

Classification
Physics Abstracts
 75.25 — 75.30E

Structures magnétiques de Mn_2TeO_6 et V_2WO_6 . Stabilité des modes magnétiques observés (¹)

D. Fruchart (*), M. C. Montmory (*), E. F. Bertaut (*) (***) and J. C. Bernier (****)

(*) Laboratoire de Cristallographie du C.N.R.S., 166 X, 38042 Grenoble Cedex, France

(**) Laboratoire de Diffraction Neutronique du C.E.N. Grenoble, 85 X, 38041 Grenoble Cedex, France

(***) E.R. 679 du C.N.R.S., E.N.S.C.S., 1, rue Blaise-Pascal, BP 296/R/8, 67000 Strasbourg, France

(Reçu le 3 août 1979, accepté le 18 octobre 1979)

Résumé. — Les structures magnétiques des composés de type trirutile Mn_2TeO_6 et V_2WO_6 ont été établies par diffraction neutronique. La stabilité de différents modes observés dans la série est discutée en fonction de la nature de l'ion $3d^{3+}$ et M^{6+} .

Abstract. — Neutron diffraction experiments have enabled us to determine the magnetic arrangements of Mn_2TeO_6 and V_2WO_6 , two compounds of trirutile-type. The stability of several magnetic modes encountered in this series is discussed for different groups of the $3d^{3+}$ and M^{6+} ions.

1. Introduction. — Les structures magnétiques de plusieurs composés de type trirutile ont été déterminées il y a plusieurs années [1 à 4] et il a été remarqué que les faibles différences de distances et d'angles des liaisons ne pouvaient justifier simplement la pluralité des arrangements magnétiques observés. Ainsi Cr_2WO_6 [2-4] présente le mode Axy alors que Cr_2TeO_6 [2-4], (Fe, Cr) WO_6 [2], Fe_2TeO_6 [3] sont attachés au même mode magnétique Gxy pour les deux premiers et Gz pour le troisième de ces composés. Nous complétons ici le travail préliminaire de Kunnemann *et al.* [2] sur V_2WO_6 et confirmons l'isotypie de sa structure magnétique avec celle de Cr_2WO_6 . Cependant pour Mn_2TeO_6 nous obtenons une configuration qui diffère des précédentes et peut s'interpréter comme la superposition des modes Gx et Cy , le vecteur de propagation étant $k = [001/2]$.

2. Préparation et caractérisation. — L'oxyde V_2WO_6 est préparé par recuits successifs sous vide, des mélanges équimoléculaires de V_2O_3 et WO_3 entre 1 220 et 1 270 K. Mn_2TeO_6 est préparé à des températures (~ 900 K) par décomposition simultanée de l'acide tellurique H_2TeO_4 , 2 H_2O et de l'oxalate de manganèse MnC_2O_4 , 2 H_2O . La structure

des composés obtenus est contrôlée par rayons X. Les réflexions observées s'indexent toutes dans le système quadratique avec les règles d'extinction du groupe $P4_2/mnm$. Les paramètres cristallographiques mesurés à température ambiante sont donnés au tableau I. La susceptibilité inverse de ces oxydes est

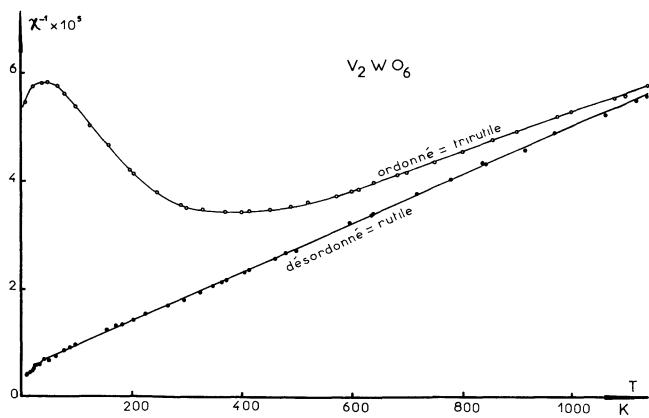
Tableau I. — Paramètres cristallographiques déterminés à 293 K pour V_2WO_6 et Mn_2TeO_6 .

