

STRUCTURE ANTIFERROMAGNETIQUE DE  $Fe_{1.125}Te$  ACCOMPAGNEE  
D'UNE DEFORMATION MONOCLINIQUE

D. Fruchart

Laboratoire des Rayons X, BP 166, 38042-Grenoble Cedex, France

et

P. Convert et P. Wolfers

Institut Laue Langevin, BP 156, 38042-Grenoble Cedex, France

et

R. Madar, J. P. Senateur et R. Fruchart

E. R. 155, Section de Génie Physique, Domaine Universitaire, BP 15,  
38040-Grenoble Cedex, France

(Received December 17, 1974; Communicated by E. F. Bertaut)

**ABSTRACT**

The antiferromagnetic structure of the tetragonal phase  $Fe_{1.125}Te$  has been determined. Below the magnetic-order temperature x-ray and neutron diffraction show a monoclinic deformation.

Introduction

Le système Fe - Te présente au voisinage de la composition équatomique une phase quadratique  $Fe_{1+x}Te$  vraisemblablement isotype de la forme quadratique de FeS (1). La teneur atomique en fer peut varier de 51% à 54% (2). Une étude cristallographique rattache la structure de  $Fe_{1+x}Te$  à celle de  $Fe_2As$ , où le site 2c serait très fortement déficitaire (3). Plusieurs travaux, parfois contradictoires sur le plan des propriétés magnétiques (4 à 7) signalent une transition caractérisée par une anomalie de chaleur spécifique (8). Chiba et coll. relient cette transition à l'apparition d'un ordre antiferromagnétique au dessous de 63 K (5). Naya et coll. observent un comportement ferromagnétique avec  $\theta_C = 479$  K. Leciejewicz détermine par diffraction neutronique une structure ferrimagnétique à 4.2 K, ferromagnétique à 293 K (6).

Une étude plus récente par spectrométrie Mössbauer montre la disparition de l'ordre magnétique au-dessus de 70 K, accompagnée d'une brusque variation de résistivité (9). Ces divergences nous ont amenés à réexaminer la structure magnétique par diffraction neutronique à 4.2 K et par la même occasion à préciser à 300 K la position cristallographique des atomes de fer excédentaires.

### Préparation et caractérisation

Le mélange de fer et de tellure très purs, mis en ampoule de silice sous vide est porté jusqu'à 950°C à la vitesse de 15°C/heure. La masse fondue est refroidie lentement puis broyée. L'échantillon subit un second traitement thermique analogue au précédent; de nouveau broyé il est maintenu une semaine à 500°C.

La diffraction X montre l'existence d'une phase unique correspondant à la phase quadratique  $\alpha$  décrite par Grönvold et coll. (3). La maille a pour paramètres:

$$a = 3.8245 \text{ \AA} \quad c = 6,2818 \text{ \AA}$$

L'étude de la susceptibilité en fonction de la température confirme les résultats de Chiba. La susceptibilité magnétique est d'autre part indépendante du champ applique ce qui montre l'absence d'impureté ferromagnétique. La spectro-métrie Mössbauer confirme également l'absence d'ordre magnétique à la température de l'azote liquide.

### Etude par diffraction neutronique

Les diffractogrammes obtenus à partir d'un échantillon de poudre ont été enregistrés sur un dispositif multicompteur (10). Le filtre et le monocromateur de carbone réglés sur une grande longueur d'onde ( $\lambda = 2.44 \text{ \AA}$ ) sont placés à la sortie des guides de neutrons de l'I. L. L. Le faisceau de neutrons thermiques très purs est caractérisé par une faible divergence et une excellente résolution angulaire.

### Etude de la position cristallographique des atomes de fer excédentaires

La différence relativement importante des longueurs de Fermi du fer et du tellure permet de localiser le fer excédentaire. Par affinement nous situons sans équivoque les atomes de fer et confirmons la position 2c envisagée précédemment à la suite d'une étude par diffraction X (3). Parallèlement l'affinement portant sur la composition de l'échantillon conduit à la formule  $\text{Fe}_{1.125} \pm 0.002$  avec un résidu cristallographique de  $R = 0.033$ .

TABLEAU 1  
Paramètres de position affinés.

