

## Contribution à l'Étude de Deux Tellurates de Type Pérovskite

Mle D. HARARI, Mm. J. C. BERNIER ET P. POIX

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences d'Orsay, France

Received February 24, 1972

Deux nouvelles phases de type pérovskite ont été préparées. La première  $Sr_3Fe_2TeO_9$ , cubique, avec  $a = 3.947 \text{ \AA}$ , a pour groupe d'espace  $Pm3m$ , la seconde  $Ba_3Fe_2TeO_9$ , hexagonale, avec  $a = 5.771 \text{ \AA}$  et  $c = 14.207 \text{ \AA}$ , de groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . L'étude magnétique de ces composés montre aux basses températures l'existence d'un faible ferromagnétisme parasite, qui suggère le développement d'un ordre magnétique de type antiferromagnétique entre les atomes de fer porteurs de moments.

Parmi les composés de type pérovskite dont la formule peut se représenter par  $A_3BB'_2O_9$ , nous avons préparé et étudié deux oxydes mixtes où B est le tellure, B' le fer et A un alcalinoterreux, en l'occurrence le strontium et le baryum.

Nous avons exposé dans une précédente publication (1) les méthodes de préparation de ces deux tellurates  $Sr_3TeFe_2O_9$  et  $Ba_3TeFe_2O_9$ . Nous en rappellerons brièvement le principe: réaction des mélanges de carbonate de baryum ou de strontium avec l'acide tellurique  $H_2TeO_4$ ,  $2H_2O$  et l'oxalate ferreux  $FeC_2O_4$ ,  $2H_2O$  en proportions calculées. La décomposition thermique des composés de base (suivie par thermopèses) et la réaction s'accomplissent entre 300 et 900°C. Les phases étudiées sont exemptes d'impuretés et ne présentent à l'analyse radiocristallographique que les diagrammes de diffraction correspondant à une phase pérovskite. Cependant, l'analyse thermomagnétique décèle pour quelques préparations des traces de magnétite mises en évidence par une légère discontinuité de la susceptibilité à 570°C lors du point de Curie de  $Fe_3O_4$ . L'élimination de ces traces d'ailleurs faibles (de l'ordre de 0.1 %) est réalisée par plusieurs recuits à 950°C entrecoupés de nombreux broyages d'homogénéisation. Ce sont donc des phases présentant les meilleures garanties de pureté dont nous allons exposer l'étude structurale tout d'abord, puis les propriétés magnétiques en second lieu.

### I. Étude Cristallographique

Le but de cette étude est la détermination des groupes d'espace les plus probables de ces deux

pérovskites, de la position des atomes dans chacune des mailles, c'est-à-dire des caractéristiques structurales essentielles.

#### a. Rappels Structuraux

Pour  $Sr_3TeFe_2O_9$ , les raies de diffraction s'indexent sur la base d'une maille cubique; il s'agirait d'une pérovskite simple de groupe possible  $Pm3m$ . La phase  $Ba_3Fe_2TeO_9$  est hexagonale et présente de grandes analogies avec la phase  $Ba_3WFe_2O_9$  (2, 16). Son groupe d'espace pourrait être  $P6_3/mmc$ . Nous rappellerons les caractéristiques de ces deux groupes d'espace.

*Pm3m*. Pour une pérovskite simple, cubique, la maille est parfaitement définie par le groupe d'espace  $Pm3m$  où les positions des ions sont fixées par les coordonnées figurant au Tableau I.

*P6<sub>3</sub>/mmc*. La maille pérovskite hexagonale de type  $BaTiO_3$  (4) est parfaitement définie par les positions des ions fixées par les coordonnées du Tableau II.

Le Tableau II montre que d'une part il faut préciser cinq paramètres de position. La considération des distances Me-O (5) et des résultats concernant  $Ba_3Fe_2WO_9$  (2) permettent de se

TABLEAU I  
GROUPE  $Pm3m$  (3)

Ions	Notations de Wyckoff	Positions
Sr	1a	0, 0, 0
(Fe, Te)	1b	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$
O	3c	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0$

TABLEAU II  
GROUPE D'ESPACE  $P6_3/mmc$  (3)

Ions	Notations de Wyckoff	Positions
Ba <sub>I</sub>	2b	0, 0, $\frac{1}{4}$ ; 0, 0, $\frac{3}{4}$
Ba <sub>II</sub>	4f	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$
(Fe, Te)	2a	0, 0, 0; 0, 0, $\frac{1}{2}$
(Fe, Te)	4f	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$
O <sub>I</sub>	6h	$x, 2x, \frac{1}{4}$
O <sub>II</sub>	12k	$x, 2x, z$

faire une idée a priori des valeurs des paramètres. Il faut préciser d'autre part la répartition des cations Fe et Te entre les sites 2a et les sites 4f.

