

## Magnetic structure of $\text{FeSn}_2$ , and reflections on $\text{FeGe}_2$ cells

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

1985 J. Phys. F: Met. Phys. 15 427

(<http://iopscience.iop.org/0305-4608/15/2/016>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 130.133.8.114

This content was downloaded on 03/07/2015 at 09:36

Please note that [terms and conditions apply](#).

## Structures magnétiques de $\text{FeSn}_2$ et réflexions sur celles de $\text{FeGe}_2$ †

G Venturini†, D Fruchart‡, J Hübsch§, G Le Caër||, B Malaman† et B Roques†

† Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, associé au CNRS no 158, BP 239, F-54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France

‡ Laboratoire de Cristallographie, CNRS, associé à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, BP 166X, F-38042 Grenoble Cedex, France

§ Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, associé au CNRS, ERA no 162, BP 239, F-54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France

|| Laboratoire de Métallurgie, associé au CNRS no 159, Ecole des Mines, F-54042 Nancy Cedex, France

Reçu le 20 juillet 1984

**Résumé.** Le distannure  $\text{FeSn}_2$  a été étudié par diffraction neutronique, mesures magnétiques et spectroscopie Mössbauer. Ce composé est antiferromagnétique ( $T_N = 378$  K) avec une seconde transition à  $T_i = 93$  K. La maille magnétique est identique à la maille chimique. Entre  $T_N$  et  $T_i$ , la structure magnétique est colinéaire, caractérisée par des plans ferromagnétiques (100), couplés antiferromagnétiquement dans la direction [100]; le moment est dans le plan (001) au voisinage de l'axe  $a$ . A  $T_i = 93$  K le moment tourne vers la direction [110]. En dessous de  $T_i$ ,  $\text{FeSn}_2$  est antiferromagnétique non colinéaire et les moments forment une structure 'cantée' le long de l'axe  $c$ . L'angle entre les deux directions de moment est de  $18^\circ$  et le moment par atome de fer est de  $1,64 \pm 0,05 \mu_B$  à 5 K.

Le comportement magnétique de  $\text{FeSn}_2$  est similaire à celui observé pour  $\text{FeGe}_2$ . Une nouvelle description de la structure non colinéaire de  $\text{FeGe}_2$  est proposée et le moment par atome de fer corrigé à la valeur  $\mu = 1,21 \mu_B$ .

**Abstract.** The intermetallic compound  $\text{FeSn}_2$  has been studied by neutron diffraction, magnetisation measurements and Mössbauer spectroscopy. This compound is antiferromagnetic ( $T_N = 378$  K) and a second transition occurs at  $T_i = 93$  K. The unit cell of the antiferromagnetic array is the same size as the chemical cell. Between  $T_N$  and  $T_i$  the magnetic structure is collinear, characterised by ferromagnetic planes (100), coupled antiferromagnetically along the [100] direction; the spin direction lies in the (001) plane near the  $a$  axis. At  $T_i = 93$  K a spin rotation to the [110] direction is observed. Below  $T_i$ ,  $\text{FeSn}_2$  becomes non-collinear antiferromagnetic and the iron moments form a canted structure along the  $c$  axis. The angle between the two spin directions is  $18^\circ$  and the moment per iron atom observed is  $1.64 \pm 0.05 \mu_B$  at 5 K.

This magnetic behaviour of  $\text{FeSn}_2$  is similar to that observed for  $\text{FeGe}_2$ . A new description of the non-collinear structure of  $\text{FeGe}_2$  is proposed and the moment per iron atom is corrected to  $\mu = 1.21 \mu_B$ .

### 1. Introduction

Le distannure de fer est isotype de  $\text{CuAl}_2$  (C16), comme  $\text{FeGe}_2$ ,  $\text{MsSn}_2$  et  $\text{CoSn}_2$ . On sait

† L'étude par diffraction neutronique a été effectuée à l'ILL, Grenoble, France.

qu'il est antiferromagnétique ( $T_N = 378$  K) (Kanematsu *et al* 1960), mais sa structure magnétique reste imprécise; elle serait colinéaire avec  $\mu_{Fe} = 1,6 \pm 0,1 \mu_B$  (Iyengar *et al* 1962, Nicholson et Friedman 1963) mais les directions des spins ne sont pas connues.

Nous avons donc entrepris une étude approfondie de ce stannure, en complétant les mesures magnétiques et de diffraction neutronique par la spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$ , ainsi que par des mesures de conductivité sur monocristaux.

Dans la présentation des premiers résultats de ce travail, nous nous référerons fréquemment aux propriétés magnétiques du digermaniure isotype,  $\text{FeGe}_2$ , qui est aussi antiferromagnétique ( $T_N = 286$  K). Il y a eu longtemps un désaccord au sujet de la structure magnétique de cette phase, colinéaire d'après certains auteurs et non colinéaire pour d'autres avec des valeurs du moment du fer variant de 1,3 à 0,7  $\mu_B$  d'après Chenavas (1964), Kren et Szabo (1964) et Murthy *et al* (1965), et Forsyth *et al* (1964) respectivement (Bertaut et Chenavas 1965). Des travaux récents ont montré l'existence d'une deuxième transition à  $T_i = 265$  K et on peut considérer maintenant que  $\text{FeGe}_2$  a une structure magnétique colinéaire entre  $T_N$  et  $T_i$  et une structure non colinéaire aux températures plus basses (Krentsis *et al* 1970, Mikhel'son *et al* 1971, Zinov'eva *et al* 1972, Sachkov *et al* 1977, Vlasov *et al* 1982).

