

Etude de la Structure et des Propriétés Magnétiques du Sulfure Monoclinique FeMo_2S_4

PAR C. D'ANTERROCHES MENEAU ET B. BOUCHER

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP n° 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France

(Reçu le 27 juin 1976, accepté le 5 novembre 1976)

A collinear antiferromagnetic structure is shown by neutron diffraction measurements. The dependence of the structure on temperature is studied ($T_N = 110$ K). The relative values and nature of the magnetic interactions are determined. The two-dimensional nature of the magnetic order is discussed.

Introduction

Chevrel, Sergent & Prigent (1968) ont mis au point une méthode de synthèse des composés $M\text{Mo}_2\text{S}_4$, où M est un élément de la série du fer. Guillevic, Le Marouille & Grandjean (1974) ont établi la structure de ce type de sulfure. C'est une structure en couches, telle que les atomes métalliques de fer se trouvent dans des plans parallèles séparés par deux plans de soufre, eux-mêmes séparés par un plan d'atomes de molybdène (Fig. 1).

Chevrel (1974) a montré que ce composé semi-conducteur présentait une conductivité électrique dix

fois plus grande parallèlement aux plans d'atomes que perpendiculairement. De plus il a mis en évidence une température d'ordre magnétique de plus de 100 K. Il est donc intéressant de déterminer l'ordre magnétique existant à basse température et de définir l'importance du caractère bidimensionnel de cet ordre.

Pour cela nous avons mesuré la susceptibilité magnétique et fait des mesures de diffraction de neutrons. Toutes ces mesures ont été faites sur un échantillon polycristallin fourni par M. Sergent,* à des températures comprises entre 4 et 300 K.

Rappel de la structure cristalline et mesures de diffraction de neutrons à $T = 300$ K

Données cristallographiques (Guillevic et al., 1974)

La maille est monoclinique de paramètres: $a = 11,781$, $b = 6,539$, $c = 13,008$ Å, $\beta = 114^\circ 22'$. Le groupe de recouvrement est Cc . Il y a huit molécules

* M. Sergent, Laboratoire de Chimie Minérale B, Faculté des Sciences de Rennes.

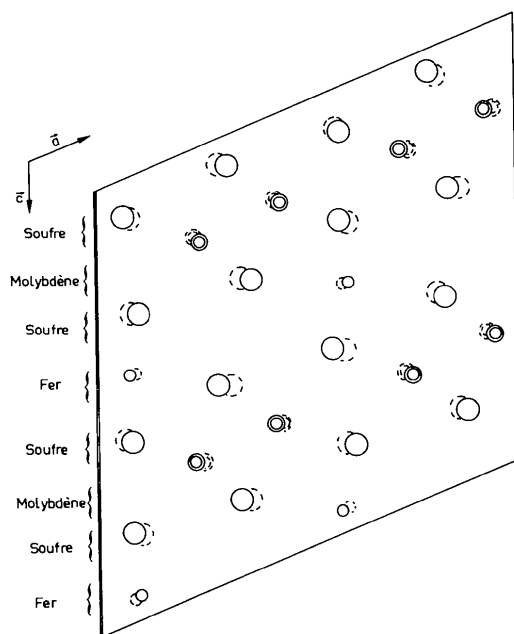


Fig. 1. Structure en couches. ○ Soufre, ⊙ molybdène, ⊗ fer; trait plein: cote supérieure; pointillé: cote inférieure. Les notations 'cote supérieure' et 'cote inférieure' permettent de distinguer les positions relatives de deux atomes se projetant à peu près au même point. Elles ne signifient nullement que les atomes cote supérieure (ou 'cote inférieure') sont à la même cote.

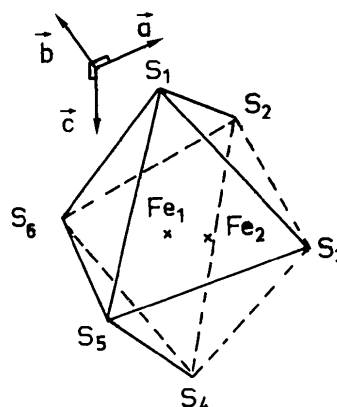
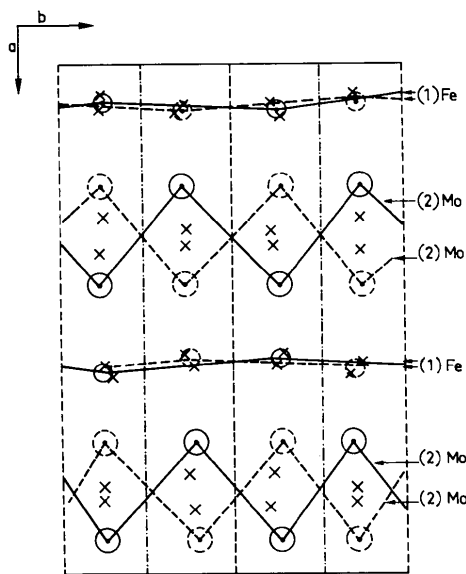