Dans les deux structures proposées, les cations fer et tellure ont une coordination de 6 (octaédrique) et les atomes alcalinoterreux ont une coordination de 12 (dodécédrique) par rapport à l'oxygène. Ces deux structures, qui présentent de grandes analogies visibles par exemple sur les diagrammes de Rayons X, se différencient essentiellement par l'enchaînement des octaèdres d'oxygènes comme le montrent les Fig. 1a et 1b. En effet, dans le groupe  $Pm3m$ , les octaèdres de coordination sont liés par leurs sommets (Fig. 1a); dans le groupe  $P6_3/mmc$ , des ensembles de deux octaèdres accolés par une face sont réunis par l'intermédiaire d'un octaèdre dont les sommets opposés sont communs à deux groupes: cet enchaînement est schématisé à la Fig. 1b.

### b. Résultats Expérimentaux

Les résultats expérimentaux ont été obtenus à l'aide d'un ensemble diffractométrique Philips PW 1310/00 muni d'une anticathode de cuivre. Les paramètres réticulaires sont mesurés par comparaison avec un étalon de NaCl ( $a = 5.6399$  Å). Les intensités de raies ont été mesurées par planimétrie des enregistrements. La précision des mesures varie avec l'intensité de la raie considérée. Les plans de référence ont été le plan 110 pour  $Sr_3Fe_2TeO_9$  et le plan (104, 110) pour  $Ba_3Fe_2TeO_9$ .

$Sr_3Fe_2TeO_9$ . Les résultats des mesures cristallographiques sont reportés au Tableau III. Il donne les valeurs des  $1/d^2$  calculées à partir du paramètre moyen  $a = 3.947$  Å, les valeurs des  $1/d^2$  expérimentales, les intensités mesurées et calculées. Les calculs ont été menés en adoptant le groupe d'espace  $Pm3m$ . L'accord entre les densités expérimentale ( $d = 5.81$ ) et théorique ( $d = 5.816$ ) entraîne la présence dans la maille de  $1/3$  de molécule  $Sr_3Fe_2TeO_9$ . Les intensités de raies impliquent un désordre statistique des cations fer et tellure sur les sites 1b. Une particularité de ce groupe est l'absence de degrés de liberté pour toutes les positions.

Le facteur de reliabilité est  $R = 0.025$ .

Nous proposons donc pour  $Sr_3Fe_2TeO_9$ , les caractéristiques suivantes:

$$a = 3.947 \pm 0.001 \text{ \AA.}$$

Groupe d'espace probable  $Pm3m$  ( $R = 0.025$ ).

$Ba_3Fe_2TeO_9$ . Cet oxyde mixte est beaucoup plus complexe à étudier, car nous devons préciser

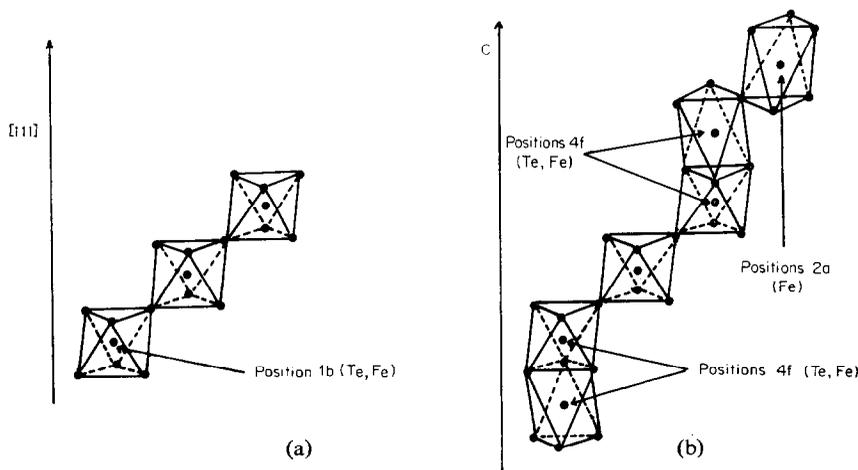
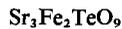


FIG. 1. (a) Enchaînement des octaèdres de coordination dans la maille de  $Sr_3Fe_2TeO_9$ .  
(b) Enchaînement des octaèdres de coordination dans la maille de  $Ba_3Fe_2TeO_9$ .