L'attention portée à ce digermaniure nous a d'ailleurs conduits à corriger la structure non colinéaire qui lui avait été attribuée.

## 2. Synthèse du distannure

Le procédé le plus simple pour préparer le distannure en poudre est la synthèse directe vers 740 K, en ampoules scellées sous vide ( $< 10^{-5}$  Torr). Nous avons cependant constaté que ses produits étaient pollués par de la magnétite, quelles que soient les précautions opératoires et la pureté des réactifs. Cet oxyde est identifié par son point d'ordre à 868 K et perturbe les mesures magnétiques au dessous de 120 K, même s'il n'est qu'à l'état de traces.

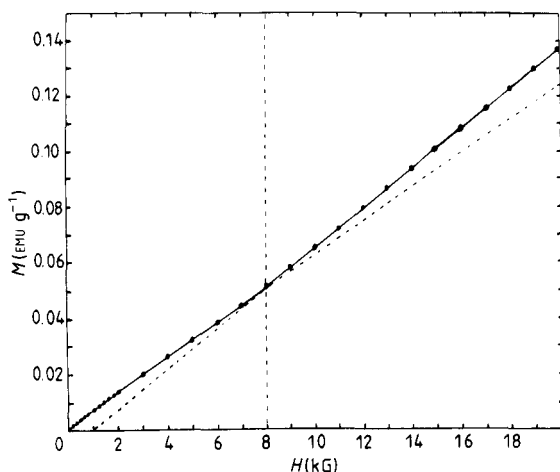
Nous avons donc été conduits à développer un procédé de synthèse dans un excès d'étain liquide qui produit des aiguilles monocristallines, dirigées suivant l'axe  $c$  et de dimensions moyennes  $0,1 \times 0,1 \times 5$  mm<sup>3</sup>. Ces cristaux, bruts ou concassés grossièrement, ne présentent plus les caractéristiques de la magnétite; ce sont donc eux qui ont été soumis aux mesures magnétiques.

## 3. Mesures magnétiques et spectrométrie Mössbauer

Une analyse thermomagnétique dans une balance de Faraday, sous un champ de 1,5 T, a non seulement confirmé le point de Néel,  $T_N = 378$  K, mais aussi révélé une deuxième transition vers 90 K.

D'après les mesures d'aimantation isotherme effectuées au magnétomètre de Foner, de 4,2 K à l'ambiante, le champ seuil décroît en fonction de la température à partir de 90 K; égal à 8 kG à 97 K (figure 1), il s'abaisse à 6 kG à 112 K; à 300 K, il n'est plus possible de l'évaluer correctement.

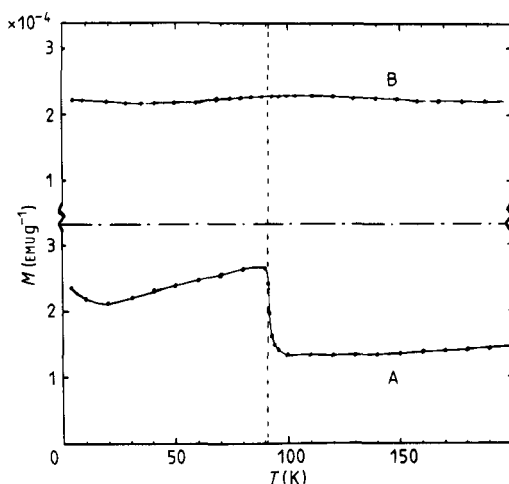
Pour examiner l'effet de l'orientation cristalline, des aiguilles ont été assemblées parallèlement en un faisceau cylindrique de 100 mg environ; des mesures magnétiques ont été effectuées avec un champ appliqué successivement perpendiculaire et parallèle à l'axe



**Figure 1.** Courbe isotherme d'aimantation en fonction du champ appliqué à 97 K.

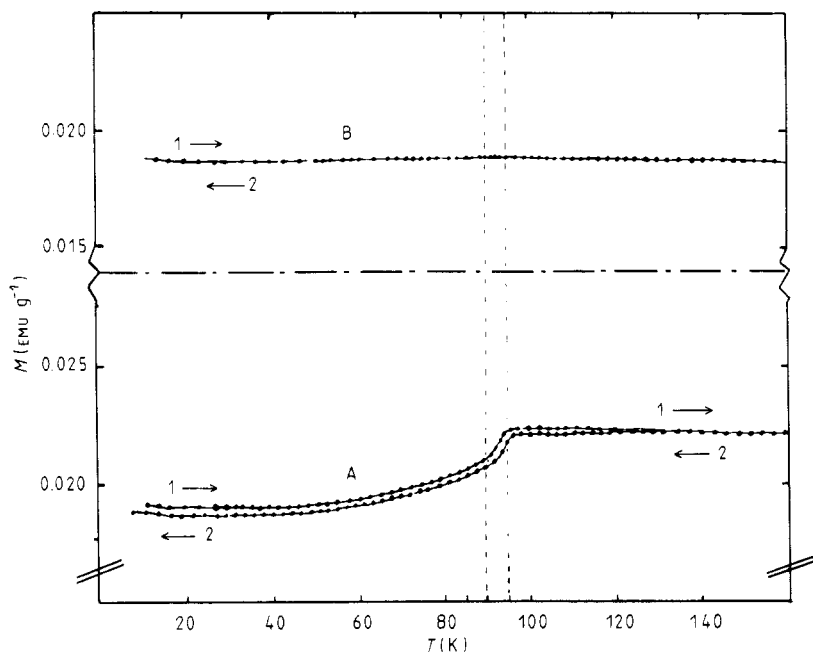
**Figure 1.** Isotherm of magnetisation as a function of applied field at 97 K.

