

Propriétés magnétiques et étude par spectroscopie Mössbauer des tellurites de fer $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ et $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$: Structure magnétique de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ à 4,2 K

J. C. JUMAS,*† L. FOURNES,‡ M. WINTENBERGER§^{||}
ET E. PHILIPPOT*

*Laboratoire de Chimie Minérale C, Chimie des Matériaux ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France, ‡Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université de Bordeaux I, 351 cours de la Libération, 33405 Talence Cédex, France, et §Laboratoire de Diffraction Neutronique, Département de Recherche Fondamentale, CENG 85 X, 38041 Grenoble Cédex, France

Received October 14, 1980; in revised form February 11, 1981

Magnetic study and Mössbauer resonance measurements of the tellurites $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ and $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ characterize antiferromagnetic ordering. The transition temperatures determined by Mössbauer resonance, are 34 and 27 K, respectively. At 295 K the values of chemical shifts, 0.35 and 0.39 mm/sec, are typical of high-spin Fe(III) in octahedral coordination. Neutron powder diffraction was used to determine the magnetic structure of $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ at 4.2 K. It shows antiferromagnetic interactions between Fe^{3+} ions belonging to $[\text{Fe}_2\text{O}_{10}]$ groups. The magnetic space group is $P_{2n}2_1/c$.

Introduction

L'étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ (1) avait permis de mettre en évidence, outre la phase $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ antérieurement connue (2), deux autres phases nouvelles, $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ et Fe_2TeO_5 , dont les structures cristallines ont également été établies (3).

Le Tableau I rappelle leurs principales données cristallographiques, leurs caractéristiques

structurales pouvant se résumer par:

—des feuillettes d'octaèdres FeO_6 reliés entre eux par des groupements pyramidaux TeO_3 pour Fe_2TeO_5

—des groupements Fe_2O_9 formés de deux octaèdres FeO_6 partageant une de leur face et reliés entre eux par des pyramides TeO_3 pour $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ (Fig. 1).

—des groupements Fe_2O_{10} , constitués de deux octaèdres FeO_6 à arête commune, reliés les uns aux autres par des motifs Te_2O_8 et des bandes infinies $(\text{Te}_6\text{O}_{18})_n$ pour $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (Fig. 2).

L'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température, effectuée pour ces différentes

† Correspondance à adresser à J. C. Jumas, Laboratoire de Chimie Minérale C, USTL, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France.

^{||} Adresse actuelle: Laboratoire de Chimie Minérale, L.A. 200, Université René Descartes, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 05, France.

TABLEAU I
PRINCIPALES DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES DU SYSTÈME $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$

	Groupe d'espace	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	Z
Fe_2TeO_5	$P2_1/c$	7,665(2)	4,934(3)	10,815(3)	103,10(2)	4
$\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$	$Pnma$	9,505(4)	7,503(9)	11,003(9)	—	4
$\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	$P2_1/c$	11,88(1)	6,95(1)	14,13(1)	123,44(3)	4

phases, jusqu'à la température de l'azote liquide, a montré que Fe_2TeO_5 avait un comportement antiferromagnétique ($T_N \approx 360$ K) que confirme la structure magnétique à 4,2 K (4).

Pour les deux autres phases, les courbes $\chi^{-1} = f(T)$ laissaient supposer également un comportement antiferromagnétique avec des températures de transition inférieures à 77 K (4). Pour

vérifier si un ordre magnétique existait effectivement à basse température ou si au contraire des groupements isolés Fe_2O_9 (dans $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$) ou Fe_2O_{10} (dans $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$) n'interagissaient que très faiblement, l'étude précédente a été complétée par des mesures à plus basse température dont nous présentons ici les résultats et une analyse par résonance Mössbauer. La structure magnétique à 4,2 K, de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, a été également déterminée.

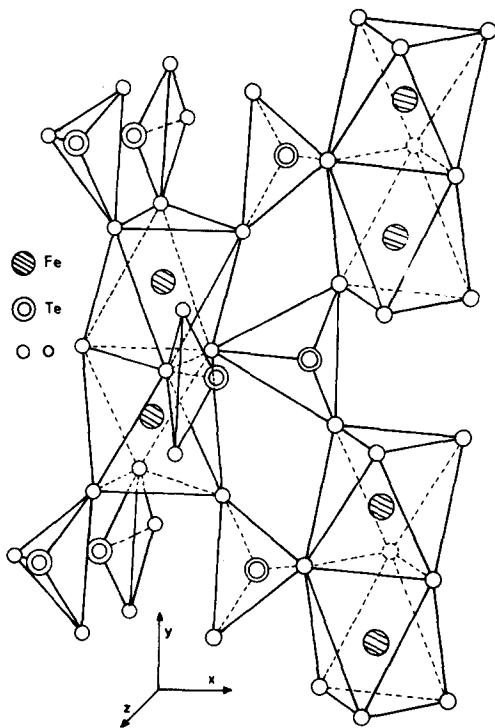


FIG. 1. Empilement des groupements Fe_2O_9 et TeO_3 parallèlement à l'axe y dans la structure de $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$.