TABLEAU III



<i>h k l</i>	$1/d^2$		I	
	Calculé	Mesuré	Calculé	Observé
1 1 0	0.12837	0.12825	100	100
1 1 1	0.19256	0.19249	5.9	5.9
2 0 0	0.25675	0.25687	35.4	35.7
2 1 1	0.38513	0.38515	35.9	34.4
2 2 0	0.51351	0.51334	18.2	18.2
3 1 0	0.64217	0.64199	13.0	13.2
2 2 2	0.77027	0.77036	4.6	5.4
3 2 1	0.89861	0.89847	14.7	14.8
4 1 1	1.1556	1.1558	8.9	9.0
4 2 0	1.2837	1.2841	8.9	9.9
3 3 2	1.4121	1.4121	5.9	6.7

cinq paramètres de position et un paramètre de distribution: en effet, rien a priori ne permet de présumer de la distribution des cations fer et tellure sur les sites  $2a$  et  $4f$ . En l'absence d'information expérimentale, nous représenterons ce composé sous sa formule générale:



avec  $y$  compris entre 0 et 2. Par analogie avec d'autres oxydes tels que les oxydes spinelles, la distribution peut être dite directe si  $y=2$  et inverse si  $y=0$ . Dans un premier temps, nous avons essayé de résoudre le problème posé par cette répartition du fer et du tellure sur les sites  $2a$  et  $4f$ . En conséquence, nous avons supposé les atomes en position idéale dans la maille et recherché le meilleur accord entre les intensités observées et calculées. Ce meilleur accord est atteint pour  $y=0$ , c'est-à-dire pour la forme "inverse." Cette première difficulté étant résolue, nous avons abordé l'étude des paramètres de position; une série de cycles d'affinements réalisés sur ordinateur (6) a donné un résidu cristallographique minimum pour les valeurs paramétriques rassemblées au Tableau V.

Dans le Tableau IV, nous avons fait figurer les intensités mesurées et calculées d'après ces positions atomiques qui donnent un facteur d'accord excellent  $R=0.035$ . Figurent également sur ce tableau les valeurs de  $1/d^2$  mesurées et les valeurs calculées sur la base des paramètres  $a=5.770 \text{ \AA}$  et  $c=14.207 \text{ \AA}$ .

L'accord entre les calculs et les mesures est assez satisfaisant; nous pouvons considérer que

TABLEAU IV



Plan <i>h k l</i>	$1/d^2$		I	
	Calculé	Mesuré	Calculé	Observé
1 0 0	0.0400	0.0397	0.5	0.7
1 0 1	0.04467	0.04465	0.1	0.2
1 0 2	0.05910	0.05906	3.6	3.6
0 0 4	0.07940	0.07940	0.15	0.13
1 0 3	0.8466	0.8459	13.6	13.9
1 0 4	0.1194	[0.1197	[100	100
1 1 0	0.1200	[—	[—	—
1 1 2	0.1392	0.1395	0.5	0.5
2 0 0	0.1601	[—	[—	—
1 0 5	0.1639	[0.1641	[7.1	7.2
2 0 1	0.1650	[—	[—	—
0 0 6	0.1788	[0.1790	[8.8	8.0
2 0 2	0.1793	[—	[—	—
1 1 4	0.1994	0.1992	[14.4	14.6
2 0 3	0.2046	0.2046	[—	—
2 0 4	0.2394	0.2391	19.9	18.3
1 0 7	0.2832	[—	[—	—
2 0 5	0.2841	[0.2840	[11.0	10.8
2 1 1	0.2849	[—	[—	—
1 1 6	0.2986	[0.2988	[1.80	1.75
2 1 2	0.2991	[—	[—	—
2 1 3	0.3246	0.3249	2.8	2.8
1 0 8	0.3577	0.3576	[—	—
2 1 4	0.3594	[0.3603	[21.3	22.0
3 0 0	0.3600	[—	[—	—
2 0 7	0.4020	[—	[—	—
2 1 5	0.4041	[0.4039	[5.2	6.3
3 0 3	0.4046	[—	[—	—
1 1 8	0.4376	[0.4377	[—	—
3 0 4	0.4380	[—	[5.4	4.2
1 0 9	0.4420	0.4417	[—	—
2 0 8	0.4776	0.4780	[9.3	8.7
2 2 0	0.4803	0.4805	[—	—
2 1 7	0.5232	[—	[2.9	2.7
3 1 1	0.5240	[0.5238	[—	—
1 0 10	0.5358	0.5361	[—	—
3 0 6	0.5387	[0.5391	[0.7	1.0
3 1 2	0.5395	[—	[—	—
2 2 4	0.5594	[0.5597	[—	—
2 0 9	0.5620	[—	[3.7	4.1
3 1 3	0.5646	[0.5640	[—	—

l'oxyde mixte  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$  possède les caractéristiques données au Tableau V.