[Crystallographic parameters of V_2WO_6 and Mn_2TeO_6 measured at room temperature.]

	a (Å)	c (Å)	$Z_{\text{Mn}}(4e)$	$X_0(4f)$	$X_0(8j)$	$Z_0(8j)$
V_2WO_6	—	—	—	—	—	—
	4,629	8,912	0,334	0,290	0,308	0,334
Mn_2TeO_6	4,613	9,082	0,333	0,305	0,308	0,339

de type Curie-Weiss à haute température. Les valeurs des moments efficaces $3 \mu_B$ pour V^{3+} et $4,9 \mu_B$ pour Mn^{3+} correspondent bien à la valeur du moment de spin seul pour les ions. La température du maximum de susceptibilité pour Mn_2TeO_6 est de l'ordre de 20 K et correspond probablement à une température d'ordre T_N . Par contre pour V_2WO_6 , le minimum très étalé de susceptibilité inverse (fig. 1) est situé à une température trop élevée, 370 K, pour correspondre à un point de Néel. De plus l'amplitude de ce minimum est très affecté par l'ordre entre atomes de W^{6+} et V^{3+} dans la maille trirutile. En fait V_2WO_6 n'est pas

(¹) Une partie du travail expérimental de cette étude a été effectuée sur les installations de l'Institut Laue Langevin, celle-ci s'inscrit dans le cadre de l'A.T.P. n° 2609 du C.N.R.S.

Fig. 1. — Susceptibilité magnétique inverse de V_2WO_6 .[Inverse magnetic susceptibility of V_2WO_6 .]

magnétiquement ordonné à l'ambiante. L'étude de la résistivité sur poudre et monocristaux [5] de ce composé montre un comportement semi-conducteur entre 249 K et 625 K, les courbes $\log(R) = F(1/T)$ sont tout à fait linéaires et correspondent à une énergie d'activation voisine de 0,2 eV.

3. Structures magnétiques. — 3.1 ETUDE DE V_2WO_6 . — Des diffractogrammes neutroniques ont été enregistrés à 300 et 4,2 K. Les réflexions magnétiques obéissent à la règle $h+k+l = 2n+1$, $l \neq 3n$. En numérotant 1, 2, 3, 4 les positions atomiques magnétiques dans l'ordre : 0, 0, z ; 0, 0, 1 - z ; 1/2, 1/2, 1/2 + z ; 1/2, 1/2, 1/2 - z, la configuration magnétique colinéaire observée :

$$\mathbf{A} = \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_4$$

est celle déjà rencontrée dans Cr_2WO_6 . Signalons que les valeurs relatives des intensités magnétiques peuvent être également obtenues avec le mode

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_3 - \mathbf{S}_4,$$

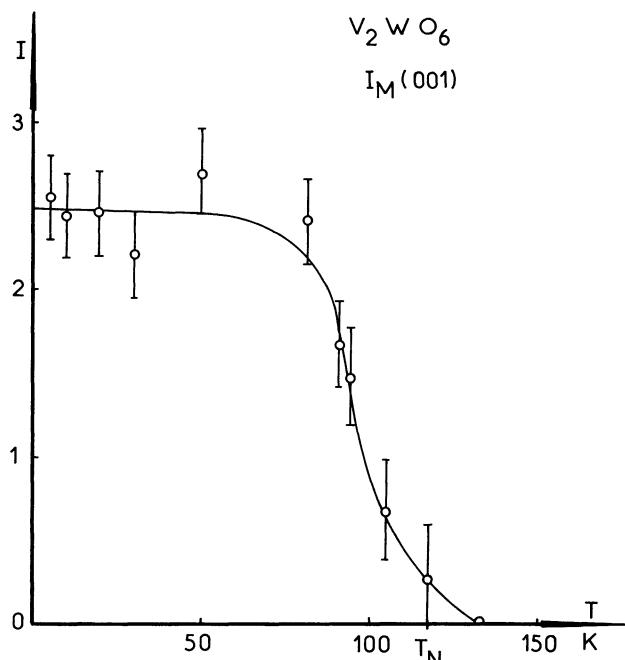
mais dans ce cas d'autres réflexions magnétiques où $h+k+l = 2n+1$ et $l = 3n$ devraient apparaître, non observées expérimentalement.

L'affinement avec le seul mode A_{xy} conduit à la valeur de moment $M = 0,9 \pm 0,2 \mu_B$ et aux intensités du tableau II. La faiblesse du moment et la super-

Tableau II. — Intensités magnétiques observées et calculées pour V_2WO_6 à 77 K.[Magnetic observed and calculated intensities of V_2WO_6 at 77 K.]

