

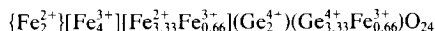
Structure et propriétés d'un germanate de fer de valence mixte $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$. Etude succincte de $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x \leq 0,5$)

ALI MODARESSI, RENÉ GERARDIN, BERNARD MALAMAN, ET CHARLES GLEITZER

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, Associé au CNRS No. 158, Service de Chimie Minérale, Université de NANCY I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex, France

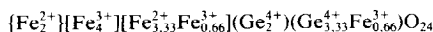
Received September 15, 1983; in revised form December 15, 1983

Ce composé, récemment mis en évidence par Takayama *et al.* (*J. Solid State Chem.* **38**, 82 (1981)) a été préparé par recuit sous vide de mélanges convenables de GeO_2 , Fe, Fe_2O_3 , ou FeGeO_3 , et cristallisé en présence d'une trace de FeCl_2 . L'analyse chimique et la détermination du rapport Fe/Ge à la microsonde sont compatibles avec la formule ci-dessus. Les relations de phases autour de $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$ dans le système Fe–Ge–O confirment le diagramme proposé par Takayama *et al.* La maille est quadratique $I42d$, avec $a = 6,854(2)$, $c = 18,747(5)$ Å. La structure est déterminée par une méthode d'essai-erreur et affinée jusqu'à $R = 0,049$ ($R_w = 0,0505$). La distribution des ions Fe^{2+} , Fe^{3+} , et Ge^{4+} sur les sites tétraédriques, octaédriques, et dodécaédriques, compte tenu des données structurales, de la densité et de l'analyse chimique, est la suivante:



de préférence à 2 autres possibilités impliquant soit un léger excès de fer par rapport au germanium, soit des défauts de Schottky. Les mesures magnétiques montrent que ce composé est paramagnétique au-dessus de 100 K, avec $C_{\text{molaire}} = 36,4$, et $\theta_p = -70$ K. L'examen des interactions magnétiques est compatible avec ce résultat. Les transferts de charge électronique sont sévèrement limités par le manque de recouvrement des fonctions d'ondes relatives aux ions des sites de fer de valence mixte, cependant que le transfert entre sites différents est également rendu difficile par leurs importantes différences d'énergie. L'étude de la solution solide $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, pour $x = 0,05, 0,10, 0,125, 0,25, 0,375$, et 0,5, montre que la température de Curie décroît régulièrement quand x augmente et se situe près de la variation attendue pour une substitution du germanium en site tétraédrique principalement. L'augmentation du moment magnétique traduit la même tendance.

The compound $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$, recently reported by Takayama *et al.* (*J. Solid State Chem.* **38**, 82 (1981)) has been prepared by annealing under vacuum appropriate mixtures of GeO_2 , Fe_2O_3 , Fe and recrystallized in the presence of a trace of FeCl_2 . The chemical analysis and determination of the Fe/Ge ratio by electron microprobe analysis are compatible with the given formula. The phase relations near to $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$ in the Fe–Ge–O system are in agreement with the diagram given by Takayama *et al.* The cell is tetragonal $I42d$, with $a = 6.854(2)$ and $c = 18.747(5)$ Å. The structure was determined by a trial and error method and refined to $R = 0.049$ ($R_w = 0.0505$). The distribution of the Fe^{2+} , Fe^{3+} , and Ge^{4+} ions over the tetrahedral, octahedral, and dodecahedral sites, taking into account the density and the structural and analytical data is



which was preferred over two other possibilities requiring either a slight iron excess or Schottky defects. According to the magnetic measurements, this compound is paramagnetic above 100 K with

$C_{\text{mol}} = 36.4$ and $\theta_p = -70$ K. The discussion of the magnetic interactions is compatible with this result. The electronic charge transfers are severely limited by the lack of overlap of the wave functions related to the mixed valence iron ions. The transfer between nonequivalent sites is also difficult. The study of the solid solution $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ for $x = 0.05, 0.10, 0.125, 0.25, 0.375,$ and 0.5 shows that the Curie temperature decreases regularly as x increases and follows closely the expected variation for the substitution of germanium mainly in the tetrahedral sites. The increase of the magnetic moment is also in agreement with such a trend.