A partir de ces données cristallographiques, il est maintenant possible de calculer quelques distances "métal oxygène" et "métal métal." Nous avons reporté au Tableau VI une série de valeurs qui caractérisent les distances les plus

TABLEAU V  
CARACTERISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DE  
 $Ba_3Fe_2TeO_9$

$Ba_3Fe_2TeO_9$			
Groupe d'espace probable $P6_3/mmc$			
Paramètres: $a = 5.770 \pm 0.001 \text{ \AA}$ $c = 14.207 \pm 0.002 \text{ \AA}$			
Positions	$Ba_1$ :	$2b$	
	$Ba_{II}$ :	$4f$	$z = 0.095$
	Fe:	$2a$	$0, 0, 0; 0, 0, \frac{1}{2}$
	(Te, Fe):	$4f$	$z = 0.847$
	$O_I$ :	$6h$	$x = 0.506$
	$O_{II}$ :	$12k$	$z = 0.074$ $x = 0.838$
Répartition $Ba_6(Fe_2)_{2a}\{Fe_2Te_2\}_{4f}O_{18}$			

courtes dans la maille hexagonale. La précision sur ces différentes distances est de l'ordre de  $0.03 \text{ \AA}$ .

### Discussion

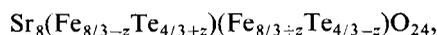
Il est intéressant de noter que les structures de ces deux oxydes pouvaient dans une certaine mesure être prévues au moyen du diagramme d'existence de la structure pérovskite établi par Poix (7). Ce diagramme donné à la Fig. 2 représente les domaines d'existence des différents types de pérovskite (quadratique, cubique, orthorhombique, hexagonal) en fonction des distances  $\beta = [Me-O]_6$  distance métal oxygène des atomes en coordinence octaédrique et  $\theta = [Me'-O]_{12}$  distance métal oxygène des alcalinoterreux en coordinence dodécaédrique, distances qui sont caractéristiques des atomes (7). Si nous plaçons les points correspondants aux atomes qui nous intéressent dans ce diagramme,

TABLEAU VI  
DISTANCES MÉTAL-OXYGÈNE DANS  
 $Ba_3Fe_2TeO_9$

	$\text{\AA}$
$Ba_{(2b)}-O_{(6h)}$	2.88
$Ba_{(2b)}-O_{(12k)}$	2.95
$Ba_{(4f)}-O_{(12k)}$	2.88
$Fe_{(2a)}-O_{(12k)}$	1.94
$(Fe, Te)_{(4f)}-O_{(12k)}$	2.04
$(Fe, Te)_{(4f)}-O_{(6h)}$	2.14
$(Fe, Te)_{(4f)}-(Fe, Te)_{(4f)}$	2.75
$(Fe, Te)_{(4f)}-O_{(12k)}-(Fe, Te)_{(2a)}$	3.98

nous trouvons un point C ( $\theta_1 = [Sr-O]_{12}$ ,  $\beta_1 = (2[Fe-O]_6 + [Te-O]_6)/3$ ) et un point H ( $\theta_2 = [Ba-O]_{12}$ ,  $\beta_2 = \beta_1$ ) qui se trouvent respectivement dans le domaine cubique et dans le domaine hexagonal.

Bien que pour  $Sr_3Fe_2TeO_9$  le groupe d'espace  $Pm3m$  paraisse très probable, il est cependant nécessaire de faire quelques réserves. En effet, nous avons déjà montré (8) que l'absence de raies de surstructure caractéristiques d'un ordre entre les cations Fe et Te n'implique pas obligatoirement l'inexistence de deux sous réseaux cristallographiques: un exemple typique de ce phénomène a été trouvé dans le système  $Sr_3W_{1-x}U_xFe_2O_9$  pour  $x = 0.5$  (8). Dans le cas présent, il est possible d'écrire  $Sr_3Fe_2TeO_9$  sous la forme classique des mailles  $Fm3m$  soit:



avec  $z$  très voisin de 0. Dans ce cas particulier, les raies de surstructure significatives d'un groupe d'espace de type  $Fm3m$  seraient normalement éteintes du fait de la distribution particulière des cations sur les sous réseaux  $4a$  et  $4b$ . En fait, si nous adoptons le groupe d'espace  $Fm3m$  et donc une indexation en mailles doubles, pour les conditions particulières où  $x$ , paramètre de position de l'oxygène est voisin de  $1/4$ , les atomes de strontium en position  $1/4, 1/4, 1/4$ ; et les atomes d'oxygène en position  $0, 0, 1/4$ ; nous aurions des résultats analogues à ceux obtenus dans l'hypothèse d'un groupe  $Pm3m$ .

## II. Etude Magnétique

Les deux phases étudiées sont paramagnétiques à la température ordinaire et présentent une faible aimantation aux basses températures. Les mesures de susceptibilité ou d'aimantation ont été réalisées sur une balance utilisant la méthode de Faraday aux hautes températures (I) et sur un magnétomètre vibrant PAR type Foner aux basses températures (10). Comme nous le disions brièvement en introduction, certaines mesures sur des composés apparemment très purs ont permis de déceler des traces de  $Fe_3O_4$ . En effet, ces composés dont la préparation suivie par thermopèses permettait de dire qu'ils correspondaient à la formule théorique au  $1/10$  de mg près, soit  $0.2\%$  près, et dont le diagramme de rayons X ne laissait apparaître aucune trace de phase parasite, présentaient à  $570^\circ C$  une légère discontinuité de la susceptibilité.