hkl	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$	Poids
001	1,2	1,37	10
102	2,25	2,8	1
111	3	1,98	2
005	0	0,3	0,5

position de raies magnétiques et nucléaires expliquent la faible précision de nos résultats (tabl. II). L'évolution thermique de la réflexion magnétique (001) est proportionnelle à $M^2(T)$ (fig. 2). L'intersection avec l'axe des températures de la tangente au point d'inflexion de $M(T)$ définit la température de Néel $T_N = 117 \text{ K} \pm [2]$. La mesure de la susceptibilité paramagnétique à haute température vérifie la valeur théorique de $\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$. La réduction à 1 μ_B environ du moment ordonné de V^{3+} dans V_2WO_6 n'est pas exceptionnelle, car elle a été également observée dans V_2CaO_4 [6], dans certaines vanadites spinelles [7] et aussi par Moon [8] dans V_2O_3 monoclinique. Il faut remarquer parallèlement que pour ces composés la distance $V^{3+}-V^{3+}$ est proche de $R_c \simeq 2,94 \text{ \AA}$, distance critique qui selon Goode-nough [9] sépare les domaines d'électrons 3d localisés et délocalisés.

Fig. 2. — Evolution thermique de la réflexion magnétique (001) de V_2WO_6 .[Thermal behaviour of the (001) magnetic reflexion of V_2WO_6 .]

3.2 ETUDE DE Mn_2TeO_6 . — Il existe deux formes trirutiles de l'oxyde Mn_2TeO_6 , l'une quadratique dont les paramètres sont donnés au tableau I et une forme monoclinique qui peut être préparée sous légère pression d'oxygène à 1 000 K et dont les paramètres sont :

$$a = b = 4,591 \text{ \AA}, \quad c = 9,125 \text{ \AA}, \quad \gamma = 90^\circ 30'.$$

Cette forme a été également obtenue à partir de la première par application d'une pression de 40 kb à 800 K avec :

$$a = b = 4,595 \text{ \AA}, \quad c = 9,108 \text{ \AA}, \quad \gamma = 90^\circ 51' [10].$$

En utilisant l'appareillage de haute résolution D_{1B} implanté à l'I.L.L., nous n'avons pu détecter de déformation monoclinique sur l'échantillon utilisé pour la diffraction neutronique (fig. 3). L'indexation des réflexions magnétiques conduit au vecteur de propagation $k = [0, 0, 1/2]$, autrement dit la maille magnétique est double suivant c . Notons 1', 2', 3', 4'

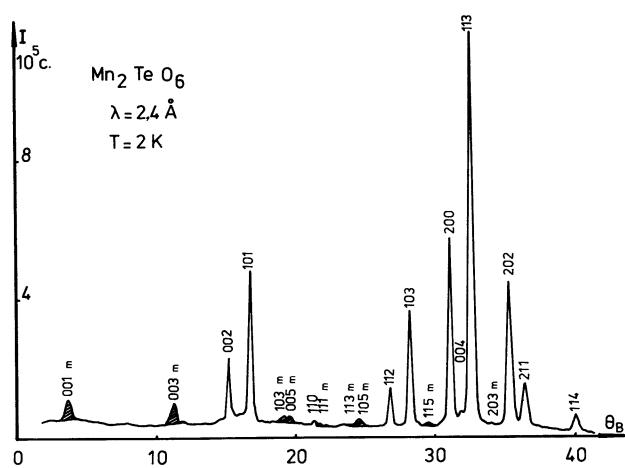


Fig. 3. — Diffractogramme neutronique de Mn_2TeO_6 obtenu à 2 K. Les réflexions magnétiques sont hachurées.

[Neutron diffractogram of Mn_2TeO_6 obtained at 2 K. The magnetic lines are hatched.]

les positions des atomes de manganèse déduites des atomes 1, 2, 3, 4, par la translation c . Les intensités observées sont compatibles avec un mode colinéaire plan $Cxy-C'xy$. Cependant ce modèle implique un couplage ferromagnétique entre les sites 1 et 2 et antiferromagnétique entre 3 et 4'. Or ces deux paires sont équivalentes par symétrie puisqu'aucune distortion du réseau ni abaissement de la symétrie cristallographique n'ont pu être détectés. En fait une configuration non colinéaire plane conduit aux mêmes valeurs calculées des intensités et au même moment magnétique (tabl. III). Cette solution se décompose en deux modes orthogonaux de type C-C' et G-G'. En orientant par exemple ces modes selon Ox et Oy , le modèle consiste en la superposition de

$$S_{1x} + S_{2x} - S_{3x} - S_{4x} - S_{1'x} - S_{2'x} + \\ + S_{3'x} + S_{4'x}(C-C')$$

et

$$S_{1y} - S_{2y} + S_{3y} - S_{4y} - S_{1'y} + S_{2'y} - \\ - S_{3'y} + S_{4'y}(G-G').$$

L'affinement conduit à $|C-C'| \approx |G-G'|$ et $M = 3,8 \pm 0,2 \mu_B/\text{Mn}$ à 4,2 K. L'évolution thermique des réflexions magnétiques (fig. 4) a permis de préciser la température d'ordre $T_N = 25,5 \text{ K} \pm 0,5$. Il serait intéressant d'étudier le comportement magnétique de la variété monoclinique de Mn_2TeO_6 en relation

Tableau III. — Intensités magnétiques observées et calculées pour Mn_2TeO_6 à 4,2 K.