Atome	Position	Paramètres			
		X	Y	Z	B
Fe	2a	0.0	0.0	0.0	0.0
Fe	2c	0.5	0.0	0.561	1.0
Te	2c	0.5	0.0	0.273	0.47

Le tableau 1 présente les paramètres affinés tandis que le tableau 2 établit la comparaison entre les intensités nucléaires observées et calculées.

On constate un affaiblissement des réflexions du type (001), fait souvent observé dans les composés en feuillets (le clivage étant

extrêmement facile perpendiculairement à l'axe quaternaire).

### Etude à 4.2K

Les diffractogrammes réalisés à 4.2K révèlent l'existence de nouveaux pics de diffraction (Fig. 1). Les résultats précédents (5) qui provenaient

d'appareillages à résolution insuffisante n'avaient pas permis d'observer comme c'est le cas présentement, d'une part la véritable structure magnétique et d'autre part l'existence sous la transition, d'une distortion de la maille cristallographique.

Nous avons en effet relevé sur les diffractogrammes aux neutrons à 4.2K et suivi ensuite par diffraction X entre 4.2K et 60K, une série de réflexions supplémentaires traduisant un abaissement de symétrie. La maille devient monoclinique. Un affinement des résultats de diffraction X donne les paramètres suivants:  $a = 3.843\text{\AA}$ ,  $b = 3.791\text{\AA}$ ,  $c = 6.264\text{\AA}$ ,  $\beta = 89.254$  degrés. A partir des clichés de poudre - RX et neutrons - on ne peut apprécier d'éventuels déplacements atomiques: une analyse sur monocristal permettrait sans doute de les déceler. Nous utilisons, pour l'étude de la structure magnétique, les paramètres de positions atomiques affinés à 300 K que nous avons ramenés à la maille monoclinique définie à 4.2K. Nous garderons cette maille monoclinique dans ce qui suit. La partie magnétique des réflexions supplémentaires conduit au

TABLEAU 2  
Intensités nucléaires.

hkl	Intensités nucléaires observées	Intensités nucléaires calculées
001	3.42	4.65
101	8.15	8.17
002	1.88	2.01
110	44.02	42.33
111		
102	0.20	0.18
112	62.09	62.13
103	30.57	30.32
201		
113		
211	42.85	42.84
202		
003	8.79	10.23
004	12.00	15.75

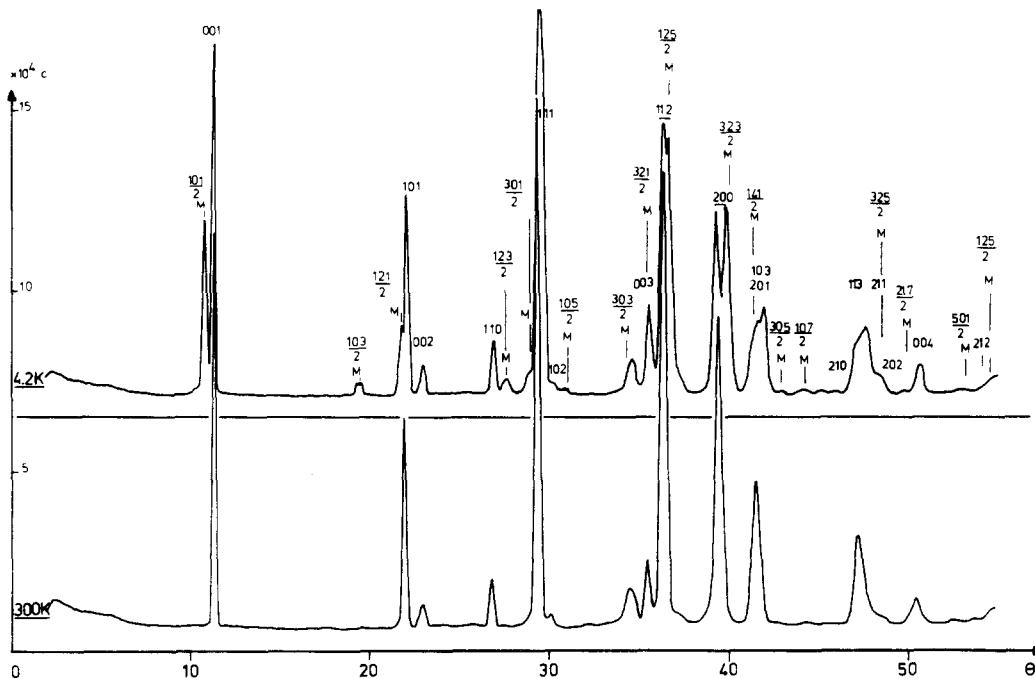


FIG. 1  
Diffractogrammes neutroniques à 4.2K et 300K.