de ce faisceau et donc à l'axe  $c$ . Les figures 2(a) et (b) présentent les résultats obtenus sous un champ de 0,03 T, avec un magnétomètre à SQUID. Une brusque variation de la susceptibilité est enregistrée à  $93 \pm 1$  K quand le champ est perpendiculaire à l'axe  $c$ ; ce phénomène ne se manifeste plus quand le champ est parallèle à  $c$ , la faible irrégularité de l'enregistrement correspondant s'expliquant par un léger défaut de parallélisme des cristaux du faisceau. Sous un champ plus intense ( $H = 2$  T), au magnétomètre de Foner, il y a à nouveau une discontinuité marquée à 93 K quand le champ est perpendiculaire à  $c$ , mais elle change de sens par rapport à l'expérience précédente (figures 3(a) et (b)).



**Figure 2.** Courbes d'aimantation en fonction de la température, réalisées sur le 'monocristal' de  $\text{FeSn}_2$ .  $H = 0,03$  T (SQUID). A,  $H \perp c$ ; B,  $H \parallel c$ .

**Figure 2.** Temperature dependences of the magnetisation of 'monocrystalline'  $\text{FeSn}_2$  at  $H = 0,03$  T (SQUID). A,  $H \perp c$ ; B,  $H \parallel c$ .



**Figure 3.** Courbes d'aimantation en fonction de la température, réalisées sur le 'monocristal' de  $\text{FeSn}_2$ .  $H = 2$  T (Foner). 1,  $T \uparrow$ ; 2,  $T \downarrow$ . A,  $H \perp c$ ; B,  $H \parallel c$ .

**Figure 3.** Temperature dependences of the magnetisation of 'monocrystalline'  $\text{FeSn}_2$  at  $H = 2$  T (Foner). 1, increasing  $T$ ; 2, decreasing  $T$ . A,  $H \perp c$ ; B,  $H \parallel c$ .

Remarquons néanmoins que les variations observées à 93 K n'ont qu'une très faible amplitude et que, dans tout le domaine étudié, la susceptibilité magnétique est quasiment constante et faible en valeur absolue ( $\sim 10^{-6}$  EMU  $\text{g}^{-1}$ ).

Des mesures d'aimantation isotherme réalisées sur un monocristal du digermaniure  $\text{FeGe}_2$  ont montré le même effet anisotrope de la direction du champ appliqué (Vlasov *et al* 1982).  $\text{FeSn}_2$  et  $\text{FeGe}_2$  ont donc des comportements magnétiques analogues, avec deux transitions séparées par un large domaine de température pour  $\text{FeSn}_2$  ( $T_N - T_i = 285$  K) et très voisines pour  $\text{FeGe}_2$  ( $T_N - T_i = 15$  K).

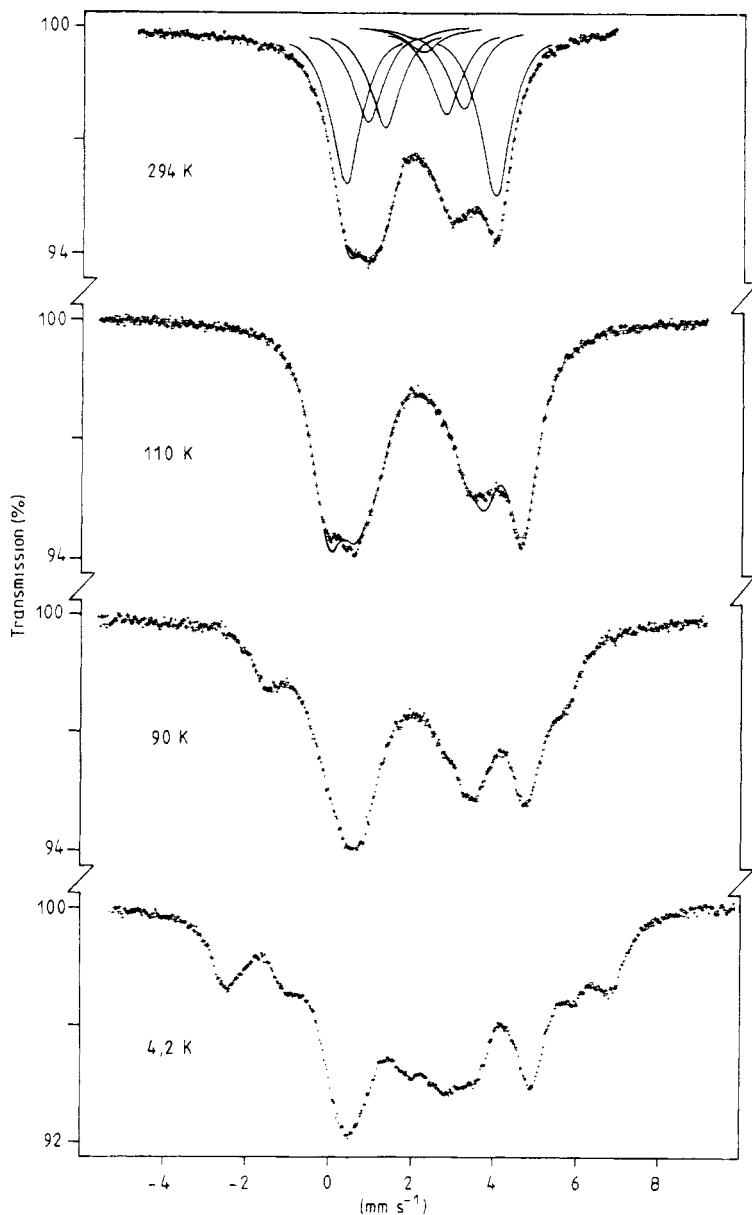
Des mesures de conductivité ont été effectuées, de 4 K à l'ambiante, dans les directions [001] et [100] d'un cristal de  $\text{FeSn}_2$ . Aucune anomalie ne se manifeste vers 90 K. Dans le cas de  $\text{FeGe}_2$ , les variations de résistivité ne présentent pas non plus d'irrégularités marquées aux températures de transition  $T_i$  et  $T_N$  (Krentsis *et al* 1970).