[Magnetic observed and calculated intensities of Mn_2TeO_6 at 4.2 K.]

hkl (maille $a, a, 2c$)	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$	Poids
—	—	—	—
001	1,5	1,12	10
003	8,9	7,4	6
101 } 004 }	9	13	1
102	0	0	9
103 } 005 }	25,5	27,2	4,5
111 } 110 }	1,7	1,47	0,5
113 } 105 }	17	13,7	1

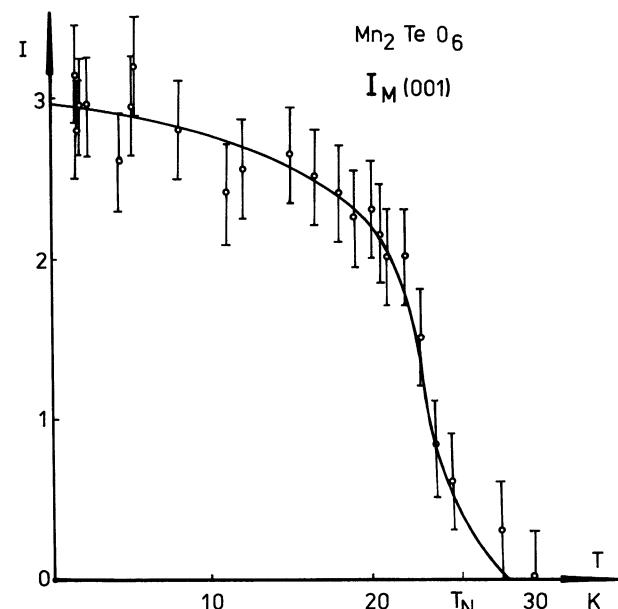


Fig. 4. — Evolution thermique de la réflexion magnétique (001) (Mn_2TeO_6).

[Thermal behaviour of the (001) magnetic reflexion of Mn_2TeO_6 (magnetic cell = $a, a, 2c$.)]

avec la faible modification structurale, l'importance d'éventuels déplacements atomiques et modification des angles de liaisons pourrait être appréciée.

4. Interactions d'échange dans la série trirutile : Application de la méthode dite de Fourier [11]. — 4.1 INTÉGRALES D'ÉCHANGE. — Cr_2WO_6 , Cr_2TeO_6 , $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{WO}_6$, Fe_2TeO_6 sont des composés de la même série que le tungstate de vanadium et le tellurate de manganèse, et déjà bien connus sur le plan magnétique [1 à 4]. Pourtant comme le remarquent Kunn-

mann *et al.* [2] les différences structurales minimales ne sauraient expliquer avec les critères usuels de superéchange [9] les différents modes magnétiques observés. Nous considérons ici le vecteur de propagation général de type $\mathbf{k} = [0, 0, q]$ et les cinq intégrales d'échange du tableau IV (fig. 5) pour étudier la stabilité des solutions rencontrées par la méthode de Fourier [11]. Parmi les intégrales d'échange, deux d'entre elles sont considérées comme relativement constantes et indépendantes de la nature de l'ion M^{6+} . Ce sont J_1 , positive, qui résulte de la compétition de l'échange direct $M^{3+}-M^{3+}$ dans le plan xoy (distance 4,5 Å) et d'un superéchange $M^{3+}-O-M^{3+}$ à 108° dissymétrique entre les distances $M^{3+}-O$ donc probablement faible et J_3 intégrale de superéchange $M^{3+}-O-M^{3+}$ entre 2 et 3 par exemple (avec l'angle $\gamma \approx 130^\circ$) connue pour être faible et négative [9-12], de l'ordre de 2 à 5 K par exemple dans Cr_2O_3 [13], peut être plus forte en valeur absolue lorsque l'on augmente le numéro atomique de M^{3+} [14]. Entre les sites 1 et 2 nous considérons deux interactions, J_2 à 3 Å environ et J'_2 à 6 Å selon c toutes deux. Le signe et l'amplitude de J_2 ne sont pas évidents, *a priori*, puisque cet échange résulte d'interactions directes plus ou moins fortes selon le remplissage des orbitales en recouvrement et d'interactions de superéchange à 98° environ. La littérature [12, 15 à 17] nous fournit autant de résultantes J_2 positives que négatives entre ions $3d^n$. J'_2 et J_4 intégrales de superéchange doivent dépendre sensiblement de la nature de M^{6+} .