Introduction

La première étude du système GeO_2 – FeO – Fe_2O_3 est récente: en 1981, Takayama *et al.* l'ont entreprise à 1000°C par la technique céramique en tubes scellés sous vide (1). Ils ont mis en évidence 4 composés définis: $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$, $\text{Fe}_9\text{Ge}_5\text{O}_{22}$, $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$, et $\text{Fe}_{10}\text{Ge}_9\text{O}_{29}$, en dehors de FeGeO_3 et Fe_2GeO_4 déjà connus, ce dernier donnant, comme on sait, une solution solide complète avec Fe_3O_4 . Ils ne mentionnent pas cependant les germanates de fer trivalent: $\text{Fe}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ et $\text{Fe}_4\text{Ge}_7\text{O}_{20}$, signalés par Menkovski *et al.* (2) et Fe_2GeO_5 mis en évidence par Perez y Jorba et Collongues (3).

Parmi les 4 composés qu'ils décrivent, $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$ a fait l'objet d'une détermination structurale: considéré, dans un premier temps, comme ayant la composition stoechiométrique $\text{Fe}_3\text{Ge}_2\text{O}_8$, il était regardé comme ayant des groupements Ge_2O_7 du type Si_2O_7 (4). Mais ultérieurement, Takayama *et al.* puis Kato *et al.* ont établi qu'il y a substitution partielle du germanium par le fer, selon $2 \text{Ge}^{4+} = 1,8 \text{Ge}^{4+} + 0,2 \text{Fe}^{3+}$, compensée par une modification du rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans les sites octaédriques occupés par le fer (1, 7). L'intérêt de ce résultat est de souligner la compatibilité de Fe^{3+} et Ge^{4+} dans un même site tétraédrique.

De la même manière, Takayama et Kimizuka ont montré ultérieurement (5) qu'à côté de FeGeO_3 , de structure clinopyroxène, existe une phase $\text{Fe}_{1,07}\text{Ge}_{0,93}\text{O}_3$, de type orthopyroxène, dans laquelle la substitution $\text{Fe}^{2+} + \text{Ge}^{4+} = 2 \text{Fe}^{3+}$ entraîne cette légère modification structurale.

Dans le cadre d'une étude des oxydes ternaires de fer de valence mixte, nous avons mis en évidence, dans le système Fe – P – O , plusieurs composés de valence mixte (6). Il a donc paru intéressant de déterminer la structure et les propriétés de $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$, qui comporte autant de Fe^{2+} que de Fe^{3+} , compte tenu aussi du fait que les échanges possibles entre Fe et Ge sur les différents sites rendent a priori la situation dans les germanates plus complexe que dans les phosphates.

D'autre part, Kato *et al.* (8) ont déterminé la structure détaillée de $\text{Fe}_{15}\text{Ge}_8\text{O}_{36}$, précédemment formulé $\text{Fe}_9\text{Ge}_5\text{O}_{22}$ par Takayama *et al.* (1). Dans la maille triclinique, il n'y a cette fois pas de site mixte Fe – Ge : le germanium occupe 4 sites tétraédriques, tandis que le fer se répartit sur 8 sites différents octaédriques ou tétraédriques, avec un seul site mixte Fe^{2+} – Fe^{3+} (sur la base des distances Fe – O) qui est tétraédrique.