Fig. 2. Octaèdre de soufre entourant l'atome de fer Fe(1).

par maille. Chaque site possède quatre positions équivalentes, repérées par les indices (i) à (iv), comme indiqué au-dessous :

- (i) x, y, z (iii) $x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$
 (ii) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$ (iv) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

Dans la maille, les huit atomes de fer se répartissent sur les positions cristallographiques de deux sites x, y, z .



	Cote supérieure	Cote inférieure
Fe	$0,9479 \pm 0,0007 \text{ \AA}$	$0,4479 \pm 0,0007 \text{ \AA}$
Mo	$0,6951 \pm 0,0015$	$0,1951 \pm 0,0015$.

Fig. 3. \times Soufre, (1) chaînes de fer, (2) chaînes de molybdène, --- plan de glissement $c/2$, ---- plan de glissement $(a+c)/2$.

Les positions atomiques de tous les atomes sont données dans le Tableau 3 publié par Guillevic *et al.* (1974). Ce sont ces valeurs que nous utiliserons.

Les atomes de fer se trouvent dans des octaédres de soufre (Fig. 2) dont les angles et les distances interatomiques sont très irréguliers [$2,41 < d(\text{Fe-S}) < 2,55$; $3,41 < d(\text{S-S}) < 3,90 \text{ \AA}$; et $80 < \text{S-Fe-S} < 90^\circ$].

Les distances entre atomes de fer de deux octaédres voisins sont: $\text{Fe}(2)^i\text{-Fe}(1)^{iii} = 3,334$, et $\text{Fe}(1)^{iii}\text{-Fe}(2')^i = 3,22 \text{ \AA}$, où les indices 1 et 2 repèrent le numéro du site, les chiffres (i) à (iv) repèrent la position dans ce site, et le signe (') indique qu'il y a eu translation de la position de b.

Ces valeurs sont nettement supérieures ($\sim 10\%$) à celles rencontrées dans beaucoup d'oxydes ou de sulfures mixtes de fer où il n'y a pas d'échange direct. D'autre part les angles sont petits par rapport à ce que nous attendrions ($90\text{--}105^\circ$) avec du soufre covalent (Pauling, 1960).

Les atomes de fer forment des chaînes presque linéaires (Fig. 3) parallèlement à la direction [010]. Dans une maille elles sont au nombre de quatre, composées de deux atomes; elles sont deux à deux approximativement situées dans un plan parallèle à (001).

Mesures de diffraction de neutrons à 300 K ($\lambda = 1,140 \text{ \AA}$)

La Fig. 4 représente le spectre observé. Nous avons calculé les intensités que nous devons observer avec les paramètres déterminés par Guillevic *et al.* (1974) et les amplitudes de diffusion données par Bacon (1972). La comparaison des intensités calculées et observées montre un très bon accord: avec 139 triplets hkl , correspon-

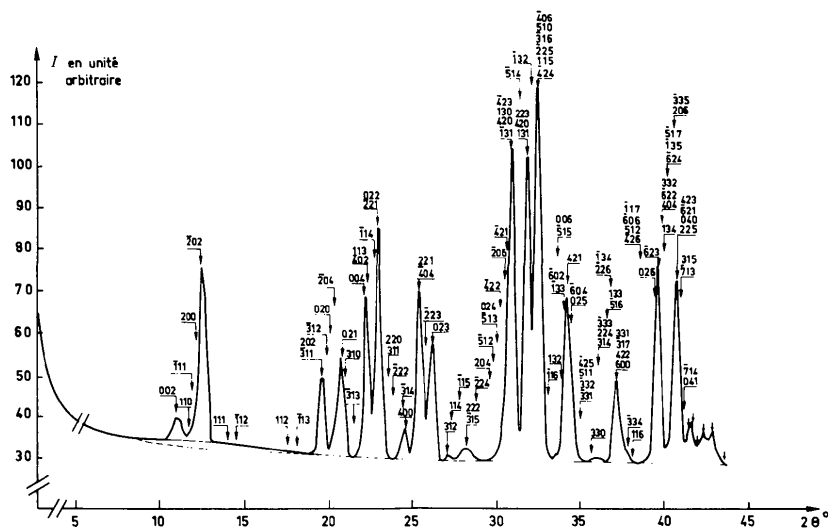


Fig. 4. Spectre de diffraction de neutrons ($T = 300 \text{ K}$, $\lambda = 1,140 \text{ \AA}$).

nant à 19 raies mesurées, nous obtenons un facteur $R = 4,9\%$.