I. Partie expérimentale

Les conditions opératoires choisies pour préparer les diverses phases du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ ont été précisées par ailleurs (2, 5). Il faut toutefois signaler qu'il est très délicat d'obtenir ces phases pures, surtout en quantité importante (quelques grammes). Cette difficulté se traduit en particulier dans l'étude par spectroscopie Mössbauer par l'apparition de raies parasites faibles qui permettent

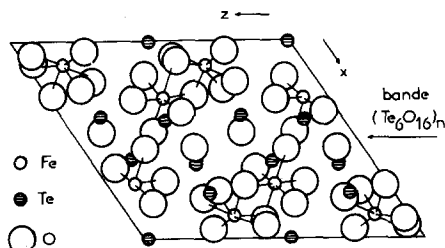


FIG. 2. Projection de la structure de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ sur le plan $(x, 0, z)$.

d'évaluer la pureté de la phase étudiée et la nature de ces impuretés.

Les spectres Mössbauer ont été obtenus au moyen d'un dispositif classique décrit dans des articles précédents (6, 7). L'échantillon sous forme de poudre noyée dans une résine de conductivité thermique élevée à basse température contenait 10 mg de fer/cm², concentration pour laquelle les effets d'élargissement des raies sont habituellement négligeables. Les paramètres Mössbauer ont été affinés par la méthode des moindres carrés en supposant les profils de raies lorentziens. L'utilisation de contraintes en amplitude et largeur, de raie à raie dans un même site a été nécessaire pour obtenir une bonne coïncidence entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés.

Les spectres de diffraction neutronique sur poudre ont été réalisés avec le goniomètre DN3 du réacteur Siloé du CENG en utilisant une longueur d'onde incidente de 2,409 Å.

II. La phase $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$

(a) Mesures magnétiques

L'étude de la susceptibilité réciproque en fonction de la température jusqu'à 4,2 K (Fig. 3) met en évidence, pour $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ un ordre antiferromagnétique pour une température voisine de 40 K. La température de Curie paramagnétique est de -80 K et la constante de Curie est de 4,37.

(b) Etude par résonance Mössbauer

A 295 K, le spectre Mössbauer de $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ (Fig. 4) est constitué d'un doublet quadrupolaire paramagnétique du fer trivalent à spin fort. Le déplacement chimique par rapport à α -fer, $\delta = 0.39$ mm · sec⁻¹ est comparable à ceux habituellement observés pour les composés

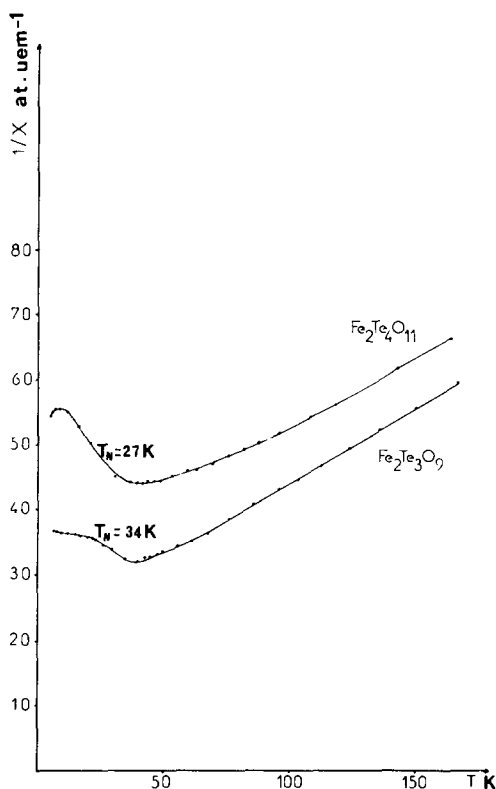


FIG. 3. Variation en fonction de la température de l'inverse de la susceptibilité magnétique de $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ et de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