Par ailleurs, ce système Fe – Ge – O présente une solution solide spinelle complète entre Fe_3O_4 et GeFe_2O_4 pour laquelle Durif-Varambon *et al.* ont signalé une particularité: on s'attend, quand on substitue progressivement le fer par le germanium, dans Fe_3O_4 , à une augmentation régulière de l'aimantation, compte-tenu de la préférence tétraédrique de Ge^{4+} , du moins pour de faibles taux de substitution car GeFe_2O_4 est antiferromagnétique avec un point de Néel de l'ordre de 10 K. Or ces auteurs observent que le moment magnétique résultant diminue d'abord, pour des taux de substitution en germanium de l'ordre de 12,5% ($x = 0,125$ dans $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$), avant d'augmen-

ter, et ils en déduisent logiquement que Ge se localise d'abord en site octaédrique avant de peupler les sites tétraédriques (9). Un tel comportement semble curieux, bien que Ge^{4+} puisse parfaitement se situer, au moins partiellement, en site octaédrique car si dans GeFe_2O_4 il est en site tétraédrique, la compétition entre Ge^{4+} et Fe^{3+} est plus ouverte ici. Nous avons donc pensé intéressant de faire une nouvelle série de mesures pour les faibles valeurs de x dans $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Préparation de $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$

Ce composé a été préparé selon deux méthodes.

1. Le mélange stoechiométrique $\text{GeO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$, en proportions correctes, est soigneusement homogénéisé par broyage (GeO_2 est préalablement calciné 5 hr à 1000°C), puis aggloméré et introduit dans un conteneur en or placé dans une ampoule de silice scellée sous 10^{-6} Torr. Après un palier de 24 hr à 700°C , la température est augmentée progressivement jusqu'à atteindre 1000°C en 3 jours, ceci afin de minimiser les risques de perte de germanium par volatilisation du sous-oxyde. L'expérience montre également qu'il est préférable de contrôler la pression d'oxygène dans l'ampoule de silice par une petite quantité de Fe_3O_4 .

2. On peut également procéder à un traitement similaire à partir de mélanges $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{FeGeO}_3$, ce dernier étant lui-même préparé dans un premier temps à partir de $\text{GeO}_2 + \text{Fe} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Dans ce cas le palier à 700°C n'est plus nécessaire, le germanium étant déjà incorporé dans un germanate de fer où il est stabilisé.

En dehors du composé défini $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$, un certain nombre de compositions voisines ont été étudiées. Elles sont représentées par les points de la Fig. 1, et sont compatibles avec le diagramme de phases

établi par Takayama *et al.* (1), comme le montre la Fig. 1.

Caractérisation et Cristallisation

La poudre obtenue, noire et stable à l'air, se dissout aisément dans l'acide chlorhydrique concentré. Le dosage des valences du fer, par la méthode classique au bichromate, conduit à $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 1,025 \pm 0,025$. Le rapport Fe/Ge est contrôlé à la microsonde sur monocristal, en utilisant un cristal de FeGeO_3 (lui-même préparé par la même méthode que $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$) comme étalon; le résultat d'une série de 34 mesures ponctuelles conduit au rapport $\text{Fe}/\text{Ge} = 1,99 \pm 0,03$. La densité de la poudre, mesurée par picnométrie dans la décaline est de 5,07.

La préparation de monocristaux repose sur le principe d'un recuit de quelques jours à 1000°C dans une ampoule de silice scellée sous vide en présence d'une trace de FeCl_2 .