Tableau IV. — Description des intégrales d'échange.

[Description of the exchange terms.]

I. Ech.	Distance ou angle	Type	Nbre de voisins
J_1	$\{a = 4,6 \text{ \AA} \quad -\}$ $- \quad 108^\circ\}$	Direct + Superéchange	4
J_2	$\{c/3 = 3 \text{ \AA} \quad -\}$ $- \quad 98^\circ\}$	Direct + Superéchange	1
J'_2	$2c/3 = 6 \text{ \AA}, \quad 180^\circ$	Superéchange (M^{6+})	1
J_3	$3,55 \text{ \AA}, \quad 130^\circ$	Superéchange	4
J_4	$5,5 \text{ \AA} \quad -$	Super-superéchange	8

Lorsqu'il n'est pas précisé, l'anion de superéchange est O^{2-} .

4.2 APPLICATION DE LA MÉTHODE DE COMPARAISON DES PHASES [18]. — L'énergie d'échange de type Heisenberg est minimale avec les valeurs propres de la matrice d'interaction ξ [11]. Numérotons de 1 à 4 les positions r_i des atomes magnétiques rencontrées dans l'ordre (3.1) donné par les tables internationales de cristallographie. Afin de construire la matrice η indépendante des coordonnées atomiques reliée à ξ on utilise la relation :

$$\xi_{ij} = \exp i \cdot \mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) \cdot \eta_{ij} .$$

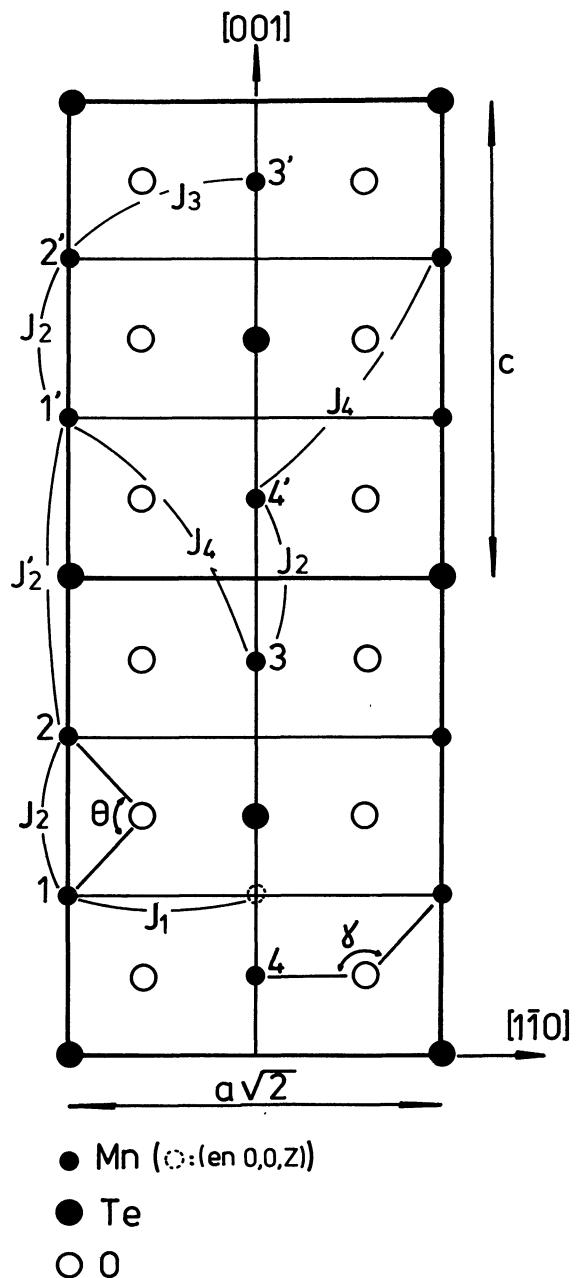


Fig. 5. — Schéma montrant dans le plan (110) la disposition des atomes magnétiques et les intégrales d'échange considérées.

[Representation of the (110) plane with the atomic positions and the most important exchange interactions.]

Cette matrice prend la forme :

$$\eta = \begin{bmatrix} A & B & C & D \\ B^* & A & D & C^* \\ C^* & D & A & B' \\ D & C & (B')^* & A \end{bmatrix} \quad (1)$$

avec les abréviations

$$\begin{aligned} A &= 4 J_1; & B &= J_2 + J'_2 \exp iq; \\ C &= 4 J_4 (1 + \exp iq); & D &= 4 J_3; \\ B' &= B \exp iq; & q &= \mathbf{k} \cdot \mathbf{c}. \end{aligned} \quad (2)$$

Ces termes sont explicités à la figure 5 et sur le tableau IV.