Des échantillons pulvérulents de  $\text{FeSn}_2$  ont été analysés par spectrométrie Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$  entre 4,2 et 395 K. Le point de Néel  $T_N$  correspond à l'apparition d'un spectre à six raies sur le noyau  $^{57}\text{Fe}$ . Ce spectre est parfaitement résolu, dans tout le domaine de température, en invoquant un seul type de fer ayant un moment  $\mu = 1,7 \pm 0,1 \mu_B$ , calculé selon  $\mu = H_0/93,2$  (Niculescu et Budnick 1978, Niculescu *et al* 1981). La transition à 93 K n'affecte en rien les caractéristiques du sextuplet.

Par contre, cette transition se manifeste nettement dans les spectres de  $^{119}\text{Sn}$  (figure 4). Entre  $T_N$  et  $T_i$ , le champ transféré sur les noyaux d'étain peut s'interpréter comme celui d'un site unique; son existence implique que les moments soient dans le plan (001) (Venturini 1982). L'ajustement des spectres montre que ces moments sont au voisinage de

[100] à l'ambiante. A  $T < T_i$ , les spectres sont profondément modifiés; ils ne peuvent plus être résolus en invoquant un seul site d'étain et évoluent continûment avec la température, comme le montrent les variations thermiques des champs hyperfins de l'étain (figure 5).

L'analyse complète des résultats de spectrométrie Mössbauer fera l'objet d'une prochaine publication.



**Figure 4.** Spectres Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  en fonction de la température. La courbe en trait plein à 110 et 294 K correspond au spectre calculé entre  $T_N$  et  $T_i$  avec un seul site d'étain.

**Figure 4.**  $^{119}\text{Sn}$  Mössbauer spectra as a function of temperature. The full curves at 110 and 294 K correspond to spectra calculated with one Sn site between  $T_N$  and  $T_i$ .

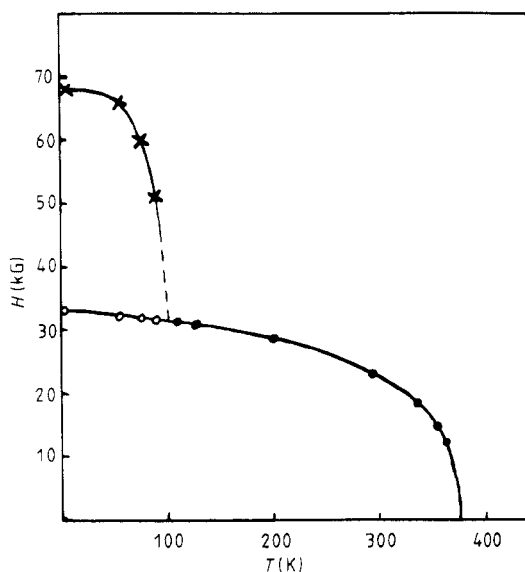


Figure 5. Variation des champs hyperfins de l'étain en fonction de la température.

Figure 5. Temperature dependence of the  $^{119}\text{Sn}$  hyperfine fields.