Le facteur $2B$ du terme d'agitation thermique $\exp(-2B \sin^2\theta/\lambda^2)$ a été pris égal à $0,715 \text{ \AA}^2$. Ce résultat confirme la structure proposée d'autant plus que les amplitudes de diffusion des éléments de FeMo_2S_4 sont, dans le cas des neutrons dans des rapports très différents des rapports des facteurs de diffusion de ces mêmes éléments dans le cas des rayons X. En normalisant les intensités observées aux intensités calculées, nous avons 'mis à l'échelle' les mesures neutroniques, ce qui nous permettra de donner les intensités magnétiques en valeur absolue.

Mesure de la susceptibilité magnétique*

Nous avons mesuré $\chi(T)$, de 5 à 300 K sous des champs de 2800 à 4200 gauss (Fig. 5). La forme de la courbe $1/\chi(T)$ montre que FeMo_2S_4 est antiferromagnétique au-dessous d'une température de l'ordre de 110 K, mais ne permet pas de fixer avec précision T_N . Nous observons un 'palier' sur une large 'plage' de température entre 110 et 170 K. Les mesures ne mettent en évidence aucun ferromagnétisme faible, l'ordre magnétique est donc tel que les moments se compensent exactement quelle que soit $T < T_N$. La règle des $\frac{2}{3}$ est à peu près vérifiée $\chi_{\text{mes}}(4 \text{ K})/\chi_{\text{mes}}(110 \text{ K}) \simeq 0,663$.

Ces résultats complètent ceux de Chevrel, Sergent, Neury, Dany-Tran-Quan & Colin (1974) qui ont mesuré $\chi(T)$ de 90 à 450 K (Fig. 5). Nous obtenons une courbe analogue, mais constatons un écart de 20% sur la valeur absolue de la susceptibilité, probablement dû à une erreur d'étalonnage. A haute température, Chevrel (1974) observe une variation linéaire en T de $1/\chi$. De la pente de la courbe $1/\chi(T)$ il déduit une valeur du moment efficace ($5,50 \mu_B$) qui n'est pas trop affectée par l'erreur d'étalonnage. Par contre la valeur de la température asymptotique de Curie ($\theta = 230 \text{ K}$) est certainement très sujette à caution. D'après nos résultats elle serait sous-estimée d'environ 100 K ($\theta \sim 330 \text{ K}$).

* Mesures effectuées par MM Miedan-Gros et Clerc au Laboratoire de Mesures Magnétiques du SPSRM, CEN Saclay.

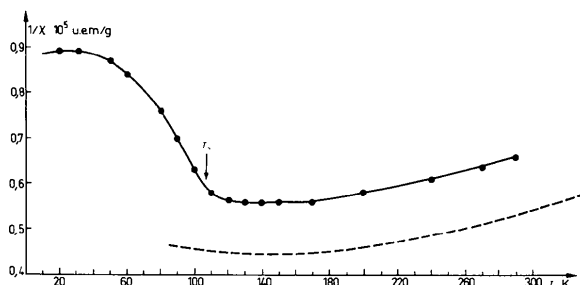


Fig. 5. Variation $\chi(T)$. ---- Chevrel *et al.* (1974).

Mesure de diffraction de neutrons à 4,2 K et détermination de la structure magnétique

Spectres obtenus à 4,2 K

Ces spectres sont représentés sur les Figs. 6 ($\lambda = 1,14$) et 7 ($\lambda = 2,84 \text{ \AA}$). En les comparant au spectre mesuré à 300 K, on constate l'apparition de quatre raies nouvelles et l'augmentation de 11 raies déjà observées à 300 K. Toutes ces raies s'indexent dans la maille chimique. Nous obtenons les intensités magnétiques en retranchant des intensités mesurées à 4,2 K les intensités mesurées à 300 K, ces dernières étant corrigées d'un facteur d'agitation thermique. [Nous admettons que $B_{300 \text{ K}} \simeq 2B_{4,2 \text{ K}}$ (Boucher, 1968).] La bosse de diffusion diffuse observée à 300 K pour $8 < 2\theta < 18^\circ$ a disparu. Elle a donc probablement pour origine une corrélation des moments magnétiques à courte distance.