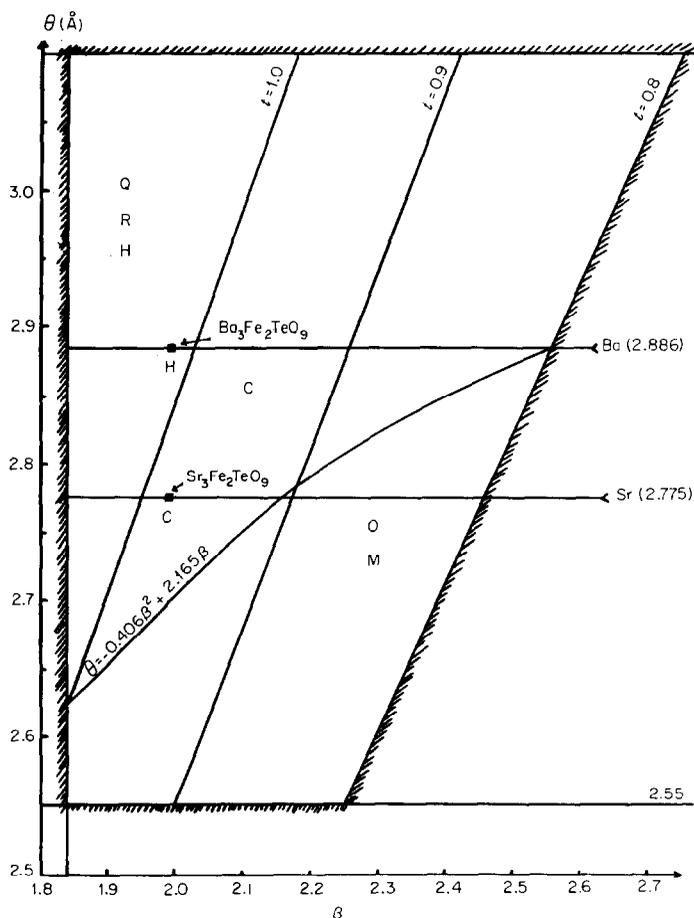


FIG. 2. Diagramme d'existence de la structure pérovskite. (C) cubique; (O) orthorhombique; (H) hexagonal; (Q) quadratique; (M) monoclinique.

L'évaluation de ces traces qui est possible par calcul, connaissant l'aimantation avant et après le point de Curie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  conduit à un ordre de grandeur de 0.1% maximum de la phase principale. La mesure d'aimantation est donc un contrôle parfait de la pureté des échantillons. Ces traces d'impureté disparaissent après plusieurs recuits à  $950^\circ\text{C}$  entrecoupés de broyages soignés, ces purifications peuvent être suivies par analyse magnétique qui montre que l'aimantation diminue puis se stabilise en fonction des recuits. A température ordinaire, l'aimantation devient alors rigoureusement proportionnelle au champ appliqué et montre qu'il s'agit d'un paramagnétique, fait confirmé par l'absence de tout point singulier sur la variation de susceptibilité à haute température. Ce ne sont que ces phases définitives rigoureusement contrôlées qui ont servi à nos études.

#### a. Résultats Expérimentaux

$\text{Sr}_3\text{TeFe}_2\text{O}_9$ . L'allure de la variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température est donnée à la Fig. 3. Cette variation fait penser à une loi hyperbolique de type Néel (11). La mise en équation de la courbe expérimentale réalisée sur Univac 1108 montre qu'entre 300 K et 1300 K les points sont justiciables à mieux de 1% près de la loi

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{8.77} + 122.3 - \frac{10\,080}{T - 232} \quad \text{avec } \theta_p = -1072 \text{ K.}$$

La valeur de la constante de Curie moléculaire  $C = 8.77$  montre clairement que le tellure est à l'état d'oxydation VI et que le fer est à l'état III. En effet, le tellure n'étant pas porteur la constante théorique est  $C = 2C_{\text{FeIII}} = 2 \times 4.375 = 8.75$ , proche de la constante expérimentale.

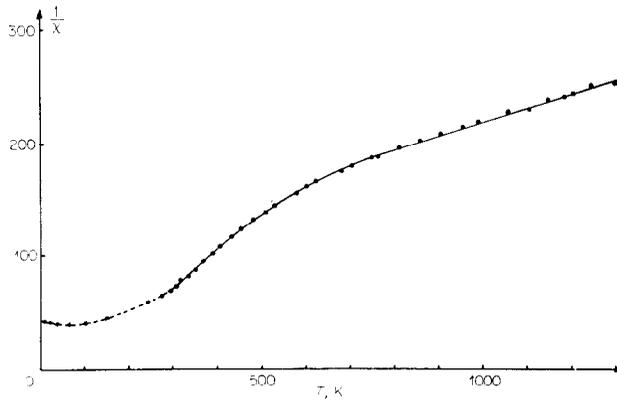


FIG. 3. Inverse de la susceptibilité moléculaire de  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$  en fonction de la température.