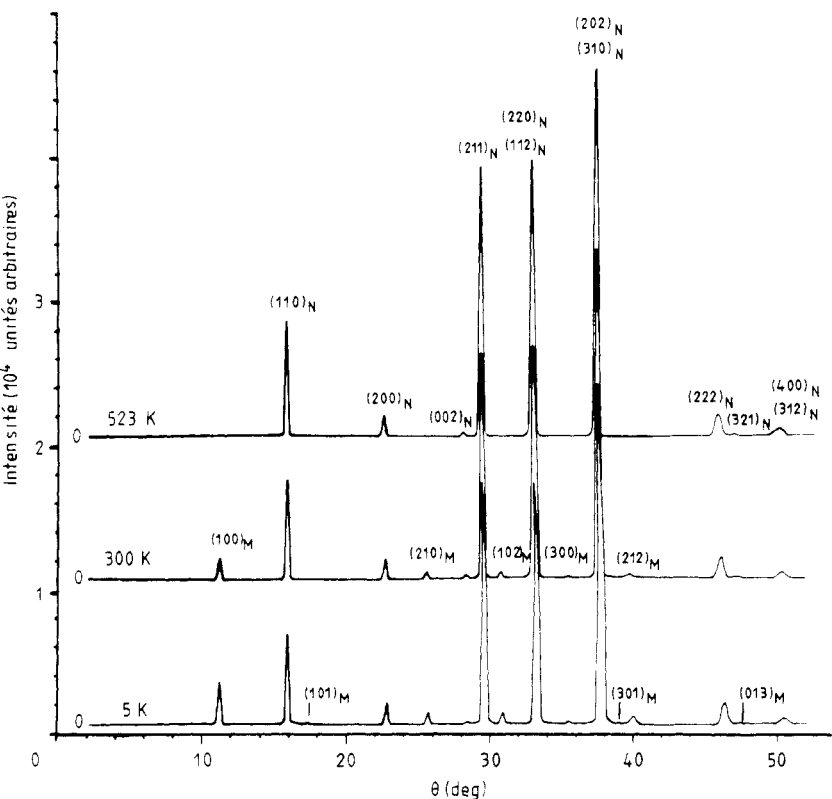
#### 4. Etude par diffraction neutronique

Un échantillon de poudre a été étudié avec le multicompteur  $D_{1b}$  de l'Institut Laue-Langevin, à la longueur d'onde  $\lambda = 2,524 \pm 0,002 \text{ \AA}$ . Des diffractogrammes ont été successivement enregistrés à 5, 72, 105, 140 et 300 K dans un cryostat, puis à 300 et 523 K dans un four à résistor en vanadium. Pour ces expériences, le temps de comptage unitaire est de six heures environ; grâce aux qualités intrinsèques de l'appareil, il assure une statistique de comptage très favorable. Une série de mesures plus rapides a été effectuée au voisinage du point de Néel qui a été ainsi déterminé précisément d'après les variations d'intensité des réflexions magnétiques:  $T_N = 378 \pm 2 \text{ K}$ .

La figure 6 représente les diffractogrammes enregistrés à 5, 300 et 523 K. Ils sont différents avec l'apparition, dès  $T_N$ , de nouvelles réflexions magnétiques de type  $h+k=2n+1$  auxquelles correspond l'antittranslation  $\vec{T}$ . Au dessous de  $T_i = 93 \text{ K}$ , on note de plus la présence de très faibles réflexions qui s'indexent comme  $h0l$  (ou  $0kl$ ) avec  $h+k=2n+1$  et  $h$  et  $l=2p+1$ . C'est précisément sur l'existence de ces réflexions que Forsyth *et al* (1964) ont fondé leur modèle non colinéaire pour la structure magnétique de  $\text{FeGe}_2$ . Si les études plus anciennes de  $\text{FeGe}_2$  ne les avaient pas révélées (Chenavas 1964) c'est probablement parce que la seule raie de ce type dans le domaine angulaire exploré est en grande partie couverte par une contribution harmonique nucléaire ( $\lambda/2$ ) (cf § 6). Ces réflexions n'ont d'ailleurs pas été observées lors de la première étude de  $\text{FeSn}_2$  (Iyengar *et al* 1962).

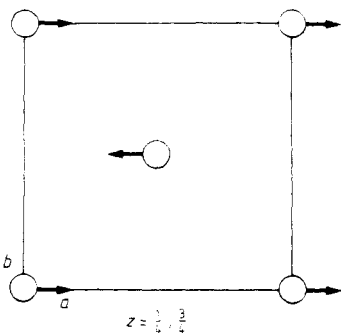
L'interprétation de nos mesures entre  $T_i$  et  $T_N$  conduit à l'arrangement antiferromagnétique colinéaire de type C (+ + - -), les quatre atomes de fer étant dans l'ordre  $(0, 0, \frac{1}{4})$ ,  $(0, 0, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4})$ ,  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4})$ . Les rangées  $[00l]$  et  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, l]$  sont ferromagnétiques et couplées antiferromagnétiquement (figure 7).

Au dessous de  $T_i$ , ces rangées ne sont plus ferromagnétiques colinéaires puisqu'apparaît un angle d'ouverture  $2\Phi$ ,  $-2\Phi$ ,  $2\Phi$ , ... entre les spins des sites successifs



**Figure 6.** Diffractogrammes neutroniques de  $\text{FeSn}_2$ . Indexation, dans la maille chimique, des raies nucléaires (N) et des raies magnétiques (M). En fonction de la température décroissante, seules les nouvelles raies de diffraction sont indiquées ( $\lambda = 2.524 \text{ \AA}$ ).