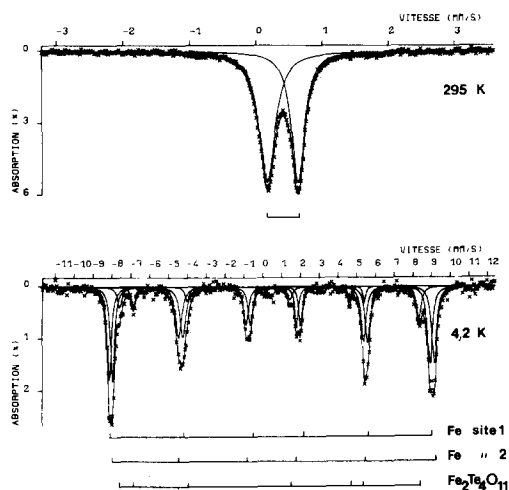


FIG. 4. Spectres Mössbauer dans les zones paramagnétique (295 K) et antiferromagnétique (4,2 K) et courbes ajustées à l'ordinateur (en traits pleins) pour $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$.

oxygénés dans lesquels Fe^{3+} possède un environnement octaédrique.

Au dessous de 34 ± 1 K, les spectres confirment l'existence d'un ordre antiferromagnétique. La température de Néel déterminée par résonance Mössbauer est légèrement inférieure à celle du maximum de susceptibilité (40 K).

A 4,2 K, le spectre indique la présence simultanée de plusieurs structures magnétiques hyperfines (Fig. 4). La déconvolution du spectre a permis d'attribuer les raies de plus faible intensité à la phase $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, également ordonnée à cette température (trois des quatre raies internes de cette phase qui se superposent à celles de $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ n'ont pu être résolues par le calcul). Le spectre restant, attribué à $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$, a pu être calculé dans l'hypothèse de deux sextuplets notés respectivement (1) et (2) (Tableau II). La mesure des intensités des raies relatives à chacune des phases permet de déterminer leurs pourcentages respectifs en supposant les facteurs f identiques pour les deux phases. Dans cette hypothèse le produit étudié contient

environ 16% de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$; les aires des pics correspondant aux deux sextuplets de $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ sont égales. Une faible absorption, de l'ordre de 2% du fer total, à $\approx 0,4 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ est due certainement à une impureté qui n'a pu être identifiée.

Un calcul a été également effectué avec un seul sextuplet pour $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$. Cette possibilité ne nous a pas paru réaliste étant donné les différences importantes entre les amplitudes et les largeurs des raies 1 et 6 d'une part ($a_1 = 2,9\%$, $a_6 = 2,3\%$; $\Gamma_1 = 0,42 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$, $\Gamma_6 = 0,57 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$) et des raies 2 et 5 d'autre part ($a_2 = 1,8\%$, $a_5 = 2,1\%$; $\Gamma_2 = 0,56 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$, $\Gamma_5 = 0,42 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$); les raies centrales sont également trop larges ($\Gamma_3 = 0,43 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$ et $\Gamma_4 = 0,48 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$). Cette dissymétrie du spectre n'étant pas due à un phénomène de saturation résultant d'une trop forte concentration de fer dans l'échantillon ne peut s'expliquer alors que par la superposition de deux sextuplets. Par ailleurs, la coïncidence entre le spectre calculé et le spectre expérimental est moins bonne dans le cas du calcul à un sextuplet ($\chi^2 = 5$) que

TABLEAU II
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$

T (K)	δ^a (mm · sec ⁻¹)	Δ^b (mm · sec ⁻¹)	Γ^c (mm · sec ⁻¹)	H^d (T)	ϵ^e (mm · sec ⁻¹)
295	$0,39 \pm 0,01$	$0,46 \pm 0,001$	$0,24 \pm 0,02$		
4,2	sextuplet	$0,54 \pm 0,02$	$0,24 - 0,30$	$52,5 \pm 0,5$	$-0,14$
	sextuplet 2	$0,53 \pm 0,02$	$0,24 - 0,30$	$52,6 \pm 0,5$	$+0,06$

^a δ : déplacement chimique relatif au fer α à 293 K.

^b Δ : éclatement quadrupolaire.

^c Γ : largeur de raie à mi-hauteur. A 4,2 K la plus petite valeur correspond à la largeur approximative des raies internes du sextuplet et la plus grande à celle des raies externes.

^d H : champ hyperfin.