Au dessous de 240 K, cet oxyde possède une aimantation spontanée. Nous avons essayé de mesurer le moment à saturation en fonction de la température. En fait, entre 5000 et 16 000 Oe qui était le champ maximum dont nous disposions, la variation de  $\sigma$  en fonction de  $H$  est quasi linéaire. Dans cette zone, comme le montre la Fig. 4, nous pouvons écrire :

$$\sigma = \sigma_0 + \chi' H.$$

Cette formule est caractéristique des composés présentant un ferromagnétisme parasite (12). Nous avons tenté une évaluation des termes  $\sigma_0$  : aimantation extrapolée à champ nul et  $\chi'$  : susceptibilité paramagnétique différentielle.

La Fig. 4 permet de se rendre compte du principe de ces déterminations. Les valeurs de

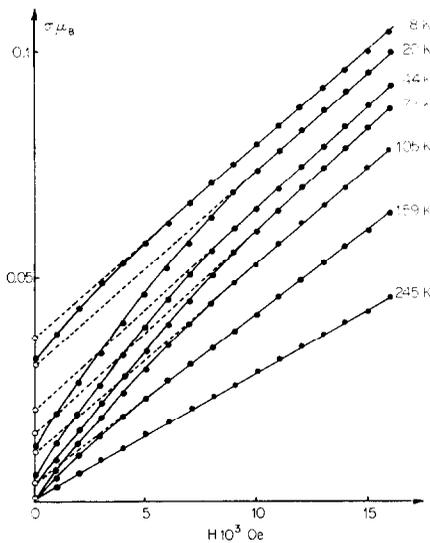


FIG. 4. Variations de l'aimantation en fonction du champ dans le cas de  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ .

$1/\chi'$  obtenues par les pentes des droites  $\sigma = f(H)$  ont été reportées en pointillés sur la Fig. 3 au dessous de  $\theta_N$ . On constate qu'elles varient peu avec la température. Les valeurs de  $\sigma_0$  sont données à la Fig. 5. Il est à noter que ces valeurs restent extrêmement faibles et n'augmentent progressivement que lorsque la température décroît. L'extrapolation au zéro absolu donne  $\sigma_0 = 0.04 \mu_B$ .

Le Tableau VII donne, en fonction de la température les valeurs de  $\sigma_0$  et de  $\chi'$  susceptibilité différentielle.

$\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ . Les résultats expérimentaux en ce qui concerne cette pérovskite sont analogues aux précédents. La courbe  $1/\chi = f(T)$  peut être représentée par une équation mathématique de type Néel comme le montre la Fig. 6.

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{8.75} + 153.4 - \frac{6500}{T - 176} \quad \text{avec } \theta_p = -1342 \text{ K.}$$

La constante  $C = 8.75$  montre bien que le fer est à l'état d'oxydation III et le tellure à l'état VI.

Aux basses températures, c'est-à-dire au dessous de 220 K, les variations de l'aimantation

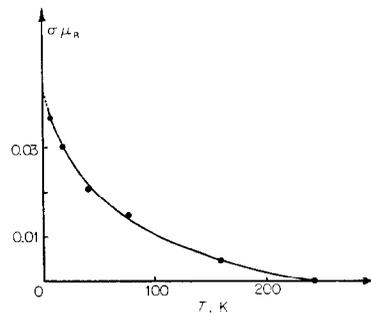


FIG. 5. Aimantation extrapolée à champ nul en fonction de la température dans le cas de  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ .

TABLEAU VII

$T(^{\circ}\text{K})$	$\sigma_0(\mu_{\text{B}}) \times 10^{-3}$	$\chi' \times 10^{-6}$ u.e.m. cgs
245	0	14 490
159	4.5	22 200
105	11.0	24 390
77	15.5	24 600
41	20	24 500
20	30	24 450
8	36.5	24 380

$\sigma = f(H)$  montrent encore l'existence d'un ferromagnétisme parasite.

La Fig. 7 donne les isothermes  $\sigma = \sigma_0 + \chi' H$  qui permettent de déterminer la susceptibilité différentielle  $\chi'$  dont nous avons tracé en pointillé l'inverse  $(\chi')^{-1}$  (Fig. 6) au dessous de  $\theta_N$ ; l'aimantation  $\sigma_0$  reste très faible et s'extrapole à  $\sigma_0 = 0.015 \mu_{\text{B}}$  à  $0^{\circ}\text{K}$  (Fig. 8), (Tableau VIII).

