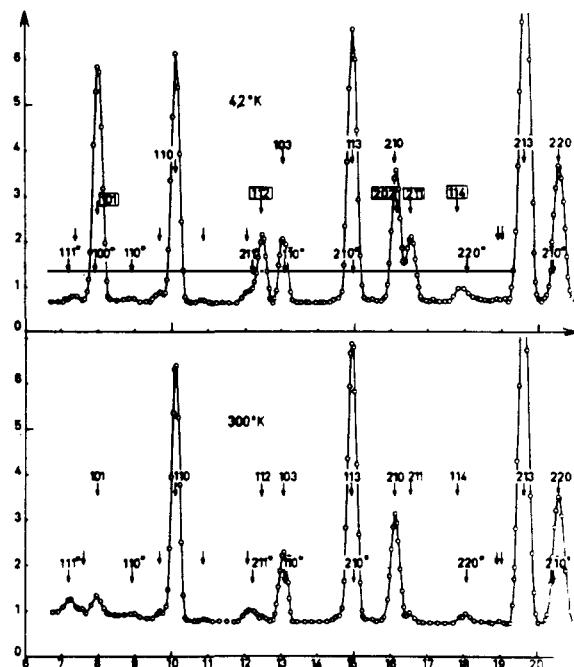


FIG. 1

Diagramme de diffraction neutronique

ordonnées : intensités en unités arbitraires
abscisses : angle de Bragg θ
en haut : diagramme à 4, 2°K
en bas : diagramme à la température ambiante

réflexions notées \downarrow : réflexions $\frac{\lambda}{2}$

" hkl^* : réflexions dues à Fe_2O_3 en excès.
On observe la transition de Morin.

hkl : réflexions nucléaires de Fe_2TeO_6 .

\boxed{hkl} : réflexions magnétiques de Fe_2TeO_6 .

(cryostat de vanadium-aluminium; $\lambda = 1,144 \text{ \AA}$)

théorique de 2,5 montre que ce dernier composé est très ionique ce que confirme l'étude par effet Mössbauer. Le facteur de confiance

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

pour le modèle magnétique proposé est de 7 pour cent. Les résultats sont consignés dans le Tableau 1. Les interactions principales sont de

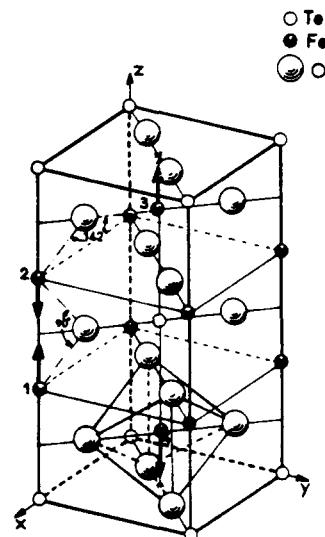


FIG. 2

Structure magnétique de Fe_2TeO_6 . Les flèches indiquent les directions des spins des ions Fe numérotés 1, 2, 3, 4.

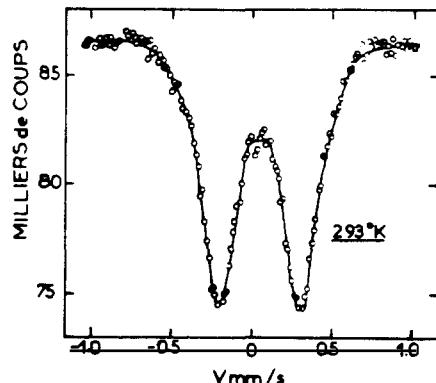


FIG. 3

Spectre Mössbauer à température ambiante de Fe_2TeO_6 , obtenu avec un appareillage à vitesse constante; la source est CoPt.

deux espèces. Celle entre la paire d'ions Fe_2 et Fe_3 (distance $\text{Fe}_2 - \text{Fe}_3 = 3,59 \text{ \AA}$, angle $\text{Fe}_2 - \text{O} - \text{Fe}_3 = 142^\circ 19'$) est négative; ce résultat est conforme à celui observé dans les spinelles entre les sites A et B,⁴ dans les grenats .

TABLEAU 1
Intensités magnétiques calculées et observées

$h \ k \ l$	f^2	I_{obs}	I_{calc}
0 0 2		0	0
1 0 1	0,590	75,29	73,01
1 1 2	0,415	49,39	42,73
2 0 2	0,313	39,46	38,71
2 1 1	0,304	83,57	89,75
1 1 4	0,266	16,88	13,65

$h \ k \ l$: indices des réflexions magnétiques.
 f : facteur de forme magnétique pour Fe^{3+} .³
 I_{obs} : Intensités magnétiques observées.
 I_{calc} : Intensités magnétiques calculées.