TABLEAU 3

Intensités magnétiques (maille magnétique).

hkl	Intensités observées	Intensités calculées
101	<u>29.30</u>	<u>28.77</u>
101	<u>10.05</u>	<u>9.65</u>
103	<u>6.10</u>	<u>6.45</u>
111	<u>23.75</u>	<u>25.30</u>
111	<u>18.70</u>	<u>17.22</u>
301	< 29*	10.90
301	<u>6.7</u>	<u>7.11</u>
311	<u>15.00</u>	<u>12.80</u>
311	< 36*	8.40
313	< 35*	8.00
313	< 25*	6.10
305	<u>4.45</u>	<u>3.36</u>
305	<u>3.00</u>	<u>2.80</u>
315	< 25*	4.80
501	~ 1	1.95

\*Réflexions magnétiques interférant avec des réflexions nucléaires fortes dont nous donnons ici la barre d'erreur. Les raies soulignées sont celles soumises à l'affinement.

FIG. 3 →

Réflexions de Bragg:  
Dissymétrie de (101) et (101̄)  
et de (103) et (103̄).

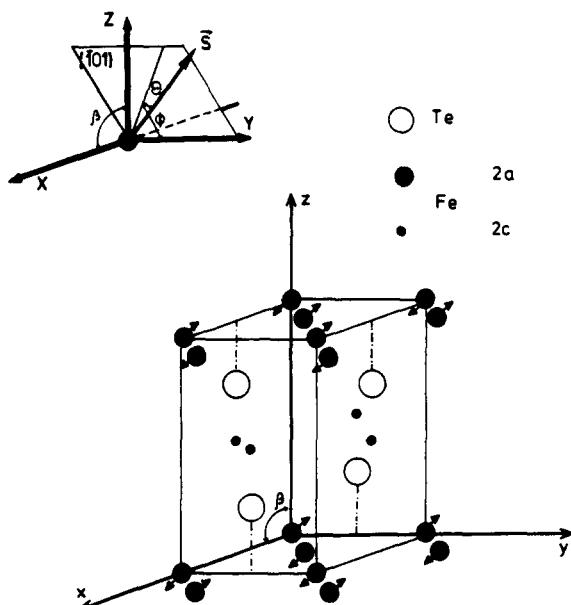
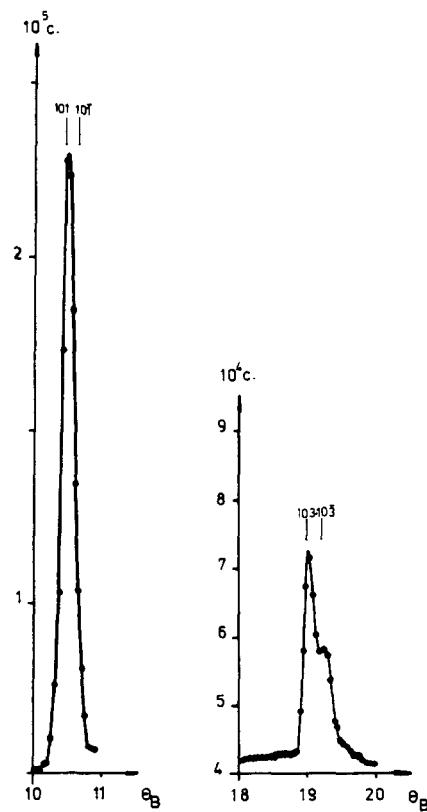


FIG. 2

Structure magnétique à 4.2K. Les angles  $\theta$  et  $\phi$  définissent la direction du spin par rapport au plan (101) et l'axe b.



