

# ETUDE PAR DIFFRACTION NEUTRONIQUE ET EFFET MÖSSBAUER DU TELLURATE DE FER $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$

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.

(Recu le 22 fevrier par E. F. Bertaut)

La structure magnétique à 4,2°K du composé trirutile  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  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  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  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  $\text{TeO}_2$  de pureté 99,5% (Research Organic Chemical Co.) et de l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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,<sup>1</sup> 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  $c = 9,085 \pm 0,005$  Å. L'absence systématique des réflexions 0 k l avec k+l impair est compatible avec le groupe d'espace  $\text{P4}_2/\text{mm}$  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,<sup>2</sup>

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

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

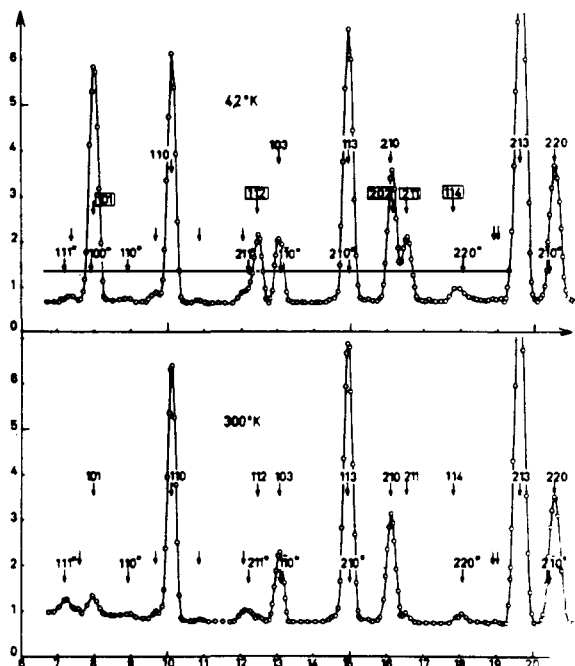


FIG. 1

Diagramme de diffraction neutronique

ordonnées : intensités en unités arbitraires

abscisses : angle de Bragg  $\theta$

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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en excès.  
On observe la transition de Morin.

$hkl$  : réflexions nucléaires de  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ .

$[hkl]$  : réflexions magnétiques de  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ .

(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

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

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

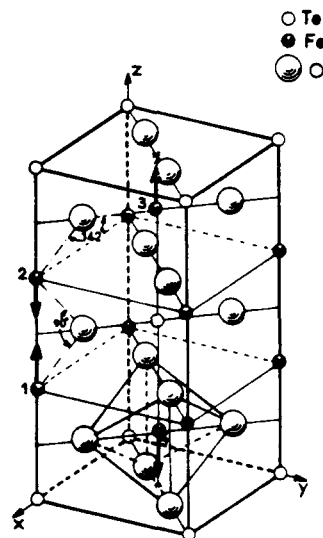


FIG. 2

Structure magnétique de  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ .  
Les flèches indiquent les directions des spins des ions Fe numérotés 1, 2, 3, 4.

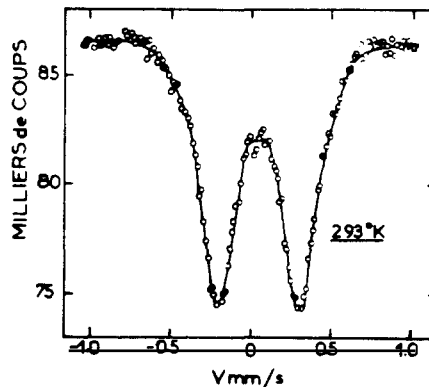


FIG. 3

Spectre Mössbauer à température ambiante de  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$ , obtenu avec un appareillage à vitesse constante; la source est  $\text{CoPt}$ .

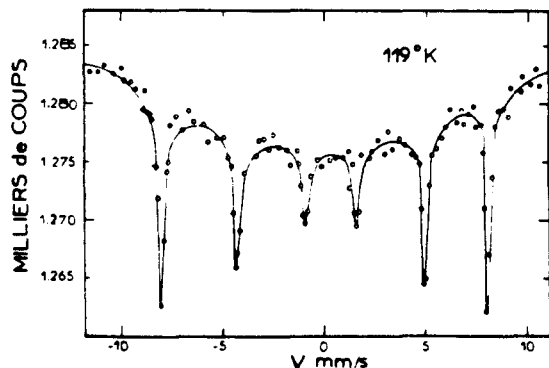
deux espèces. Celle entre la paire d'ions  $\text{Fe}_2$  et  $\text{Fe}_3$  (distance  $\text{Fe}_2 - \text{Fe}_3 = 3,59 \text{ \AA}$ , angle  $\text{Fe}_2 - \text{O} - \text{Fe}_3 = 142^\circ 19'$ ) est négative; ce résultat est conforme à celui observé dans les spinelles entre les sites A et B,<sup>4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