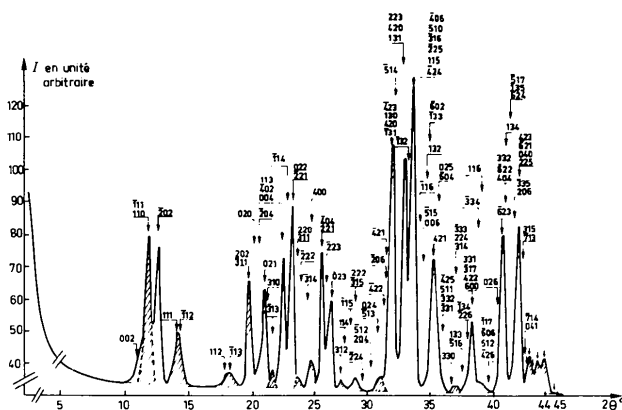


Fig. 6. Spectre de diffraction de neutrons ($T = 4,2 \text{ K}$, $\lambda = 1,140 \text{ \AA}$). Hachure: diffraction magnétique.

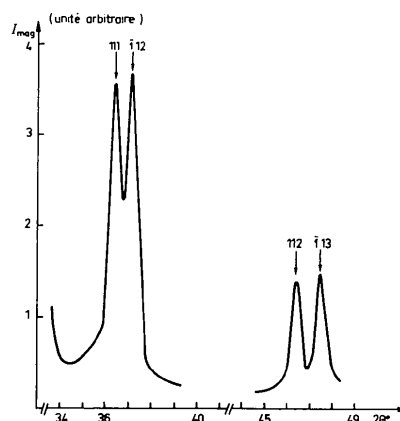


Fig. 7. Spectre de diffraction de neutrons ($T = 4,2 \text{ K}$, $\lambda = 2,84 \text{ \AA}$).

Recherche d'un modèle

Orientation relative des moments. Toutes les raies magnétiques du spectre (Fig. 6) s'indexent en respectant les règles d'extinction correspondant à la symétrie monoclinique à faces centrées; c'est à dire que le groupe magnétique garde la translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ sans changement de sens du moment magnétique \mathbf{M} : $\mathbf{M}^i = \mathbf{M}^{ii}$ et $\mathbf{M}^{iii} = \mathbf{M}^{iv}$. D'autre part l'absence de ferromagnétisme faible amène à penser que les moments des atomes appartenant à un même site cristallographique, se compensent exactement, soit: $\mathbf{M}^i = \mathbf{M}^{ii} = -\mathbf{M}^{iii} = -\mathbf{M}^{iv}$. Il reste à trouver l'orientation relative de \mathbf{M}_1^i et \mathbf{M}_2^i (1 et 2 repèrent les deux sites cristallographiques du fer).

Nous supposons le modèle colinéaire (\mathbf{M}_1^i et \mathbf{M}_2^i peuvent être parallèles ou antiparallèles). Dans le 1ère cas $|F_{110}|^2$ et $|F_{111}|^2$ sont grands, dans le 2ème cas, ces quantités sont pratiquement nulles. Or on observe pour le groupement de raies (110) et (111) une forte intensité magnétique. Donc dans le cas où la structure est colinéaire, nous avons obligatoirement:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1^i &= \mathbf{M}_1^{ii} = -\mathbf{M}_1^{iii} = -\mathbf{M}_1^{iv} \\ &= \mathbf{M}_2^i = \mathbf{M}_2^{ii} = -\mathbf{M}_2^{iii} = -\mathbf{M}_2^{iv}. \end{aligned} \quad (1)$$

Direction des moments par rapport aux axes cristallins. Nous supposons que le cristal garde, à 4,2 K, la même structure qu'à température ambiante. Nous cherchons les groupes de Schubnikov compatibles avec le groupe Cc et tels que la translation $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ soit sans inversion du moment; deux groupes possèdent ces propriétés (Opechowski & Giuccioni, 1965): ce sont les groupes Cc et Cc' . Si nous tenons compte du fait qu'il n'y a pas de ferromagnétisme faible, nous trouvons que, dans le groupe Cc' , les moments ont la direction de l'axe b et dans le groupe Cc ils sont perpendiculaires à l'axe b .

Ainsi il faut déterminer si \mathbf{M} est parallèle à l'axe b , ou perpendiculaire à \mathbf{b} . Le calcul suivant va permettre de déterminer la solution.