Détermination de la Structure

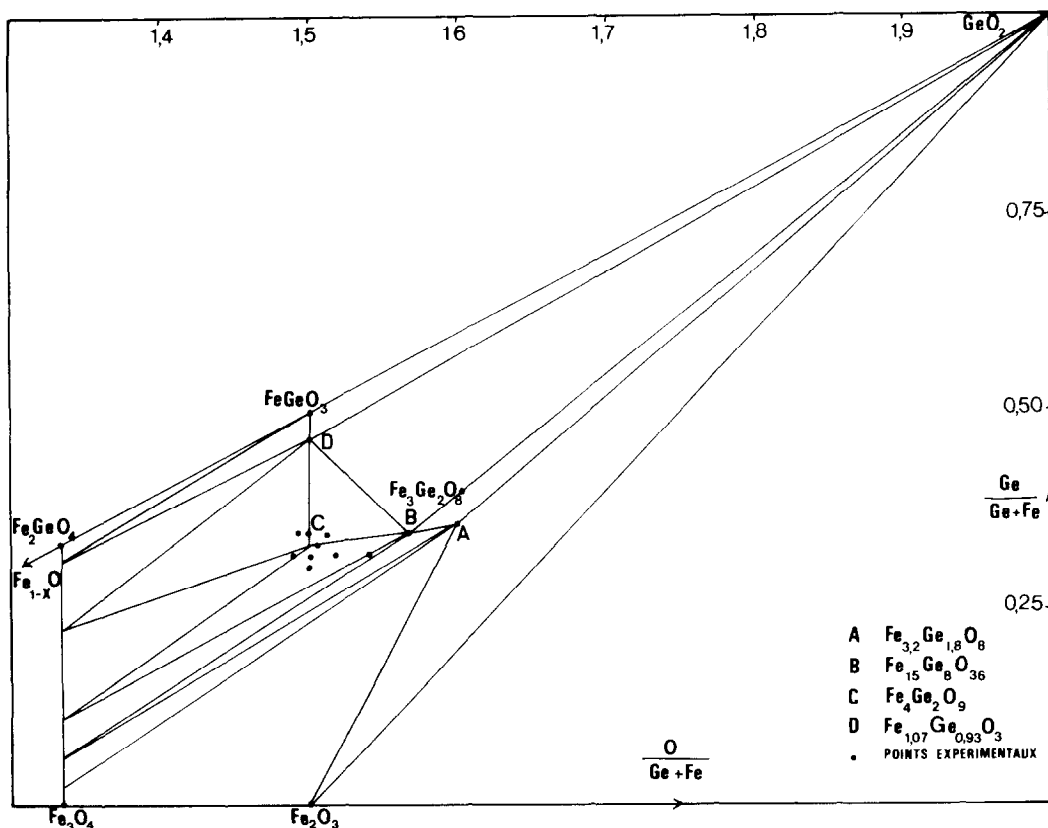
Groupe Spatial et Paramètres Cristallins

Les cristaux se présentent sous la forme de très petits polyèdres relativement isotropes. Ils sont noirs et brillants.

La détermination du groupe spatial a été réalisée à l'aide d'une chambre de Weissenberg avec la radiation K_α du cobalt. Les paramètres cristallins ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir de 25 réflexions mesurées en $\theta, -\theta$ au cours de l'enregistrement du cristal sur un diffractomètre NONIUS CAD 4 F. $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$ cristallise dans le système quadratique avec les caractéristiques suivantes:

$$a = b = 6,854(2) \text{ \AA} \quad c = 18,747(5) \text{ \AA} \\ V = 881 \text{ \AA}^3$$

D'après l'étude des strates du réseau réciproque, deux groupes spatiaux sont possibles: $I4_1md$ ou $I42d$ (conditions de présence


 FIG. 1. Diagramme Fe-Ge-O au voisinage de $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$.

des réflexions: $h + k + l = 2n$ pour hkl ;
 $2h + l = 4n$ pour hhl).

La Tableau I donne les valeurs des distances réticulaires observées et calculées.

Détermination de la Structure Cristalline

Les intensités diffractées d'un cristal orienté arbitrairement ont été collectées dans les conditions suivantes sur un diffractomètre automatique CAD-4D, équipé d'un monochromateur en graphite: balayage, $\theta - 1,33 \theta$; angle de "take-off," $2,85^\circ$; domaine de Bragg, $1^\circ < \theta < 40^\circ$. Les intensités ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et de la polarisation. Sur 615 réflexions enregistrées, 199 satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,33$ ont été retenues pour affiner la structure. La très petite taille du cristal ($\bar{r} \approx 10^{-2}$ mm) explique le

nombre très réduit de réflexions répondant au critère statistique et nous a permis par ailleurs de négliger l'absorption ($\mu r < 0,15$).