La méthode de comparaison des phases permet de résoudre rapidement (1) en deux relations indépendantes :

$$\psi_1 - \psi_3 = \psi_4 - \psi_2 + 2\pi m \quad (m \text{ entier}) \quad (3a)$$

$$2(\psi_1 - \psi_3) = -q + 2\pi n \quad (n \text{ entier}). \quad (3b)$$

Ici $\psi_i - \psi_j$ est l'angle entre les spins i et j. La solution de l'équation $(\eta - \lambda I) = 0$ détermine le dernier paramètre angulaire inconnu $\psi = \psi_1 - \psi_2$. Dans cette méthode [18] la valeur propre suivante (4) s'obtient par une simple identification

$$\begin{aligned} \lambda = A + B \exp i\psi + C \exp i\left(n\pi - \frac{q}{2}\right) + \\ + D \exp i\left(\psi + n\pi + \frac{q}{2}\right). \end{aligned} \quad (4)$$

Sa partie imaginaire doit être nulle ce qui produit la relation (5) entre ψ et q . On peut donc éliminer ψ dans (4) pour obtenir (6)

$$\operatorname{tg} \psi = - \frac{J'_2 \sin q + 4 J'_3 \sin \frac{q}{2}}{J_2 + J'_2 \cos q + J'_3 \cos \frac{q}{2}} \quad (5)$$

$$\lambda = 4 J_1 + 8 J'_4 \cos \frac{q}{2} + \sqrt{E}. \quad (6)$$

Ici nous avons abrégé :

$$\begin{aligned} E = J_2^2 + (J'_2)^2 + 16(J'_3)^2 + 2 J'_2 J_2 \cos q + \\ 8 J'_3 (J_2 + J'_2) \cos \frac{q}{2}; \\ J'_3 = (-1)^n J_3; \quad J'_4 = (-1)^n J_4. \end{aligned} \quad (7)$$

Les solutions stables doivent satisfaire à $\partial\lambda/\partial q = 0$ et $\partial^2\lambda/\partial q^2 < 0$. On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial\lambda}{\partial q} = -2 \sin \frac{q}{2} \times \\ \times \left[2 J'_4 + \left(J_2 J'_2 \cos \frac{q}{2} + J'_3 (J_2 + J'_2) \right) \right] / \sqrt{E} = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

Il y a deux catégories de solutions que nous appellerons α et β selon que dans (8) $\sin q/2 = 0$ ou le crocheted $[\dots] = 0$.

4.2.1. — α : les solutions sont

$$n = \{0, 1\}; \quad \psi = \{0, \pi\}.$$

Configuration F :

$$n = 0, \quad \psi = 0; \quad \psi_1 = \psi_2 = \psi_3 = \psi_4$$

$$\lambda_F = 4 J_1 + J_2 + J'_2 + 8 J_4 + 4 J_3.$$

Configuration G :

$$n = 0, \quad \psi = \pi; \quad \psi_1 = \psi_2 + \pi = \psi_3 = \psi_4 + \pi$$

$$\lambda_G = 4 J_1 - J_2 - J'_2 + 8 J_4 - 4 J_3.$$

Configuration C :

$$n = 1, \quad \psi = 0; \quad \psi_1 = \psi_2 = \psi_3 + \pi = \psi_4 + \pi$$

$$\lambda_C = 4 J_1 + J_2 + J'_2 - 8 J_4 - 4 J_3.$$

Configuration A :

$$n = 1, \quad \psi = \pi; \quad \psi_1 = \psi_2 + \pi = \psi_3 + \pi = \psi_4$$

$$\lambda_A = 4 J_1 - J_2 - J'_2 - 8 J_4 + 4 J_3. \quad (9)$$

4.2.2 *Stabilité relative des modes.* — Nous étudions la condition de stabilité $(\partial^2\lambda/\partial q^2) < 0$ en négligeant ici J'_2 (devant J_2) et en prenant comme variable $U = 4 J_3/J_2$ et $V = 8 J_4/J_2$. Les régions de stabilité des modes F, G, C, A sont représentées sur la figure 6 lorsque $J_2 < 0$. Les domaines propres aux modes A et G sont tangents à l'origine. Un changement de signe de J_3 (variable U) justifiable par le passage de V^{3+} et Cr^{3+} à $(\text{Fe}, \text{Cr})^{3+}$ dans la série $\text{M}_2^{3+}\text{WO}_6$ permet la transition A → G. Cette même transition peut apparaître lorsque dans la série $\text{Cr}_2^{3+}\text{M}'\text{O}_6$ le signe de J_4 change avec le passage de W à Te (tabl. V). La coexistence des modes C et G n'est pas assurée par le schéma de la figure 6. Néanmoins avec des termes d'échange d'ordre supérieur ou anisotrope, on peut espérer un recouvrement des domaines relatifs à C et G. Il apparaît que $|J_2| \sim |J_4| \ll |J_3|$ sont des conditions favorables.