**TABEAU 1**

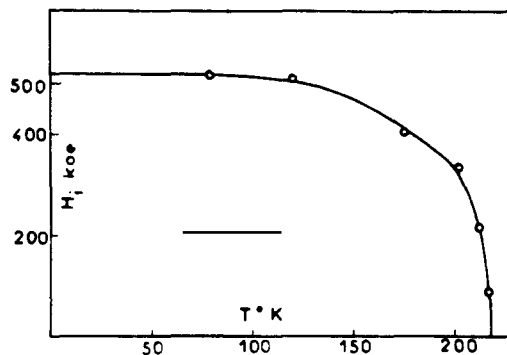
Intensités magnétiques calculées et observées

h k l	$f^2$	$I_{\text{obs}}$	$I_{\text{calc}}$
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  $\text{Fe}^{3+}$ .<sup>3</sup> $I_{\text{obs}}$  : Intensités magnétiques observées. $I_{\text{calc}}$  : Intensités magnétiques calculées.**FIG. 4**

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

**FIG. 5**

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

entre les sites a) et d),<sup>5</sup> dans  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ <sup>6</sup> et dans le ferrite de calcium  $\text{Fe}_2\text{CaO}_4$ <sup>7</sup> ( $\text{Fe}_I\text{-O-Fe}_{II}$ ). Celle entre la paire d'ions  $\text{Fe}_I$  et  $\text{Fe}_2$  (distance  $\text{Fe}_I\text{-Fe}_2 = 3,03 \text{ \AA}$ , angle  $\text{Fe}_I\text{-O-Fe}_2 = 100^\circ 35'$ ) est également négative. Or dans  $\text{Fe}_2\text{CaO}_4$ , forme basse température, l'interaction à  $90^\circ$

$\text{Fe}_I\text{-O-Fe}_I$  est positive; il en est de même dans  $\text{UFeO}_4$ .<sup>8</sup> Toutefois, entre ces différents composés, il existe une différence géométrique fondamentale: dans  $\text{UFeO}_4$  et  $\text{Fe}_2\text{CaO}_4$  les couples Fe-Fe forment des chaînes selon l'axe c alors que dans  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  des chaînes analogues

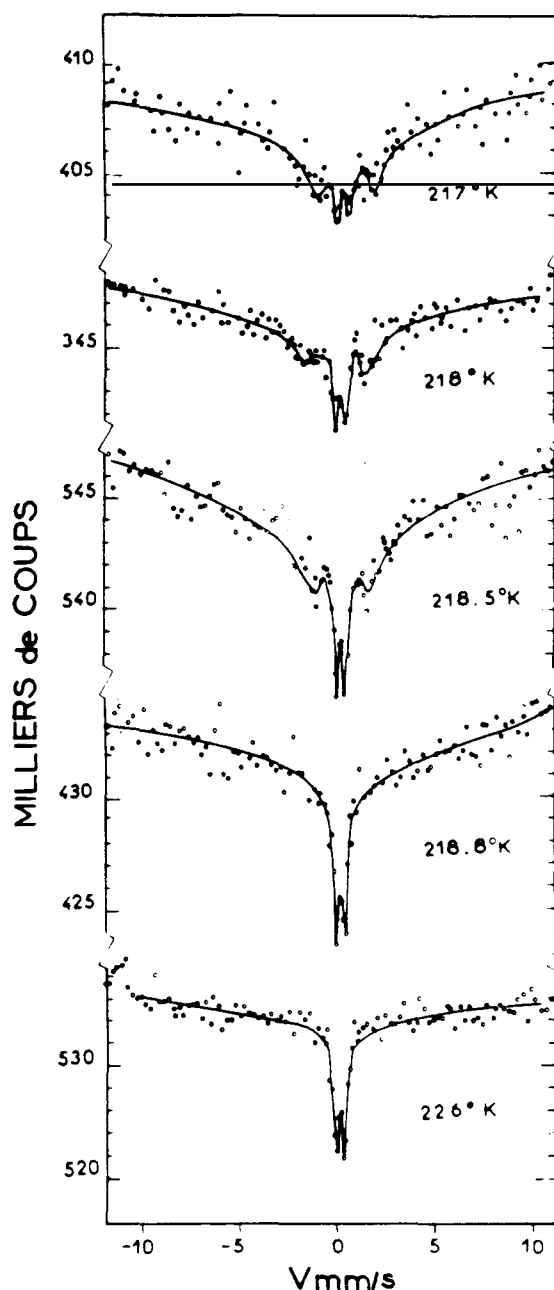


FIG. 6

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

(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  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  dans un même couple et dans  $\text{Fe}_2\text{CaO}_4$  et  $\text{UFeO}_4$  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,  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  est paramagnétique; le spectre Mössbauer est un doublet dont on déduit le couplage quadrupolaire et le déplacement isomère (Fig. 3),

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

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

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.<sup>9</sup> 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  $520 \pm 10$  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  $119^\circ\text{K}$ , on déduit<sup>10</sup> les paramètres de l'interaction quadrupolaire  $|(e^2qQ)/2| = 0,39 \text{ mm/s}$ ;  $|\eta| \sim 8$ , ceci sous l'hypothèse que le spin reste parallèle à l'axe z à  $119^\circ\text{K}$  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  $|\eta|$  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  $2\varepsilon = 2 \text{ mm/s}$ . 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  $4.2^\circ\text{K}$  of the trirutile compound  $\text{Fe}_2\text{TeO}_6$  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  $0, 0, z$ ;  $0, 0, 2$ ;  $1/2, 1/2, 1/2 + z$ ;  $1/2, 1/2, 1/2 - z$ ; the spin value is  $2.36$ . The transition temperature, found by Mössbauer effect, is  $T_N = 218.5 \pm 0.5^\circ\text{K}$ .