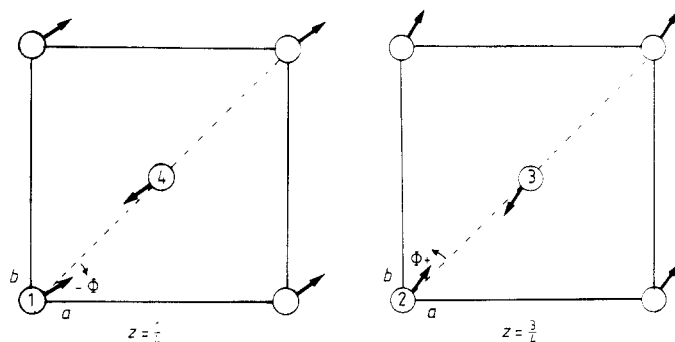
**Figure 6.** Powder neutron diffraction pattern of  $\text{FeSn}_2$ . The peaks are indexed as per the chemical unit cell. The nuclear reflections are marked by N, the magnetic super-reflections by M. At each progressively lower temperature, only the new (magnetic) reflections are labelled ( $\lambda = 2.524 \text{ \AA}$ ).



**Figure 7.** Structure magnétique de  $\text{FeSn}_2$  à 300 K (les moments sont dans le plan  $(001)$ ).

**Figure 7.** Magnetic structure of  $\text{FeSn}_2$  at 300 K (the spins lie in the  $(001)$  plane).





**Figure 8.** Structure magnétique de  $\text{FeSn}_2$  à 5 K. Orientation relative des moments le long de  $[001]$  (les moments sont dans le plan  $(001)$ ).

**Figure 8.** Magnetic structure of  $\text{FeSn}_2$  at 5 K. Relative orientation of the spin directions along  $[001]$  (the spins lie in the  $(001)$  plane).

de fer. Dans un même plan  $(00l)$ , le couplage reste néanmoins antiferromagnétique. Schématiquement, le modèle est celui de la figure 8 (tableau 1).

L'expérience de diffraction neutronique réalisée sur poudre ne permet pas de préciser l'orientation des spins dans le plan  $xOy$ . Cependant, la spectrométrie Mössbauer permet de suivre l'axe de facile aimantation en opérant sur un assemblage orienté de cristallites, avec  $\gamma$  selon  $[110]$ . Cet axe est sensiblement selon  $[100]$  à haute température; à 300 K, il reste très voisin de cette direction, bien qu'il tourne lentement vers  $[110]$  quand la température décroît, rotation qui atteint une quinzaine de degrés à 100 K; à 90 K, il s'oriente suivant  $[110]$ . Le 'canting' observé par diffraction neutronique s'établit donc de part et d'autre de cette dernière direction aux températures inférieures à  $T_1$ .

Le moment mesuré sur le fer figure au tableau 2. Il est extrapolé à  $\mu = 1,64 \pm 0,05 \mu_B$ , valeur qui est en bon accord avec une loi qui relie la réduction du moment par covalence à la coordinence et aux distances  $M-X$  dans les composés binaires  $M_nX_m$  ( $X = \text{Ge}, \text{Sn}$ ) (Fruchart *et al* 1983).

**Tableau 1.** Intensités magnétiques mesurées et calculées à 5 K. ( $R = 2,9\%$ ,  $\mu = 1,64 \mu_B$ ,  $2\Phi = 18^\circ$ ). Le facteur de forme magnétique utilisé provient de Shull et Yamada (1962).

**Table 1.** Observed and calculated magnetic intensities at 5 K ( $R = 2,9\%$ ,  $\mu = 1,64 \mu_B$ ,  $2\Phi = 18^\circ$ ). The magnetic form factor is from Shull and Yamada (1962).

$hkl$	$I_0$	$I_c$
100	5,42(0,10)	5,56
101	0,57(0,30)	0,40†
210	7,91(0,25)	7,61
102	12,14(0,50)	12,03
300	3,47(0,60)	2,73
301	0,72(1,00)	0,15†
212	14,75(0,40)	14,36
103	1,00(1,00)	0,20†

† Cf figure 6.

**Tableau 2.** Moment magnétique du fer en fonction de la température dans  $\text{FeSn}_2$ . Quelques valeurs de comparaison sont données pour  $\text{FeGe}_2$ . L'angle de l'écart à la colinéarité est donné pour  $T < T_1$ .

**Table 2.** Thermal variation of the magnetic moment for  $\text{FeSn}_2$ . Some values for  $\text{FeGe}_2$  are given for comparison. The angle of canting is given for  $T < T_1$ .

	$T$ (K)	$\mu$ ( $\mu_B$ )	$2\Phi$ (deg)	Référence
$\text{FeSn}_2$	5	1.64(5)	18(10)	<sup>a</sup>
	72	1.61	19	<sup>a</sup>
	105	1.57	—	<sup>a</sup>
	140	1.53	—	<sup>a</sup>
	300	1.15	—	<sup>a</sup>
$\text{FeGe}_2$	4.2	1.23	non déterminé	<sup>b</sup>
	77	1.21	19	<sup>c</sup>
	4.2	1.23	28(5)	<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Présente étude.

<sup>b</sup> Chenavas (1964).

<sup>c</sup> Nouvelles déterminations de  $\mu$  et  $\Phi$  obtenues à partir des données expérimentales de Forsyth *et al* (1964).