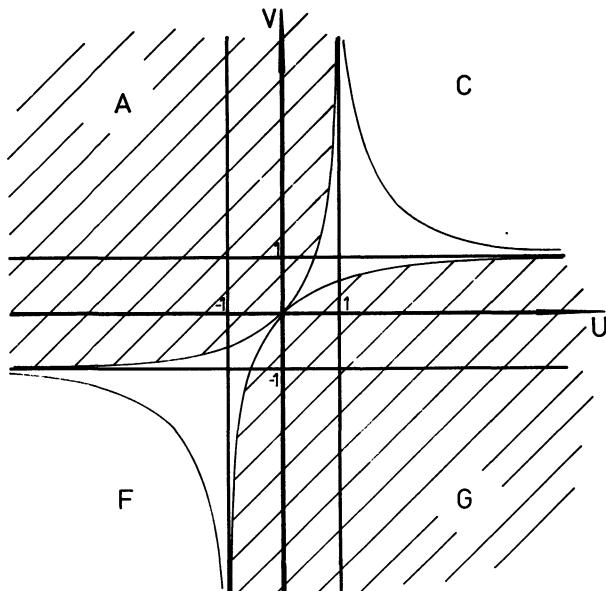


Fig. 6. — Stabilité des modes magnétiques dans le plan $U = J_3/J_2$, $V = J_4/J_2$ lorsque $J_2 < 0$. Si J_3 ou J_4 changent de signe, le passage entre les structures de type A et G rencontrées avec C_r^{3+} peut être assuré.

[Stability of the different magnetic modes in the U, V plane when $J_2 < 0$: $U = J_3/J_2$ and $V = J_4/J_2$. When $\text{M}^{3+} = \text{C}_r^{3+}$ changes between A and G modes are possible when changing at least one of the J_3 or J_4 signs.]

Tableau V. — *Données magnétiques de quelques composés de type $M_2^{3+}M'^{6+}O_6^2$.*[Magnetic data of some $M_2^{3+}M'^{6+}O_6^{2-}$ compounds.]

$M' \rightarrow$	W			Te		
$M \rightarrow$	V	Cr	(Fe, Cr)	Cr	Mn	Fe
T_N (K)	117	< 69	—	< 100	25,5	218
θ_p (K)	— 220	— 196	—	— 60	— 61	—
Mode	A	A	G	G	G + C = non colinéaire	G
$M = 2S$						
(μ_B)						
paramagnétisme théorique	~ 2 [4]	2,6 [1]	—	3 [4]	4	5 [3]
	2	3	—	3	4	5
Moment neutron }	0,9 (77 K)	2,14 [2]	—	2,45 [2]	3,8	4,19 [2]
		2,66 [1]	—	2,48 [4]		4,79 [3]
Réduction de moment }	> 50 %	10 à 27 %		17 %	5 %	6 à 20 %

4.2.3. — β :

$$2 J'_4 + (J_2 J'_2 \cos \frac{q}{2} + J'_3(J_2 + J'_2)) \sqrt{E} = 0. \quad (10)$$

Nous n'étudierons pas la solution β dans toute sa généralité et nous nous limitons au cas de Mn_2TeO_6 qui correspond à $q = \pi$ (doublement de l'axe c). Dans ce cas il faut imposer les conditions supplémentaires :

$$J'_4 = 0 ; \quad J_2 + J'_2 = 0. \quad (11)$$

Remarquons que cette dernière condition assure la stabilité du mode, car alors :

$$\frac{\partial^2 \lambda}{\partial q^2} \propto J_2 J'_2 < 0.$$

Nous pensons que la solution $\psi_1 = 0$, $\psi_2 = 90^\circ$, $\psi_3 = 270^\circ$ et $\psi_4 = 180^\circ$ qui correspond au cas de Mn_2TeO_6 est stabilisée par des termes d'anisotropie. Une étude de théorie des groupes est en cours afin de définir la forme de tels termes éventuels. Notons encore que dans la série $M_2^{3+}M'^{6+}O_6^{2-}$, les plus faibles valeurs expérimentales de T_N et θ_p sont observées avec Mn_2TeO_6 avec 25,5 et — 61 K respectivement. Ceci est favorable aux conditions (11) et dans ce cas l'écriture de l'énergie d'échange entraîne l'inégalité :

$$\begin{aligned} \lambda(q = \pi) &= [4 J_1 + (J_2 - J'_2)^2 + 16 J'_3]^{\frac{1}{2}} > \\ &> \lambda(q = 0) = 4 J_1 + 4 |J_3|. \end{aligned}$$