^e ϵ : les 6 raies d'un même sextuplet étant situées aux vitesses v_1, v_2, v_3, v_4, v_5 et v_6 , ϵ est défini par $4\epsilon = (v_6 - v_5) - (v_2 - v_1)$. Au premier ordre, cette quantité est égale à: $\frac{1}{2} e QV_z (3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\psi)$ expression dans laquelle e est la charge de l'électron, Q le moment quadrupolaire, V_z la composante principale du tenseur de gradient de champ électrique, η le paramètre d'asymétrie du tenseur, θ et ψ les angles polaires de la direction du champ magnétique dans le système d'axes propres du tenseur.

dans le cas du calcul à deux sextuplets ($\chi^2 = 2$). Ceci provient essentiellement du fait que les raies expérimentales ne sont pas des lorentziennes.

La structure cristalline de $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ déterminée à température ambiante, ne contenait qu'un seul site pour les ions ferriques (3) et à 4,2 K le diagramme de diffraction X sur poudre inchangé ne laisse apparaître qu'une légère contraction de la maille cristalline. La présence de deux sextuplets à 4,2 K est donc a priori surprenante.

Les valeurs du déplacement chimique et du champ hyperfin sont pratiquement identiques et ne diffèrent que par les valeurs de ϵ (tableau II). Les seules variables possibles dans l'expression au premier ordre de ϵ (tableau II) sont donc les angles polaires θ et ψ de la direction du champ magnétique hyperfin dans le système d'axes propres du tenseur du champ électrique, ces derniers devant être orientés différemment par rapport à la direction des spins.

Dans la mesure où la structure cristalline déterminée à température ambiante est conservée à 4,2 K, il est alors raisonnable de penser que ni la direction des spins, ni celle de l'axe principal du tenseur de gradient de champ électrique ne coïncident avec l'axe b . La détermination de la structure magnétique qui doit être entreprise prochainement devrait permettre certainement de lever toute ambiguïté.

III. La Phase $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

(a) Mesures magnétiques

La variation de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température pour $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ est représentée à la Fig. 3. La température de Néel pour $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ est du même ordre que celle de $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$, la tem-

pérature de Curie paramagnétique est de 120 K et la constante de Curie est de 4,29.

(b) Etude par résonance Mössbauer

Le spectre Mössbauer de la phase $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ à 295 K est représenté à la Fig. 5. Etant donné l'étroitesse des raies il peut être calculé avec un doublet quadrupolaire. Les paramètres de ce spectre ont cependant été calculés sur la base de deux doublets quadrupolaires correspondant aux deux sites cristallographiques du fer mis en évidence par détermination structurale et confirmé par les deux sextuplets apparaissant à 4,2 K. La coïncidence entre spectre expérimental et spectre calculé est aussi bonne quel que soit le calcul ($\chi^2 = 1,6$ dans les deux cas). Les paramètres observés caractérisent le fer trivalent à spin fort (Tableau III). Le déplacement chimique relatif à Fe(2), $\delta = 0,39 \text{ mm} \cdot \text{sec}^{-1}$, est identique à celui trouvé pour $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$. Dans les deux cas, les ions Fe^{3+} occupent des sites octaédriques avec des distances moyennes Fe-O très voisines (2,06 Å pour $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ et 2,03 Å pour Fe(2) dans $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$). Pour

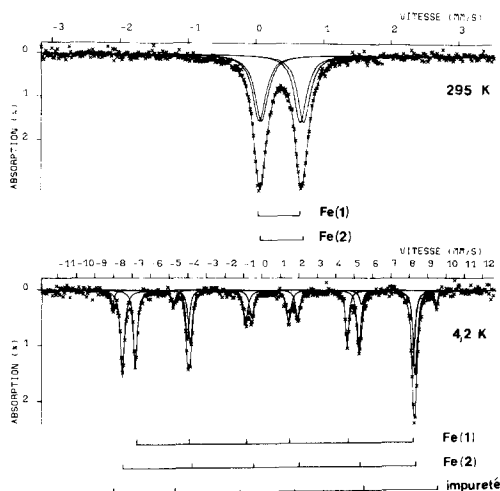


FIG. 5. Spectres Mössbauer dans les zones paramagnétique (295 K) et antiferromagnétique (4,2 K) et courbes ajustées à l'ordinateur (en traits pleins) pour $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

TABLEAU III
PARAMÈTRES MÖSSBAUER DE $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

T (K)	δ (mm · sec ⁻¹)	Δ (mm · sec ⁻¹)	Γ (mm · sec ⁻¹)	H (T)	ϵ (mm · sec ⁻¹)
295	Fe(1)	0,35 ± 0,01	0,60 ± 0,01	0,23 ± 0,02	
	Fe(2)	0,39 ± 0,01	0,62 ± 0,01	0,23 ± 0,02	
4,2	Fe(1)	0,49 ± 0,02		0,24-0,30	46,2 ± 0,5
	Fe(2)	0,55 ± 0,02		0,25-0,28	49,0 ± 0,5

Fe(1) le déplacement chimique, $\delta = 0,35$ mm · sec⁻¹, plus faible que pour Fe(2), correspond à la diminution de la coordination qui est intermédiaire entre 5 et 6. Les éclatements quadrupolaires sont très voisins pour les deux sites.