L'analyse, chimique et par microsonde électronique ainsi qu'une mesure de la densité, permettent de considérer, en première approximation, le contenu de maille élémentaire comme étant $\text{Fe}_{\sim 21}\text{Ge}_{\sim 10,5}\text{O}_{\sim 48}$.

La distribution $E(H)$ des facteurs de structure normalisés est bien noncentrosymétrique. Une première tentative de résolution de la structure a été faite en utilisant le programme MULTAN avec 120 réflexions standards $E(H) > 1,3$ et plus de 2400 relations de phases; le programme 16 sets de phases différentes conduisant à des modèles structuraux aux distances interatomiques raisonnables. Toutefois, et ce quelque

TABLEAU I
DISTANCES RÉTICULAIRES ET INTENSITÉS CALCULÉES ET OBSERVÉES DE $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$

$h k l$	d_{calc}	d_{mes}	I_{calc}	I_{mes}	$h k l$	d_{calc}	d_{mes}	I_{calc}	I_{mes}
1 0 1	6,4373	—	3	—	2 1 9	1,7228	1,72	50	} 170
0 0 4	4,6867	—	10	—	4 0 0	1,7135	1,71	155	
1 0 3	4,6178	—	2	—	3 2 5	1,6955	1,69	54	
1 1 2	4,3051	—	6	—	4 0 2	1,6856	—	13	—
2 0 0	3,4270	—	2	—	2 2 8	1,6845	1,68	209	210
1 0 5	3,2894	3,27	95	140	4 1 1	1,6558	—	6	—
2 0 2	3,2186	3,20	19	20	1 0 11	1,6539	—	6	—
2 1 1	3,0250	3,01	141	130	2 0 10	1,6447	—	8	—
2 0 4	2,7663	2,75	1000	1000	4 0 4	1,6093	—	38	—
2 1 3	2,7520	—	72	—	4 1 3	1,6065	—	9	—
1 1 6	2,6261	2,61	21	40	3 3 2	1,5920	—	13	—
1 0 7	2,4945	—	9	—	3 1 8	1,5912	1,58	14	30
2 2 0	2,4233	2,41	106	80	0 0 12	1,5622	—	7	—
2 1 5	2,3731	—	11	—	3 2 7	1,5502	1,54	47	40
0 0 8	2,3434	2,33	94	100	3 0 9	1,5393	1,53	22	40
2 0 6	2,3089	2,30	40	50	4 2 0	1,5326	—	16	—
3 0 1	2,2679	—	5	—	4 1 5	1,5197	1,51	31	30
3 1 0	2,1674	—	0	—	4 2 2	1,5125	—	9	—
2 2 4	2,1526	—	12	—	4 0 6	1,5024	—	8	—
3 0 3	2,1458	2,14	34	40	2 1 11	1,4895	1,48	17	10
3 1 2	2,1117	—	13	—	4 2 4	1,4567	1,45	149	120
2 1 7	2,0168	2,01	24	20					
1 0 9	1,9930	—	1	—					
3 1 4	1,9672	—	13	—					
3 0 5	1,9510	—	3	—					
2 0 8	1,9344	—	2	—					
3 2 1	1,8913	1,88	30	20					
3 2 3	1,8187	1,81	14	10					
3 1 6	1,7809	1,77	22	20					
1 1 10	1,7485	—	11	—					
3 0 7	1,7381	—	2	—					

soit le groupe spatial choisi, $I4_1md$ ou $\bar{I}42d$, aucun essai d'affinement par moindres carrés n'a permis d'abaisser le facteur résiduel à moins de $R = 0,60$.

Devant l'échec des méthodes directes et étant donné la complexité des sections de Patterson (31 atomes lourds dans la maille élémentaire), nous nous sommes tournés vers une méthode d'essais et d'erreurs basée sur les réflexions suivantes:

—Distances interatomiques (Fe–Ge) et (Fe–Fe) de l'ordre de 3 Å (ce qui permet de délimiter des zones interdites autour d'un ion placé dans la maille)

—La formule $\text{Fe}_{21}\text{Ge}_{10,5}\text{O}_{48}$ peut également s'écrire $\text{Fe}_{-0,15}^{3+}\text{Fe}_{10,5}^{2+}\text{O}_{48}$. Chaque type d'atome lourd doit donc occuper des sites d'ordre 4 (et) ou 8, dans la maille élémentaire.