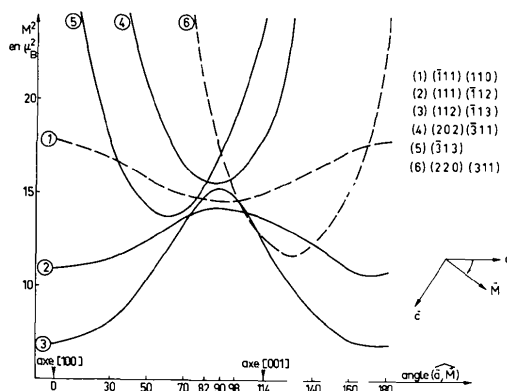


Fig. 8. Variation de la valeur que devrait avoir M^2 , en fonction de l'angle (\mathbf{a}, \mathbf{M}) , pour rendre compte des intensités expérimentales.

Nous calculons le rapport

$$\frac{(|F|^2 \sin^2 \alpha)(\text{exp})}{(|F'|^2 \sin^2 \alpha)(\text{calc})} = M^2, \quad (2)$$

où F' est calculé en prenant le facteur de forme donné par Watson & Freeman (1961) pour Fe^{2+} et en prenant $1 \mu_B$ pour valeur du moment magnétique. La valeur du rapport donne alors directement la valeur expérimentale du moment magnétique en magnéton de Bohr (les valeurs expérimentales étant données en μ_B^2/maille). Si nous trouvons des valeurs différentes de M pour les différentes intensités mesurées le modèle est certainement faux. C'est ce qui se passe quand nous prenons \mathbf{M} parallèle à $[010]$. Donc \mathbf{M} est dans le plan (010) . Pour déterminer la direction des moments dans ce plan, nous calculons le rapport (équation 2) pour différentes raies et différentes valeurs de l'angle (\mathbf{a}, \mathbf{M}) . Le résultat est résumé sur la Fig. 8. Nous voyons que les moments sont à peu près perpendiculaires au plan \mathbf{ab} ($\alpha \sim 90^\circ$).

Le Tableau 1 donne la liste des intensités calculées avec \mathbf{M} perpendiculaire au plan \mathbf{ab} et égal à $3,9 \pm 0,2 \mu_B$ ainsi que l'ensemble des intensités observées. Le facteur $R \simeq 9\%$ pour 15 intensités observées correspondant à 93 triplets (hkl) .

La valeur du moment magnétique trouvée par diffraction de neutrons serait en bon accord avec la valeur théorique du moment d'un ion Fe^{2+} (4μ), en supposant le moment orbital bloqué.

De plus les mesures de diffraction de neutrons ne mettent en évidence aucun moment magnétique sur les atomes de molybdène.

On peut être étonné de la direction des moments qui ne sont pas suivant une direction cristallographique simple, comme c'est souvent le cas quand la structure magnétique est colinéaire. Mais ce résultat est en parfait accord avec le groupe de symétrie magnétique Cc . La direction des moments dans le plan (010) est probablement due à une compétition entre des phénomènes d'anisotropie locale liés à des déformations.

Mesures de diffraction de neutrons a température variable

Ces mesures ont été faites à l'aide du cryostat mis au point par Sougi (1972), avec $\lambda = 1,140 \text{ \AA}$.

Variation du moment magnétique en fonction de T

Nous avons suivi l'évolution des sommets des raies ayant les plus fortes intensités, en fonction de la température (Fig. 9). Nous obtenons $T_N = 110 \pm 2 \text{ K}$. Bien que ce résultat diffère de 20 K de celui donné par Chevrel *et al.* (1974) nous le considérons comme valable. En effet, Chevrel n'a pu déterminer cette température d'ordre qu'à partir de mesure de résistance électrique, alors que nous, nous faisons une mesure directe.

De la variation des intensités nous déduisons la variation du moment réduit $M(\tau)/M(0)$ en fonction de

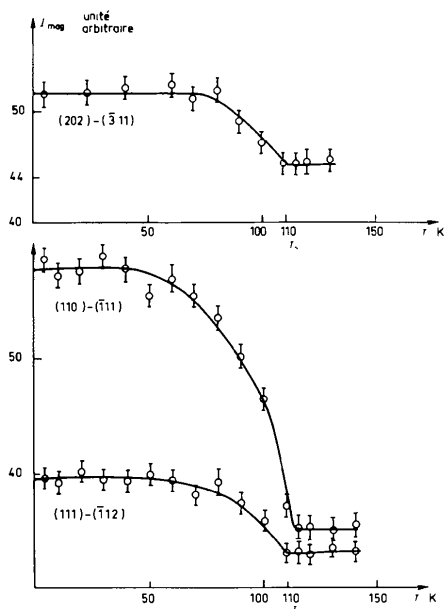


Fig. 9. Evolution de l'intensité magnétique en fonction de la température.