V. Kozhukharov *et al.* avaient mesuré pour $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ un déplacement chimique relatif à $\alpha - \text{Fe}$, $\delta = 0,40$ mm · sec⁻¹ et un éclatement quadrupolaire $\delta = 0,53$ mm · sec⁻¹ (8). Ils avaient résonné sur un seul doublet quadrupolaire avec des largeurs de raies égales à 0,34 mm · sec⁻¹.

L'apparition des interactions magnétiques hyperfines se produit à 27 ± 1 K, température inférieure à celle du mini-

um de l'inverse de la susceptibilité (≈ 40 K), l'écart étant plus grand que pour $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$. Ces écarts doivent traduire des effets de basse dimensionnalité qui sont plus importants pour $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$, en accord avec les différences dans les struc-

TABLEAU IV
INTENSITÉS NUCLÉAIRES CALCULÉES
ET OBSERVÉES À 100 K POUR $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

hkl	I_{calc}	I_{obs}
1 0 0	334	344
1 0 $\bar{2}$	90	—
0 1 1	73	—
1 1 $\bar{1}$	1007	1012
0 0 2		
1 1 0	1456	1432
2 0 $\bar{2}$		
1 1 $\bar{2}$	503	460
2 0 0		
1 1 1	53	—
0 1 2	2502	2504
2 1 $\bar{1}$		
2 1 $\bar{2}$	50	—
1 0 2	513	991
2 1 0	49	—
3 0 $\bar{2}$	15	—
1 1 $\bar{3}$	180	233
1 1 2	1152	859
2 0 4		
0 2 0	696	877
1 0 4	799	728
2 1 1		
0 2 1	435	685
1 2 $\bar{1}$		
3 1 $\bar{3}$	329	457
1 2 0		
3 0 0		

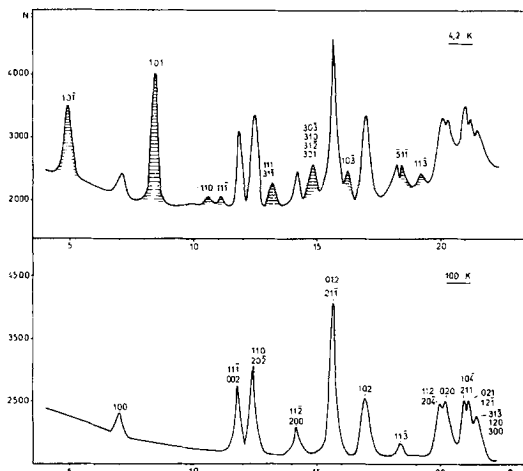


FIG. 6. Diffractogrammes neutroniques à 100 et 4,2 K pour $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ ($\lambda = 2,409$ Å, raies purement magnétiques hachurées).

tures cristallines, où le degré de condensation des groupements fer-oxygène diminue quand la teneur en TeO_2 augmente. A 4,2 K le spectre Mössbauer est constitué de trois sextuplets (Fig. 5). Le premier d'intensité voisine de 8% est relatif à une impureté présente dans le produit étudié (les deux raies internes de ce sextuplet qui se superposent à celles de la phase $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ n'ont pû être résolues par le calcul). Cette impureté est peut être Fe_2TeO_5 , la 3ème phase signalée dans le système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ (5). Les deux autres sextuplets caractérisent les deux sites cristallographiques de la phase $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

La valeur du champ hyperfin correspondant à Fe(1) est inférieure de 3 T environ à celle relative à Fe(2). Cette diminution, de même que celle du déplacement chimique, est attribuable à la réduction de coordinence pour le site Fe(1).

(c) Etude de la structure magnétique de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ à 4,2 K

Les diffractogrammes obtenus pour des

températures de 100 et 4,2 K sont représentés sur la Fig. 6.

Les intensités nucléaires calculées et observées à 100 K pour $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ sont reportées au Tableau IV. L'indice résiduel $R = \sum |I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}| / \sum I_{\text{calc}}$ est égal à 0,16 et traduit sans doute l'imprécision des coordonnées des atomes d'oxygène déterminées par diffraction X.