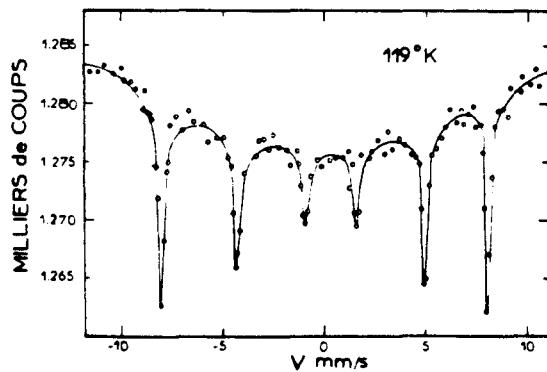


FIG. 4

Spectre Mössbauer ordonné, à 119°K
(mouvement à accélération constante,
source CoCu).

entre les sites a) et d),⁵ dans $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.⁶ et dans le ferrite de calcium Fe_2CaO_4 .⁷ ($\text{Fe}_I\text{-O-Fe}_{II}$). Celle entre la paire d'ions Fe_I et Fe_{II} (distance $\text{Fe}_I\text{-Fe}_{II} = 3,03 \text{ \AA}$, angle $\text{Fe}_I\text{-O-Fe}_{II} = 100^\circ 35'$) est également négative. Or dans Fe_2CaO_4 , forme basse température, l'interaction à 90°

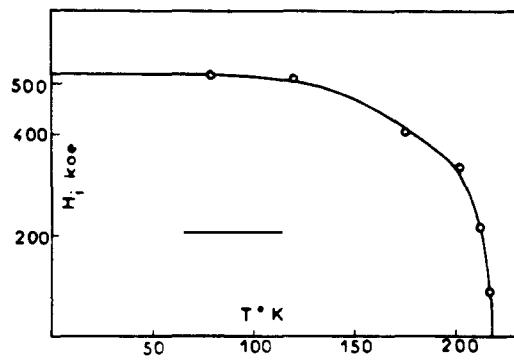


FIG. 5

Variation du champ interne avec la température $T_N \neq 218^\circ$.

$\text{Fe}_I\text{-O-Fe}_I$ est positive; il en est de même dans UFeO_4 .⁸ Toutefois, entre ces différents composés, il existe une différence géométrique fondamentale: dans UFeO_4 et Fe_2CaO_4 les couples Fe-Fe forment des chaînes selon l'axe c alors que dans Fe_2TeO_6 des chaînes analogues

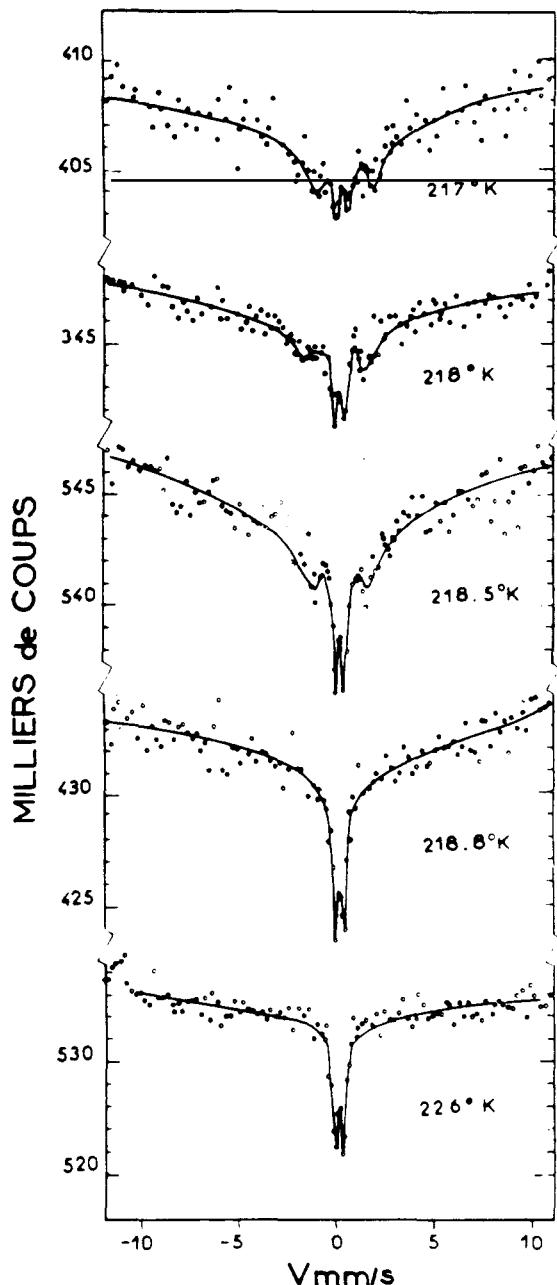


FIG. 6

Spectres Mössbauer au voisinage de la température de transition, donnant $T_N = 218^\circ \text{K}$, $5 \pm 0,5^\circ \text{K}$.