vecteur de propagation  $[1/2 \ 0 \ 1/2]$ . La comparaison des intensités observées et calculées (Tableau 3) permet de dégager le modèle donné par la figure 2. Les mesures de résistivité indiquant un caractère métallique, nous avons utilisé le facteur de forme (11) du fer métal pour conduire les affinements de la structure magnétique. Le site 2a du fer se décompose en deux sous réseaux magnétiques colinéaires antiparallèles, la direction  $[\bar{1}01]$  rencontrant sur chacun des sous réseaux des plans ferromagnétiques de signe alterné (Fig. 2). Le moment vaut  $M = 2.07 + 0.07 \mu_B$  à  $4.2K$ , ses projections sur les trois axes ont respectivement pour valeurs  $-0.49, 1.48$  et  $1.36 \mu_B$ . Le spin fait un angle  $\theta \approx 44$  degrés avec le plan  $(\bar{1}01)$  et dans ce plan sa projection fait avec l'axe  $b$  un angle  $\theta \approx 45$  degrés. Cette orientation dans l'espace résulte de l'inégalité des intensités de réflexions  $hkl$  et  $\bar{h}kl$ , le doublet  $103$  et  $\bar{1}03$  permettant une bonne mesure (Fig. 3).

Un affinement tenant compte du fer excédentaire (position 2c) (avec l'hypothèse d'un moment magnétique statistiquement réparti et le même ordre magnétique que le fer en site 2a) ramène la résidu  $R$  de 5 à 4% environ. Le moment statistique serait alors de  $0.26 \mu_B$  soit pour un atome  $M = 2.08 \mu_B$  comme sur l'autre site.

#### Remarque

Dans l'hypothèse de l'invariance des paramètres de position atomique à la transition dans le cadre d'une simple déformation quadratique  $\rightarrow$  monoclinique, le groupe de symétrie pourrait être  $P2_1/m$  ou  $P2_1$ , cependant ceux-ci sont incompatibles avec la symétrie magnétique précédemment déterminée.

#### Conclusion

Les diffractogrammes aux neutrons de  $Fe_{1.125}Te$  obtenus dans l'état paramagnétique confirment la position 2c, occupée statistiquement par les atomes de Fer excédentaires. Une structure antiferromagnétique colinéaire apparaît au dessous de  $63K$ , elle s'accompagne d'une déformation monoclinique de la maille. Le moment du fer excédentaire en site 2c à pu être évalué moyennant quelques hypothèses. Ce travail sera complété par des études de spectrométrie Mössbauer et de diffraction neutronique sur monocristal.

#### Remerciements

Nous remercions le professeur Wold et son équipe en particulier Monsieur Baulieu pour leurs conseils dans la préparation d'échantillons monocristallins obtenus durant un stage effectué par l'un d'entre nous (R. M.) à l'Université de Brown dans le cadre des bourses O. T. A. N.

#### Références

1. E. F. Bertaut, P. Burlet et J. Chappert, Sol. State. Chem. 3, 335 (1965).
2. F. Grönvold, H. Haraldsen et J. Vihovde, Acta. Chem. Scand. 8, 1927 (1954).
3. H. Katsuraki, J. Phys. Soc. Jap. 19, 1988 (1964).
4. E. Uchida et K. Kondoh, J. Phys. Soc. Jap. 10, 357 (1955).

5. S. Chiba et I. Tsubokawa, *J. Phys. Soc. Jap.* 14, 1120 (1959).
6. J. Leciejewicz, *Acta. Chem. Scand.* 17, 2593 (1963).
7. R. Naya, M. Murakami et E. Hirahara, *J. Phys. Soc. Jap.* 15, 360 (1960).
8. E. F. Westrum, Chien Chou et F. Grönvold, *J. Chem. Phys.* 30, 761 (1959).
9. E. Hermon, R. D. Nolan et S. Shtrikman, *Israel J. Chem.* 9, 1 (1971).
10. E. Roudaut et P. Convert, *Note Interne C. E. A.*, C. E. N. Grenoble.
11. C. G. Shull et T. Yamada, *J. Phys. Soc. Jap.* 17, 1 (1965).