Sur le diagramme à 4,2 K l'apparition de raies purement magnétiques confirme l'établissement d'un ordre antiferromagnétique, *a-f*. Ces nouvelles raies s'indexent dans une maille double de la maille cristallographique avec comme paramètres $a = 23,59(2)$ Å, $b = 6,95(1)$ Å, $c = 14,05(1)$ Å et $\beta = 123,5(1)^\circ$, le vecteur de propagation de la structure *a-f* étant $\mathbf{k} = (\frac{1}{2} 0 0)$.

Le Tableau V rappelle les coordonnées atomiques de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ déterminées par F. Pertlik (2). La méthode macroscopique (9, 10) utilisant la théorie des groupes permet de dénombrer les configurations possibles de spins. En numérotant les cations Fe^{3+} décrits dans le groupe $P 2_1/c$ nous pouvons écrire:

$$\begin{array}{l} \text{Fe(1): } x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z \\ \quad \quad \quad 1 \quad \quad \quad 2 \quad \quad \quad 3 \quad \quad \quad 4 \\ \text{Fe(2): } x', y', z'; \bar{x}', \bar{y}', \bar{z}'; \bar{x}', \frac{1}{2} + y', \frac{1}{2} - z'; x', \frac{1}{2} - y', \frac{1}{2} + z' \\ \quad \quad \quad 1' \quad \quad \quad 2' \quad \quad \quad 3' \quad \quad \quad 4' \end{array}$$

Les modes magnétiques et les conditions d'existence des raies magnétiques correspondantes pour Fe(1) sont:

$$\begin{array}{ll} F = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 & h0l \quad l = 2n \\ A = S_1 - S_2 - S_3 + S_4 & h0l \quad l = 2n \\ G = S_1 - S_2 + S_3 - S_4 & h0l \quad l = 2n + 1 \\ C = S_1 + S_2 - S_3 - S_4 & h0l \quad l = 2n + 1 \end{array}$$

De même pour Fe(2) nous avons: F' , A' , G' et C' .

En classant les composantes des vecteurs de base selon les représentation irréductibles Γ_j auxquelles elles appartiennent on obtient le Tableau VI. Les structures magnétiques appartenant aux diverses représentations sont distinctes mais répondent toutes au groupe magnétique $P_{2a}2_1/c$. Les conditions d'existence des raies magnétiques observées $h0l$, $l = 2n + 1$ impliquent que les modes F et A sont absents. Ceci entraîne 4 possibilités pour la structure *a-f*: $G + G'$, $G - G'$,

TABLEAU V
COORDONNÉES RÉDUITES POUR $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (1)
(ÉCARTS-TYPE ENTRE PARENTHÈSES)

Atome	Position	x/a	y/b	z/c
Fe(1)	4e	0,8813(5)	0,2499(8)	0,1245(5)
Fe(2)	4e	0,7142(5)	0,5475(7)	0,9010(4)
Te(1)	4e	0,6248(2)	0,2944(3)	0,6340(2)
Te(2)	4e	0,2290(2)	0,2031(3)	0,3366(2)
Te(3)	4e	0,6042(2)	0,0976(3)	0,8562(2)
Te(4)	4e	0,9980(2)	0,2570(3)	0,4763(2)
O(1)	4e	0,906(2)	0,424(4)	0,031(2)
O(2)	4e	0,930(2)	0,052(3)	0,031(2)
O(3)	4e	0,755(3)	0,056(4)	0,124(2)
O(4)	4e	0,799(2)	0,412(4)	0,179(2)
O(5)	4e	0,052(2)	0,245(3)	0,272(2)
O(6)	4e	0,641(2)	0,178(3)	0,433(2)
O(7)	4e	0,709(2)	0,182(4)	0,293(2)
O(8)	4e	0,459(4)	0,315(5)	0,216(3)
O(9)	4e	0,180(2)	0,280(3)	0,117(2)
O(10)	4e	0,272(2)	0,220(3)	0,484(2)
O(11)	4e	0,464(2)	0,451(3)	0,400(2)

$C + C'$ et $C - C'$. De plus les raies $h0l$ étant intenses on peut supposer que les moments magnétiques sont dirigés selon l'axe b .