(mouvement à accélération constante,
source CoCu).

ne peuvent se construire car elles sont pour ainsi dire "coupées" par les ions Te. La distribution des orbitales se fait dans Fe_2TeO_6 dans un même couple et dans Fe_2CaO_4 et UFeO_4 entre deux couples.

Effet Mössbauer

L'étude par effet Mössbauer nous a permis de déterminer avec précision la température de transition magnétique. Au-dessus de cette transition, Fe_2TeO_6 est paramagnétique; le spectre Mössbauer est un doublet dont on déduit le couplage quadrupolaire et le déplacement isomère (Fig. 3),

$$2\epsilon = 0,448 \pm 0,012 \text{ mm/s:}$$

$$\epsilon_{\text{Inox}} = 0,438 \pm 0,012 \text{ mm/s.}$$

Si nous nous référons à l'étude du déplacement isomère en fonction de la densité de charge d'électrons 3d et 4s de Walker et al.⁵ nous voyons que les liaisons sont pratiquement de type ionique, en accord avec la valeur du spin $S = 2,36$ obtenue par diffraction neutronique. Au-dessous de la température de Néel, on observe un spectre classique de 6 raies (Fig. 4). Le champ à saturation est de 520 ± 10 koe (Fig. 5) et la température de transition magnétique (transition qui s'étale sur un degré environ) est $T_N = 218,5 \pm 0,5^\circ \text{K}$ (Fig. 6). De la position des 6 raies du spectre obtenu à 119°K , on déduit¹⁰ les paramètres de l'interaction quadrupolaire $|(e^2 q Q)/2| = 0,39 \text{ mm/s}; |\gamma| \sim 8$, ceci sous l'hypothèse que le spin reste parallèle à l'axe z à 119°K et compte tenu du fait que cet axe est aussi un axe principal du gradient électrique (la symétrie propre du site de Fe est mm, l'intersection des plans miroirs m étant un axe binaire selon Oz). Comme $|\gamma|$ est supérieur à 1, l'axe majeur du gradient électrique est donc perpendiculaire à l'axe z. La valeur du couplage quadrupolaire, obtenu avec les valeurs précédentes, dans l'état paramagnétique est $2\epsilon = 2 \text{ mm/s}$. Ceci est en désaccord avec la valeur expérimentale. Des études par diffraction neutronique sont en cours pour mieux préciser les positions atomiques (en vue du calcul du gradient électrique) et, en particulier, en fonction de la température, pour détecter une éventuelle rotation des spins à plus haute température.

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. BROCKHOUSE B.N., CORLISS L.M., HASTINGS J.M., Phys. Rev. 98, 1721 (1955).
4. NÉEL L., Annls. de Phys., 3, 137 (1948).
5. BERTAUT E.F., FORRAT F., C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, 242, 382 (1956).
6. BERTAUT E.F., Int. Conf. Magnetism, Nottingham, 516 (1964).
7. BERTAUT E.F., CHAPPERT J., APOSTOLOV A., SEMENOV V., Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr. 89, 206 (1966).
CORLISS L.M., HASTINGS J.M., KUNNMANN W., Phys. Rev. 160, 408 (1967).
8. BACMANN M., BERTAUT E.F., BLAISE A., C.r. hebd. Séanc. Acad. Sci. Paris, Série B, 266, 45 (1968).
9. WALKER L.R., WERTHEIM G.K. et JACCARINO V., Phys. Rev. Lett. 6, 98 (1961).
10. ABRAGAM A., L'effet Mössbauer et ses applications à l'étude des champs internes, Dunod, Paris, 60 (1964).

The magnetic structure at 4.2°K of the trirutile compound Fe_2TeO_6 has been determined by neutron diffraction; it is a colinear antiferromagnet with the Fe spins oriented in a $+-+-$ sequence parallel to the z-axis in the respective positions $0, 0, z$; $0, 0, z$; $1/2, 1/2, 1/2 + z$; $1/2, 1/2, 1/2 - z$; the spin value is 2.36 . The transition temperature, found by Mössbauer effect, is $T_N = 218.5 \pm 0.5^\circ\text{K}$.