<sup>d</sup> Nouvelles déterminations de  $\mu$  et  $\Phi$  obtenues à partir des données expérimentales de Chenavas (1964).

## 5. Phénoménologie des configurations stables

### 5.1. Méthode matricielle (Bertaut 1961)

Quand la méthode matricielle (Hamiltonien de type Heisenberg) est appliquée au système des deux réseaux de Bravais constituant l'arrangement magnétique de  $\text{FeSn}_2$ , il apparaît la matrice d'interaction fort simple:

$$\zeta = \begin{vmatrix} A & B \\ B & A \end{vmatrix}$$

avec

$$A = 2J_0(\cos 2\pi h + \cos 2\pi k) + 8J_1 \cos \pi l \cos \pi k \cos \pi h$$

$$B = 4J_2 \cos \pi h \cos \pi k + 2J_3 \cos \pi l$$

où les intégrales d'échanges considérées sont  $J_0$ ,  $J_1$ ,  $J_2$  et  $J_3$  et elles sont effectives aux distances suivant:

$$J_0 \quad a$$

$$J_1 \quad c/2$$

$$J_2 \quad a\sqrt{2}/2 \quad (\text{entre 1 et 4, entre 2 et 3})$$

$$J_3 \quad (\tfrac{1}{2}a^2 + \tfrac{1}{4}c^2)^{1/2} \quad (\text{entre 1 et 3, entre 2 et 4}).$$

A la matrice d'interaction sont associés les vecteurs de base  $V = (U, \pm U)$  avec  $U = (1, \pm 1)$  où l'on reconnaît les configurations classiques: F (+ + + +), G (+ - + -), C (+ + - -) et A (+ - - +).

Si le deuxième mode antiferromagnétique C correspond à la configuration expérimentale pour  $T_i < T < T_N$ , un mixage de configurations C et G doit s'établir au dessous de  $T_i$ . De toute manière, cette méthode ne permet pas de fixer l'orientation relative des spins.

### 5.2. Théorie des groupes (Bertaut 1968)

Dans le groupe I4/mcm, les éléments générateurs  $\bar{I}(000)$ ,  $4(00z)$  et  $c(100)$ , ainsi que la translation de réseau  $I$ , permettent d'écrire une représentation tabulaire  $12 \times 12$  de la transformation des composantes  $x, y, z$  des spins. La décomposition en représentations irréductibles selon Bertaut (1968) fait apparaître un découplage entre les propriétés de transformation des composantes selon l'axe principal  $z$  ou perpendiculaires  $(x, y)$ . Au caractère translatore (+) de  $I$  correspondent les vecteurs de base  $F_z$  et  $G_z$  dans la représentation irréductible  $\Gamma_2^+$  et  $F_{xy}$  et  $G_{xy}$  dans  $\Gamma_5^+$ . Au caractère antitranslatore on associe de même  $C_z$  et  $A_z$  dans  $\Gamma_2^-$  et  $C_{xy}$  et  $A_{xy}$  dans  $\Gamma_5^-$ ;  $\Gamma_2$  et  $\Gamma_5$  désignent deux des représentations (mono- et bi-dimensionnelle respectivement) du groupe symmorphique associé à I4/mcm.

On a ainsi redéterminé les vecteurs déduits de la méthode matricielle.

Dans le deuxième processus, la considération d'un Hamiltonien d'interaction magnétique d'ordre deux exclut toute configuration 'cantée' hors du plan  $xOy$  (Bertaut 1968). La direction de facile aimantation doit être  $[100]$  et  $\odot$  ou  $[110]$  et  $\odot$  au dessus de  $T_i$ . Un couplage des modes  $C_{xy}$  ( $\Gamma_5^-$ ) et  $G_{xy}$  ( $\Gamma_5^+$ ) conduit au modèle de la figure 4 (Forsyth *et al* 1964), incompatible avec l'élément de symétrie  $I$ .

Divers sous-groupes cristallographiques de I4/mcm autorisent la perte de l'élément translatore  $I$  avec, ou non, déplacements corrélés des atomes, selon  $Oz$  ou dans  $xOy$ . De nouvelles règles d'extinction cristallographiques peuvent alors apparaître si un tel abaissement de symétrie se produit à  $T_i$ . Il serait donc utile d'entreprendre l'étude précise d'un cristal aux rayons x.

Un simple Hamiltonien d'échange construit à partir des vecteurs  $C_{xy}$  et  $G_{xy}$  se met sous la forme

$$H \propto \sum_{i=1}^4 S_i^2 - P \sum_{\alpha=x,y} (S_1 S_4 + S_2 S_3)_\alpha + Q \sum_{\alpha=x,y} (S_1 - S_4)_\alpha (S_2 - S_3)_\alpha$$

où le coefficient  $P$  force l'antiferromagnétisme dans le plan  $(00l)$  alors que  $Q$  gouverne l'angle d'ouverture  $2\Phi$ .

Un terme d'anisotropie à un ion ne peut provenir que d'un développement à l'ordre quatre avec, par exemple,

$$H_{an} \propto R \sum_{i=1}^4 \left( \sum_{\alpha=x,y} S_{i\alpha}^2 \right)^2 + S \sum_{i=1}^4 S_{i\alpha}^4.$$

De tels termes permettent de justifier une rotation progressive de la direction facile dans le plan  $xOy$ .