Le Tableau VII rassemble les intensités magnétiques observées et calculées pour les 4 possibilités envisageables. L'examen de ces valeurs permet de constater que la structure magnétique est vraisemblablement de type $G - G'$ avec un indice résiduel $R = 0,16$. Bien que le facteur

TABLEAU VII
INTENSITÉS MAGNÉTIQUES OBSERVÉES À 4,2 K,
CORRIGÉES DU FACTEUR DE LORENTZ ET
NORMALISÉES ET INTENSITÉS CALCULÉES POUR LES
MODES $G \pm G'$, $C \pm C'$, LES MOMENTS ÉTANTS
ORIENTÉS SELON L'AXE b ($\lambda = 2,409 \text{ \AA}$)

hkl	I_{obs}	I_{calc}			
		$G + G'$	$G - G'$	$C + C'$	$C - C'$
10 $\bar{1}$	10	42,2	12,3	55,7	9,3
10 $\bar{1}$	45	10	54,2	26,1	20,9
30 $\bar{1}$	—	91,5	0,1	17,8	0,6
110	4,1	3,2	3,2	2,1	2,1
11 $\bar{1}$	2,6	0,1	4,8	7,1	10,1
111	18,7	17,6	22,6	19,8	30,5
31 $\bar{1}$					
11 $\bar{2}$	—	2,5	2,5	19,5	19,5
310	53	31,3	57,8	20,7	16,4
31 $\bar{2}$					
301					
30 $\bar{3}$					
50 $\bar{1}$	45	0,8	29,2	59,8	0,4
10 $\bar{3}$	35	3,7	33,1	2,6	47,6
50 $\bar{3}$	37,5	3,1	40	38,5	3,2
112	17,4	17,8	17,8	7,4	7,4
311	20	79,4	27,7	37	27,5
31 $\bar{3}$					
51 $\bar{2}$					
51 $\bar{1}$	34,8	12,1	33,8	12,5	2,1
11 $\bar{3}$	21	32,4	15,5	11,8	0,8

d'accord reste élevé, du fait du manque de résolution des spectres enregistrés, l'arrangement global des spins Fe^{3+} dans la structure magnétique est défini sans ambiguïté. On peut alors calculer, en ten-

TABLEAU VI
REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES, MODES ASSOCIÉS
ET GROUPE DE SHUBNIKOV. GROUPE $P2_1/c$,
 $k = (\frac{1}{2} 0 0)$

Γ_j	e	$\bar{1}$	2_1y	c	$4e$	Groupe de Shubnikov
Γ_1	1	1	1	1	Cx_FyCz	$P_{2a}2_1/c$
Γ_2	1	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	Fx_CyFz	$P_{2a}2_1/c$
Γ_3	1	$\bar{1}$	1	$\bar{1}$	Ax_GyAz	$P_{2a}2_1/c$
Γ_4	1	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	$GxAyGz$	$P_{2a}2_1/c$

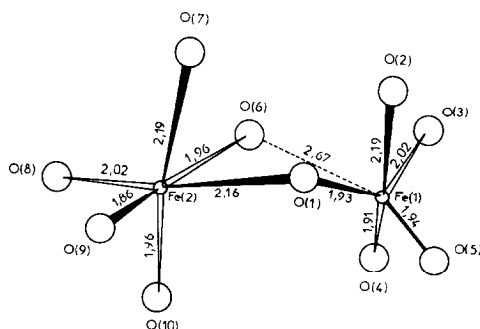


FIG. 7. Groupement Fe_2O_{10} mis en évidence dans la structure de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

TABLEAU VIII
DISTANCES ET ANGLES DE LIAISONS DANS LES
GROUPEMENTS Fe_2O_{10}

Fe(1)-O(4)	1,91(5) Å	Fe(2)-O(9)	1,86(4) Å
Fe(1)-O(1)	1,93(4)	Fe(2)-O(10)	1,96(2)
Fe(1)-O(5)	1,94(5)	Fe(2)-O(6)	1,96(2)
Fe(1)-O(3)	2,02(5)	Fe(2)-O(8)	2,02(3)
Fe(1)-O(2)	2,19(5)	Fe(2)-O(1)	2,16(2)
Fe(1)-O(6)	2,67(5)	Fe(2)-O(7)	2,19(2)
Fe(1)-O(1)-Fe(2)	110(1)°	Fe(1)-O(6)-Fe(2)	91(1)°
Fe(1)-Fe(2)	3,35(5) Å	Fe(2)-Fe(1)	3,35(4) Å
Fe(1)-Fe(1)	4,64(5)	Fe(2)-Fe(2)	>5 Å
Fe(1)-Fe(1)	4,64(5)		

ant compte du facteur d'échelle obtenu à partir des raies purement nucléaires, une valeur observée approchée du spin de Fe^{3+} : $S = 2,35$.