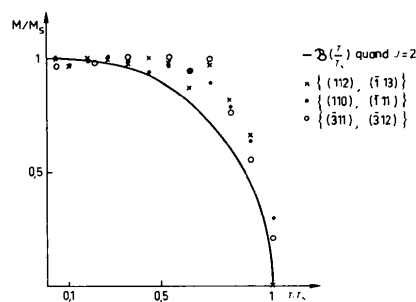


Fig. 10. Variation de l'aimantation réduite en fonction de la température réduite.

la température réduite T/T_N (Fig. 10). Nous observons que le moment réduit décroît moins vite que ne le fait la fonction de Brillouin avec $J = 2$ (Fe^{2+} moment orbital bloqué).

Mesure sous champ magnétique parallèle au vecteur de diffusion

Nous avons appliqué un champ de 15 kgauss à 4,2, 70 et 90 K. Nous n'avons obtenu aucune modification du spectre, le champ trop faible ne peut faire tourner les motifs magnétiques bloqués par l'anisotropie magnétocristalline.

Tableau 1. Intensités magnétiques en μ_B^2 /maille à 4,2 K

$$I_{calc} = p^2 F^2 \sin^2 \alpha; I_{calc}(\text{groupé}) = \sum p^2 M^2 F^2 \sin^2 \alpha.$$

hkl	I_{calc}	I_{calc} (groupé)	I_{obs}	hkl	I_{calc}	I_{calc} (groupé)	I_{obs}	hkl	I_{calc}	I_{calc} (groupé)	I_{obs}
002	0			204	0			132	166		
110	5623			512	410			602	0		
111	4855	158500	154400	513	357			133	230		
200	0			024	0			421	1		
202	0			422	31			604	0		
111	2229	33900	33000	412	0			025	0		
112	2299	35000	32700	206	0			331	259		
112	791	12000	9200	511	329			332	182		
113	650	9900	11000	423	2			511	143		
311	1294			130	317			425	1	17500	21900
202	0			402	0			330	156		
312	1396	40700	39000	131	444			314	61		
020	0			313	135			224	3		
204	0			514	341	35800	37400	333	212	6500	5800
021	755	19000	22800	223	1			516	113		
310	1247			420	27			133	138		
313	847	12900	12600	131	372			134	96		
311	498			132	251			226	0		
220	17	8000	8300	406	0			600	0		
222	12			510	242			422	11		
314	489			316	110			317	42		
400	0	7400	6100	225	0			331	158	8400	6800
312	301			115	33			334	103		
114	103			424	16			116	14		
115	81	11200	16000	116	36	16500	26500	426	5	3300	3300
315	220			515	175			512	86		
222	19			006	0			606	0		
224	13							117	12		

Détermination des constantes de champ moléculaire

Il existe huit atomes de fer par maille, ceux-ci appartenant à deux sites cristallographiques 1 et 2. Chacun des sites cristallographiques est peuplé d'atomes dont les moments forment un arrangement antiferromagnétique; il faut donc considérer le problème avec quatre sous-réseaux monocliniques à faces centrées: 1 et 1' dont les moments respectifs sont \mathbf{M}_1^i , $\mathbf{M}_1^{i'}$ et \mathbf{M}_1^{iii} , \mathbf{M}_1^{iv} , 2 et 2' dont les moments respectifs sont \mathbf{M}_2^i , \mathbf{M}_2^{ii} et \mathbf{M}_2^{iii} , \mathbf{M}_2^{iv} . Ainsi un atome de 1 interagit avec des atomes des sous-réseaux 2, 2', 1 et 1'. Dans un modèle de champ moléculaire les aimantations de chaque sous-réseau sont données par les équations suivantes:

$$\begin{aligned} \mathbf{M}_1 &= -\frac{C}{2T} [N_{11}\mathbf{M}_1 + N_{11'}\mathbf{M}_{1'} + N_{12}\mathbf{M}_2 \\ &\quad + N_{12'}\mathbf{M}_{2'}] + \frac{C}{2T}\mathbf{H}, \\ \mathbf{M}_{1'} &= -\frac{C}{2T} [N_{11'}\mathbf{M}_1 + N_{11}\mathbf{M}_{1'} + N_{1'2}\mathbf{M}_2 \\ &\quad + N_{1'2'}\mathbf{M}_{2'}] + \frac{C}{2T}\mathbf{H}, \\ \mathbf{M}_2 &= -\frac{C}{2T} [N_{12}\mathbf{M}_1 + N_{12'}\mathbf{M}_{1'} + N_{22}\mathbf{M}_2 \\ &\quad + N_{22'}\mathbf{M}_{2'}] + \frac{C}{2T}\mathbf{H}, \\ \mathbf{M}_{2'} &= -\frac{C}{2T} [N_{12'}\mathbf{M}_1 + N_{1'2'}\mathbf{M}_{1'} + N_{22'}\mathbf{M}_2 \\ &\quad + N_{22}\mathbf{M}_{2'}] + \frac{C}{2T}\mathbf{H}, \end{aligned} \quad (3)$$

où N_{ij} sont proportionnelles aux constantes de champ moléculaire entre les aimantations des atomes i et j , C est la constante de Curie et \mathbf{H} le champ appliqué.