5. Discussion. — Comme dans le cas des uranates de type $UMnO_4$ [15-16], il apparaît ici que les interactions de superéchange avec l'angle $\theta \simeq 90^\circ$ et les interactions directes sont déterminantes pour la nature de l'ordre magnétique des composés de type trirutile. L'amplitude et le signe de J_2 dépendent de la distance $M^{3+}-M^{3+}$ et du remplissage orbital. Dans la série étudiée, les angles de superéchange restent pratiquement constants ($\theta \simeq 98^\circ$, $\gamma = 130^\circ$ [2]). Seul intervient le remplissage orbital qui en accord avec [14] et vu la faiblesse relative de J_3 permet le passage A \leftrightarrow G dans le cas du chrome trivalent. La configuration non colinéaire observée avec Mn_2TeO_6 , pour des valeurs particulières des intégrales d'échange correspond à un état métastable dans notre schéma. L'étude envisagée de la variété monoclinique de Mn_2TeO_6 peut éclairer ce point comme la définition de l'anisotropie. Au tableau V nous avons reporté les différentes valeurs connues des caractéristiques magnétiques de la série. Enfin la réduction de moment observée dans l'état ordonné peut être raisonnablement imputée à la covalence des liaisons dans la plupart des cas [1, 3, 4]. Pour V_2WO_6 la réduction est plus sévère, et liée à une délocalisation électronique, elle serait due à la proximité d'une transition semi-conducteur-métal (distance $V^{3+}-V^{3+}$ [12]). Dans l'état actuel des choses, des études précises — aux basses températures et sur monocristaux — de la structure cristallographique s'avèrent indispensables pour décrire plus finement le comportement et les transitions magnétiques de la série.

Bibliographie

- [1] MONTMORY, M. C., BERTAUT, E. F., MOLLARD, P., *Solid State Commun.* **4** (1966) 249.
- [2] KUNNMAN, W., LA PLACA, S., CORLISS, L. M., HASTINGS, J. M., BANKS, E., *J. Phys. Chem. Solids* **29** (1968) 1359.
- [3] MONTMORY, M. C., BELAKHOVSKY, M., CHEVALIER, R., NEWNHAM, R., *Solid State Commun.* **6** (1968) 317.
- [4] MONTMORY, M. C., NEWNHAM, R., *Solid State Commun.* **6** (1968) 323.

- [5] HODEAU, J. L., GONDRAND, M., LABEAU, M., JOUBERT, J. C., Soumis à *Acta Crystallogr.*
- [6] NGUYEN NUNGH, BERTAUT, E. F., *C.R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* **264** (1967) 1416.
- [7] MENYUK, N., WOLD, A., ROGERS, D. B., DWIGHT, K., *J. Appl. Phys. Supp.* **32** (1961) 135.
- [8] MOON, R. M., *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 883.
- [9] GOODENOUGH, *Magnetism and the chemical bond* (John Wiley N.Y.) 1963.
- [10] GONDRAND, M., COLLOMB, A., Communication privée.
- [11] BERTAUT, E. F., *J. Phys. Chem. Solids* **21** (1961) 256.
- [12] GOODENOUGH, J. B., *Les Oxydes des Métaux de transition* (Gauthier-Villars Paris) 1973.
- [13] JALEWSKI, A., SZYMczack, H., TAROWSKI, J., *Proc. Int. Conf. Magn. Res. and Relax.* Ljubljana (1966) p. 1205 (North Holland) 1967.
- [14] MOTIDA, A., MIYAHARA, S., *J. Phys. Soc. Japan* **28** (1970) 5, 1188.
- [15] BACMANN, M., BERTAUT, E. F., BLAISE, A., *C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. Paris* **266** (1968) 45.
- [16] BACMANN, M., Thèse d'Etat Grenoble (1968).
- [17] BERTAUT, E. F., CHAPPERT, J., APOSTOLOV, A., SEMENOV, V., *Bull. Soc. Fr. Minéralogie Crist.* **89** (1966) 206.
- [18] BERTAUT, E. F., *J. Physique* **35** (1974) 659.