Comme nous l'avons déjà précisé, la structure de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ (2), représentée en projection selon l'axe b sur la Fig. 2, comporte un arrangement tridimensionnel constitué de groupements Fe_2O_{10} reliés par des motifs Te_2O_6 et des bandes infinies $(\text{Te}_6\text{O}_{16})_n$.

Les motifs Fe_2O_{10} qui nous intéressent ici sont reproduits à la Fig. 7. L'un des atomes de fer, noté Fe(2), possède un en-

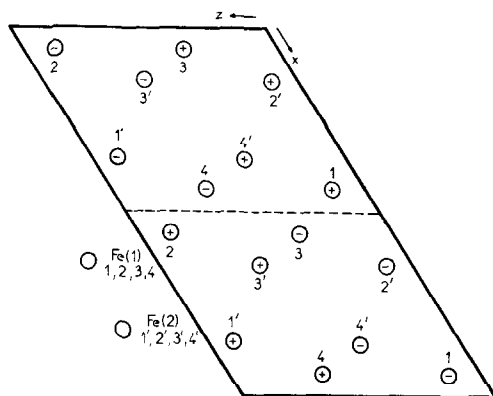


FIG. 8. Mise en évidence de l'arrangement des spins des ions Fe^{3+} dans la structure magnétique (mode $G - G'$) de $\text{Fe}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$. Les signes + et - représentent les sens des spins dirigés parallèlement à l'axe y .

vironnement octaédrique déformé où les longueurs de liaison Fe-O sont de 2,03 Å en moyenne. L'environnement de l'atome Fe(1) est intermédiaire entre les coordinences 5 et 6, la sixième liaison de l'octaèdre Fe(1)-O(6) mesurant 2,67 Å. Ces deux motifs octaédriques et pseudo-octaédriques mettent une arête en commun (Fig. 7). Le Tableau VIII rassemble les angles et distances relatifs à ces motifs.

La structure magnétique de type $G - G'$ implique que dans un groupement Fe_2O_{10} les deux moments magnétiques soient anti-parallèles (Fig. 8). A l'intérieur de ce groupement interviennent probablement un couplage direct Fe-Fe antiferromagnétique et une interaction de superéchange Fe(1)-O(1)-Fe(2) également antiferromagnétique, l'angle Fe(1)-O(1)-Fe(2) s'écartant fortement de 90°. L'interaction de superéchange Fe(1)-O(6)-Fe(2) du type superéchange à angle droit (91°) doit être beaucoup plus faible compte tenu de la distance Fe(1)-O(6) de 2,67 Å.

Par ailleurs l'existence d'une structure magnétique tridimensionnelle met en évidence la valeur non négligeable des interactions d'échange à grande distance entre atomes de fer par l'intermédiaire des groupements Te_2O_6 et $(\text{Te}_6\text{O}_{16})_n$.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier Jacques Darriet pour les mesures de susceptibilité magnétiques et René Astier pour la synthèse des échantillons de départ.

Références

1. R. ASTIER, E. PHILIPPOT, J. MORET, ET M. MAURIN, *C. R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **280**, 1141-1143 (1975).

2. F. PERTLIK, *Tschermaks Min. Petr. Mitt.* **18**, 39–55 (1972).
3. R. ASTIER, E. PHILIPPOT, J. MORET, ET M. MAURIN, *Rev. Chim. Miner.* **13**, 359–372 (1976).
4. J. C. JUMAS, M. WINTENBERGER, ET E. PHILIPPOT, *Mater. Res. Bull.* **12**, 1063–1070 (1977).
5. R. ASTIER, Thèse de Doctorat de Spécialité, Montpellier (1975).
6. F. MENIL, M. PEZAT, ET B. TANGUY, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **281**, 849 (1975).
7. J. M. DANCE, R. SABATIER, F. MENIL, M. WINTENBERGER, J. C. COUSSEINS, G. LE FLEM, ET A. TRESSAUD, *Solid State Commun.* **19**, 1059 (1976).
8. V. KOZHUKHAROV, S. NIKOLOV, M. MARINOV, ET T. TROEV, *Mater. Res. Bull.* **14**, 735 (1979).
9. E. F. BERTAUT, in "Magnetism: Treatise on Modern Theory and Materials" (G. T. Rado and H. Suhl, Eds.), Vol. III, p. 150, Academic Press, New York (1963).
10. E. F. BERTAUT, *Acta Crystallogr. A* **24**, 217 (1968).