Nous ne pouvons pas résoudre un tel système d'équations puisque nous n'avons que deux données: T_N et θ .

Etant donné la similitude des sites cristallographiques, nous faisons l'hypothèse que: $\mathbf{M}_1 = \mathbf{M}_2 = \mathbf{M}$ et $\mathbf{M}_{1'} = \mathbf{M}_{2'} = \mathbf{M}'$.

Le résultat expérimental $\mathbf{M} = -\mathbf{M}'$ ne peut ici être pris en considération puisqu'il a été établi à basse température en l'absence de champ magnétique extérieur.

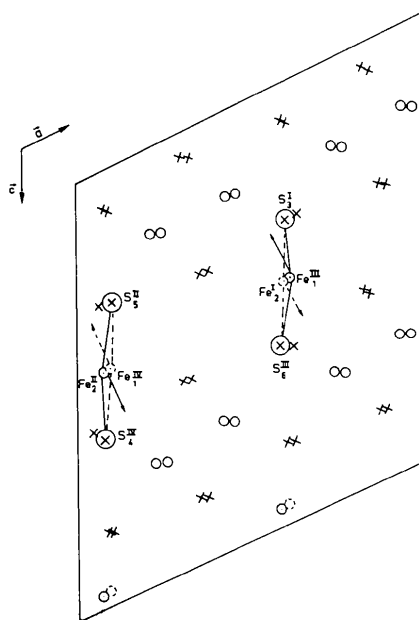


Fig. 11. Superéchange E' . \times Soufre, \circ molybdène, \circ fer, $\rightarrow \mathbf{M}$ (trait plein: cote supérieure; tirets: cote inférieure).

Tableau 2. La disposition relative des voisins, les constantes d'interaction et la nature de l'interaction

N° du voisin	Distances (Å)	Disposition relative des voisins	Constantes d'interaction	Nature de l'interaction
1	$3,27 \pm 0,05$	Paires d'atomes 1-2', 2-1'; appartenant à une même chaîne	$W_1 = N_{12'} = N_{21'}$; W_1 : interaction avec deux ions	(Voir Fig. 11) E_1 : échange direct, très faible étant donné la grande distance Fe-Fe (3,33 Å), E_1 : superéchange - deux 'chemins', angles Fe-S-Fe $\sim 99^\circ$
2	$5,75 \pm 0,05$	Paires d'atomes 1-1' et 2-2'; appartenant à deux chaînes différentes mais coplanaires [plan \parallel (001)]	$W_2 = N_{11'} = N_{22'}$; W_2 : interaction avec deux ions	(Voir Fig. 12) E_2 : double superéchange. Un 'chemin' possible, angle S-S-Fe $\sim 87^\circ$
3	$6,55 \pm 0,05$	Paires d'atomes 1-1, 2-2, 1'-1', 2'-2'; appartenant à la même chaîne (2ème voisin sur une chaîne)	$V_1 = N_{11} = N_{22}$ $= N_{1'1'} = N_{2'2'}$; V_1 : interaction avec deux ions	Nature difficile à préciser. Échange très certainement très faible ou nul
4	$6,75 \pm 0,05$	Paires d'atomes situées dans des plans différents. Responsable de l'ordre à trois dimensions	$V_2 = N_{12} = N_{1'2'}$; V_2 : interaction avec quatre ions	(Voir Fig. 13) E_3 : double superéchange. Trois 'chemins' possibles

Discussion

Nous avons vu que les interactions entre moments sont très fortes dans le cas des atomes situés dans un même plan, que par contre les interactions entre moments d'atomes situés dans des plans différents sont nettement plus petites. Ce point est très important, car on peut le mettre en relation avec trois faits expérimentaux que nous avons soulignés précédemment.

Quand $T > T_N$, on observe sur les spectres de diffraction de neutrons une 'bosse' qui décroît quand la température croît. De plus la susceptibilité magnétique est pratiquement constante quand $110 < T < 170$ K. Enfin quand $T < T_N$, la valeur des moments magnétiques décroît moins vite que ne le ferait une fonction de Brillouin avec $J = 2$.