### b. Discussion des Résultats Magnétiques

L'existence d'un ferromagnétisme parasite faible dans ces phases pourrait être lié à plusieurs causes. La première qui se présente à l'esprit de l'expérimentateur, surtout s'il a pratiqué la synthèse des composés, est évidemment la présence de phases parasites ferrimagnétiques ou ferromagnétiques en concentrations infimes, tel qu'on a pu longtemps l'imaginer pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (12) et  $\text{GdFeO}_3$  (13). Cette hypothèse peut être exclue, compte tenu du fait que de nombreuses préparations réalisées à diverses températures, avec des produits de base différents et des schémas réactionnels divers, donnent, quelle que soit la voie choisie, les mêmes résultats tant à

l'analyse radiocristallographique qu'à l'analyse magnétique.

La seconde cause est liée en partie à la première puisqu'elle concerne les préparations: c'est un défaut de stoechiométrie. Dans l'intention de voir les effets d'une non stoechiométrie, nous avons fait varier le rapport  $\text{Te}/\text{Fe}$  de 0.45 à 0.55. Nous avons toujours constaté l'apparition très nette de  $\text{Ba}_3\text{TeO}_6$  ou  $\text{Sr}_3\text{TeO}_6$ , les propriétés magnétiques sont relativement peu altérées. Ces faits permettent d'écarter raisonnablement l'existence d'un ferromagnétisme parasite dû à la non stoechiométrie. Compte tenu de ces précautions, il faut alors envisager l'hypothèse d'un ordre magnétique au dessous de la température de Néel.

En ce qui concerne  $\text{Sr}_3\text{TeFe}_2\text{O}_9$ , il est difficile d'expliquer l'apparition d'un moment magnétique par un antiferromagnétisme imparfait car l'analyse de la structure montre qu'il ne se développe pas un ordre à longue distance entre le tellure et le fer, et que le groupe d'espace qui semble convenir est le plus simple, c'est-à-dire  $Pm3m$  où les sites métalliques ne se différencient pas. En fait, comme nous le signalions lors de la discussion des résultats cristallographiques, le groupe  $Fm3m$  est tout à fait compatible avec nos mesures. On peut alors imaginer un ordre très faible du fer et du tellure sur les sites  $4a$  et  $4b$  qui donne au lieu d'une distribution statistique:  $\text{Sr}_3(\text{FeTe}_{0.5})_{4a}(\text{FeTe}_{0.5})_{4b}\text{O}_9$ , une distribution qui correspond au moment de  $0.04 \mu_{\text{B}}$  en supposant un antiparallélisme des spins du fer sur les deux sites, soit:  $\text{Sr}_3(\text{Te}_{0.504}\text{Fe}_{0.996})(\text{Te}_{0.496}\text{Fe}_{1.004})\text{O}_9$ .

Cet arrangement qui suppose un ordre des cations fer de l'ordre de 4‰ ne peut évidemment faire apparaître les raies de surstructures de la forme générale  $f = f_{\text{A}} - f_{\text{B}}$  qui restent extrêmement faibles et quasi éteintes.

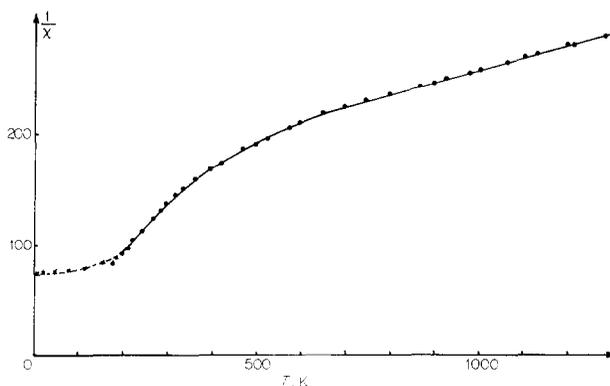


FIG. 6. Inverse de la susceptibilité moléculaire de  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$  en fonction de la température.

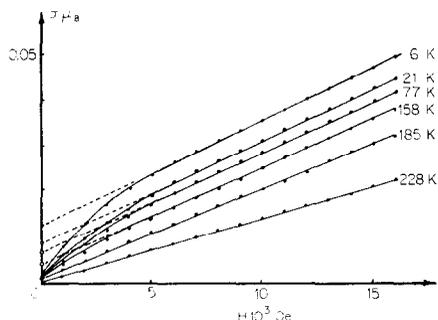


FIG. 7. Variation de l'aimantation en fonction du champ dans le cas de  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ .

Si nous admettons cependant qu'un ordre antiferromagnétique parfait s'établit entre les fers, sans différence même légère de concentration dans les deux sites  $4a$  et  $4b$ , il fait alors imaginer un couplage antisymétrique de type Dzialoskinski (14) entre les moments des fers. Ce couplage conduit aux basses températures à un léger décalage de la direction des moments magnétiques et à l'apparition d'une composante ferromagnétique. La symétrie cubique de la maille ne favorise pas un tel couplage, il est possible cependant qu'aux basses températures une déformation de la maille (qui est près du domaine d'existence des pérovskites quadratiques) permette ce couplage antisymétrique. La structure antiferromagnétique de cette phase, étant donné le rapport  $\theta_p/T_N$  serait alors probablement de type  $G$ .