Des mesures de diffraction neutronique sur monocristal rapprochées en température, associées à une étude semblable de l'effet Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  et  $^{119}\text{Sn}$ , devraient permettre de définir l'importance relative de chacun des termes et leurs évolutions thermiques.

## 6. Nouveau modèle de structure magnétique non colinéaire pour $\text{FeGe}_2$

Nous avons repris l'interprétation des expériences réalisées par Chenavas (1964) en tenant compte de la faible contribution magnétique mesurable sur (101). A 4,2 K l'angle de déviation à la colinéarité serait  $2\Phi = 28 \pm 5^\circ$  pour  $\text{FeGe}_2$ , justifiant la note de Bertaut et Chenavas (1965) et en accord avec le diffractogramme neutronique obtenu sur poudre par Forsyth *et al* (1964).

En remplaçant l'angle déterminé à 77 K sur cristal,  $2\Phi = 71^\circ$  (Forsyth *et al* 1964), par son complément  $90^\circ - 2\Phi$ , on obtient une valeur proche de notre estimation et les intensités magnétiques calculées sont en bon accord avec les résultats de l'expérience sur poudre. Le moment calculé 'renormalisé' vaut

$$\mu = 0,73(\sin \frac{1}{2}(90^\circ - 2\Phi))/\sin \Phi = 1,21 \mu_B.$$

Cette valeur est précisément égale à celle obtenue par diffraction neutronique sur poudre, mesures de susceptibilité magnétique et spectrométrie Mössbauer (Chenavas 1964, Kren et Szabo 1964, Murthy *et al* 1965). La comparaison au tableau 2 montre que la réduction de moment est beaucoup moins sévère avec l'étain qu'avec le germanium.

## 7. Conclusion

L'étude des propriétés magnétiques sur des échantillons très purs, cristallites désordonnés et orientés, et l'analyse de poudres par diffraction neutronique ont précisé les propriétés magnétiques du distannure de fer  $\text{FeSn}_2$ . Entre  $T_N = 378 \pm 2$  K et  $T_i = 93 \pm 1$  K, la structure antiferromagnétique est colinéaire, les spins étant suivant ou au voisinage de [100]. A la transition  $T_i$  non signalée jusqu'ici, la structure devient non colinéaire avec un 'canting' d'une vingtaine de degrés autour de la direction [110] de facile aimantation.

$\text{FeSn}_2$  et  $\text{FeGe}_2$  ont donc un comportement analogue, avec une transition où l'anisotropie transforme leurs structures magnétiques colinéaires à haute température en structures non colinéaires. Une nouvelle description de la structure non colinéaire de  $\text{FeGe}_2$  est d'ailleurs présentée.

Aux basses températures, la spectrométrie Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$ , sonde locale extrêmement sensible, révèle un comportement complexe dont l'interprétation nécessitera une analyse structurale plus fine.

## Acknowledgments

We are indebted to the Institut Laue-Langevin for the provision of research facilities.

## Références

- Bertaut E F 1961 *J. Phys. Chem. Solids* **21** 256  
 — 1968 *Acta Crystallogr. A* **24** 217  
 Bertaut E F et Chenavas J 1965 *Solid State Commun.* **3** 117  
 Chenavas J 1964 *Thèse 3e cycle* Université de Grenoble  
 Forsyth J B, Johnson C E et Brown P J 1964 *Phil. Mag.* **10** 713  
 Fruchart D, Malaman B, Le Caër G et Roques B 1983 *Phys. Status. Solidi a* **78** 555  
 Iyengar P K, Dasannacharya B A, Vijayaraghavan P R et Roy A P 1962 *J. Phys. Soc. Japan* **17** B.III 41

- Kanematsu K, Yasukochi K et Ohoyama T 1960 *J. Phys. Soc. Japan* **15** 2358
- Kren E et Szabo P 1964 *Phys. Lett.* **11** 215
- Krentsis R P, Mikhel'son A V et Gel'd P V 1970 *Sov. Phys.-Solid State* **12** 727
- Mikhel'son A V, Krentsis R P et Gel'd P V 1971 *Sov. Phys.-Solid State* **12** 1979
- Murthy N S S, Begum R J, Somanathan C S et Murthy H R L N 1965 *Solid State Commun.* **3** 113
- Nicholson W et Friedman E 1963 *Bull. Am. Phys. Soc.* **8** 43
- Niculescu V et Budnick J I 1978 *Solid State Commun.* **26** 607
- Niculescu V, Hines W A, Budnick J I, Perkins J, Papaefthymiou G G et Burch T J 1981 *Phys. Rev. B* **23** 2388
- Sachkov I N, Krentsis R P et Gel'd P V 1977 *Sov. Phys.-Solid State* **19** 2819
- Shull C G et Yamada Y 1962 *J. Phys. Soc. Japan* **22** 1210
- Venturini G 1982 *Thèse 3e cycle* Université de Nancy
- Vlasov K B, Zaynullina R I, Bebenin N G et Piratinskaya I I 1982 *Fiz. Met. Metall.* **53** 89
- Zinov'eva G P, Mikhel'son A V, Andreeva L P, Krentsis R P et Gel'd P V 1972 *Sov. Phys.-Solid State* **14** 1364