Ces faits ont déjà été observés dans différents composés ayant une structure en couche comme par exemple CaFe_2O_4 (Allain, Boucher, Imbert & Perrin, 1966). Ils semblent liés à l'existence de fortes interactions entre moments d'atomes situés dans un même plan par rapport aux interactions entre moments d'atomes appartenant à des plans différents ou, en d'autres termes, à une tendance à l'ordre bidimensionnel. Quant $T > T_N$ il y a persistance d'un ordre magnétique à courte distance qui ne peut être étranger aux fortes interactions entre moments d'atomes situés dans un même plan. Cet ordre explique l'existence d'une bosse de diffusion magnétique dans le spectre de diffraction de neutrons et une variation anormale de la susceptibilité. Ollivier (1973) a observé que la susceptibilité magnétique de composés tels que Ca_2MnO_4 , SrLaCrO_4 et SrLaFeO_4 présente un écart à la loi de Curie pour une température T_{MFA} environ deux fois plus grande que la température d'ordre du sous-réseau des ions de transition (ce qui correspond à nos résultats puisque $T_N = 110$ K alors que $T_{\text{MFA}} \approx 230$ K). Cet écart important entre T_{MFA} et la température d'ordre est caractéristique d'un modèle bidimensionnel décrit par de Jongh (1972).

Enfin une décroissance de $M(T)$ quant T croît et tend vers la température de Néel, moins rapide que ne le permet une variation suivant une loi de Brillouin a souvent été trouvée. De nombreux auteurs ont tenté d'expliquer cette variation par l'existence de magnétostriction ou d'ordre bidimensionnel. Il semble raisonnable de penser que, dans le cas de FeMo_2S_4 , la variation particulière de $M(T)$ en fonction de T est due à l'existence de fortes interactions magnétiques dans des plans qui sont eux-mêmes couplés par des interactions nettement plus faibles.

Conclusions

Notre étude confirme la structure établie par Chevrel. Elle explique parfaitement les propriétés antiferromagnétiques de ce composé dont la structure magnétique est colinéaire et présente la symétrie du groupe magnétique Cc . De plus elle montre que les interactions entre moments magnétiques d'atomes de fer situés dans un même plan jouent un rôle particulier et expliquent les 'anomalies' trouvées dans la variation de $M(T)$ quand $T < T_N$, de $\chi(T)$ quand $T > T_N$ ainsi que le fond continu de spectre de diffraction de neutrons quand $T > T_N$.

Il est à noter, pour terminer, que nous avons fait une étude analogue sur un sulfure isotype CrMo_2S_4 , mais que les mesures de diffraction de neutrons ont montré qu'il n'existait aucun ordre magnétique entre les moments du chrome quand $T \geq 1,4$ K.

Nous tenons à remercier M. Sergent qui a bien voulu fabriquer pour nous les échantillons de FeMo_2S_4 et CrMo_2S_4 . Nous remercions également MM Allain, Clerc, de Kouchkovski, Miedan Gros et Sougi du SPSRM, CEN Saclay qui nous ont aidés en effectuant des mesures de magnétisme, de diffraction X ou de diffraction de neutrons. Nous sommes reconnaissants à M P. Meriel de s'être intéressé à ce travail et d'avoir bien voulu apporter des critiques fort utiles.

Références

- ALLAIN, Y., BOUCHER, B., IMBERT, P. & PERRIN, M. (1966). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. B*, **263**, 9–12.
- BACON, G. E. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 357–358.
- BOUCHER, B. (1968). Thèse de doctorat, Univ. de Paris.
- CHEVREL, R. (1974). Thèse de doctorat, Univ. de Rennes.
- CHEVREL, R., SERGENT, M., NEURY, J. L., DANY-TRANQUAN & COLIN, Y. (1974). *J. Solid State Chem.* **10**, 260–269.
- CHEVREL, R., SERGENT, M. & PRIGENT, J. (1968). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **267**, 1135–1138.
- GUILLEVIC, J., LE MAROUILLE, J. Y. & GRANDJEAN, D. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 111–117.
- JONGH, L. J. DE (1972). Congrès de Bochum.
- OLLIVIER, G. (1973). Thèse de doctorat, Grenoble.
- OPECHOWSKI, W. & GIUCCIONE, R. (1965). *Magnetism*. Tome IIA. Edité par T. RADO et H. SUHL, p. 105. London: Academic Press.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- SOUGI, M. (1972). *Rev. Phys. Appl.* **7**, 29–34.
- WATSON, R. E. & FREEMAN, J. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 27–37.