Pour  $\text{Ba}_3\text{TeFe}_2\text{O}_9$ , l'existence de deux sous réseaux pour les positions du fer d'une part, et du fer et du tellure d'autre part, rend plus facile la compréhension d'un ordre antiferromagnétique à longue distance. D'autre part, le fait que la maille hexagonale présente moins d'éléments de symétrie et l'existence probable d'une anisotropie magnétique entre la direction

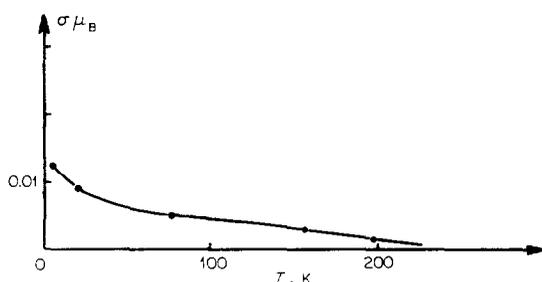


FIG. 8. Aimantation extrapolée à champ nul en fonction de la température dans le cas de  $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{TeO}_9$ .

TABLEAU VIII

$T$ (°K)	$\sigma_0(\mu_B) \times 10^{-3}$	$\chi' \times 10^{-6}$ u.e.m. cgs
4	12.5	15 200
63	6.2	14 900
77	5.4	14 500
158	2.8	13 800
185	1.25	10 220
228	0	9 000

C et les plans de base, permettent ici l'existence d'interactions d'échanges ou de couplages antisymétriques. Il est enfin possible que l'arrangement particulier des octaèdres de coordinence suivant la direction 110, qui sont alternativement unis par leurs faces et leurs sommets, crée des interactions directes entre les atomes Fe et Fe ou Te sur les positions  $4f$  puisque leur distance de  $2.756 \text{ \AA}$  est alors relativement faible. Il faut d'ailleurs noter que de nombreuses pérovskites de ce type présentent un ferromagnétisme parasite (15).

### Conclusion

Cette étude a montré que les deux nouvelles phases préparées  $\text{Sr}_3\text{TeFe}_2\text{O}_9$  et  $\text{Ba}_3\text{TeFe}_2\text{O}_9$  étaient de type pérovskite. La première a pour groupe d'espace  $Pm3m$ , la seconde  $P6_3/mmc$ , les positions des cations et des anions dans les deux mailles ont pu être définies par étude radiocristallographique. Nous avons également montré que dans ces deux oxydes les états d'oxydation du tellure et du fer étaient respectivement  $\text{Te}^{\text{VI}}$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Aux basses températures, l'existence d'un faible ferromagnétisme parasite laisse penser au développement d'un ordre magnétique de type antiferromagnétique entre les atomes de fer porteurs de moments. L'étude Mossbauer qui est envisagée devrait permettre de préciser en partie la nature de cet ordre.

### Bibliographie

1. D. HARARI, J. C. BERNIER, P. POIX, ET A. MICHEL, *C.R. Acad. Sci.* **272**, 53-56 (1971).
2. F. SEVEQUE, P. DELAMOYE, P. POIX, ET A. MICHEL, *C.R. Acad. Sci.* **269**, 1536-1538 (1970).
3. Tables internationales de cristallographie.
4. R. D. BURBANK ET H. T. EVANS, *J. Chem. Phys.* **16**, 634 (1948).

5. P. POIX, *C.R. Acad. Sci.* **268**, 1139–1140 (1969).
6. M. NOGUES ET D. HARARI, Programme  $P6_3/mmc$ , C.I.R.C.E.
7. P. POIX, *Journée Pérovskites*, Paris, 13 Nov. 1970.
8. F. SEVEQUE, J. C. BERNIER, ET P. POIX, *Solid State Commun.* **9**, 1225–1230 (1971).
9. J. C. BERNIER, thèse, Paris, 1965.
10. S. FONER, *Rev. Sci. Instrum.* **30**, 548 (1959).
11. L. NEEL, *Ann. Phys.* **12**, 137 (1948).
12. R. PAUTHENET, *Ann. Phys.* **3**, 424 (1958).
13. T. MORIYA, in "Magnétisme" (G. T. Rado et H. Suhl), Vol. 2A, p. 85, Academic Press, New York (1965).
14. I. DZIALOSKINSKI, *Phys. Chem. Solids* **4**, 241 (1958).
15. H. C. YAKEL, W. C. KOEHLER, E. F. BERTAUT, ET F. FORRAT, *Acta Crystallogr.* **16**, 957 (1963).
16. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 993 (1965).