Avec ces deux hypothèses, la solution a pu être trouvée dans le groupe spatial $\bar{I}42d$. Avec un facteur de diffusion moyen ($f_{\text{Fe}^{2+}} + f_{\text{Fe}^{3+}} + f_{\text{Ge}^{4+}}/3$) nous avons tout d'abord placé 16 atomes lourds sur les sites 4(a), 4(b), et 8(c) (avec $z = \frac{1}{4}$). Le facteur résiduel s'abaisse à $R = 0,46$. A ce stade, et ce malgré la médiocrité de notre affinement, des synthèses de Fourier permettent de com-

pléter ce modèle en situant les atomes lourds manquants en site $8d$ ($x \approx .33 R = 0,29$ puis $x \approx .75 R = 0,18$).

Des sections de densité électronique différence Δ permettent alors de déterminer les polyèdres de coordination (atomes d'oxygène) et de "préciser" la distribution atomique ($\text{Fe}^{2,5+}$ ou Ge^{4+}) sur les cinq positions indépendantes. Un affinement des coordonnées atomiques et du facteur d'agitation thermique général et isotrope conduit au facteur résiduel $R = 0,067$. La composition de l'oxyde à ce stade correspondant à $\text{Fe}_{20}\text{Ge}_{12}\text{O}_{48}$, alors que la formule déterminée par analyse chimique et microanalyse est $\text{Fe}_{\sim 21}\text{Ge}_{\sim 10,5}\text{O}_{\sim 48}$, l'hypothèse d'une substitution du germanium par le fer doit donc être retenue. De plus la distribution Fe^{2+} et Fe^{3+} reste à déterminer. Les sections Δ et les valeurs des coefficients m_j après affinement ne permettent pas de conclure quant à la distribution cationique (la différence entre les différents facteurs de diffusion est trop faible). Un problème semble de plus se poser au niveau de l'occupation du site $4b$ ($0, 0, \frac{1}{2}$), ce site présentant un léger déficit électronique qui se traduit par un facteur d'agitation thermique anormalement fort dans l'affinement final. Cependant, étant donné l'aspect particulier du polyèdre de coordination en oxygène de ce site, et le peu de réflexions enregistrées (taille du cristal), il n'est pas possible de conclure.

Population de la Maille

Sur les 5 sites cationiques révélés par l'étude structurale, deux peuvent être peuplés sans ambiguïté, pour les autres les choses sont plus délicates.

Le site $(0, 0, 0)$, de coordinence 4, avec une distance unique de $1,75 \text{ \AA}$, correspond parfaitement à Ge^{4+} , dont la distance caractéristique $\text{Ge}^{4+}-\text{O}^{2-}$ en coordinence tétraédrique est de $1,79 \text{ \AA}$ sur la base des rayons ioniques donnés par Shannon (10). De plus, $1,75 \text{ \AA}$ est exactement la distance de référé-

nce prise par Shannon et Brown (11) pour le calcul des relations distance-force de liaison pour Ge^{4+} .

Le site $(0,75, 1/4, 1/8)$, de coordinence 6, comporte des distances cation-oxygène comprises entre $1,93$ et $2,16 \text{ \AA}$, avec une valeur moyenne de $2,02 \text{ \AA}$ proche de celle admise pour Fe^{3+} (valeur calculée à partir des rayons de Shannon: $2,045 \text{ \AA}$).

Autour du site $(0, 0, 1/2)$, on trouve 4 atomes d'oxygène à $2,15 \text{ \AA}$ et 4 autres à $2,60 \text{ \AA}$. La distance caractéristique $\text{Fe}^{2+}-\text{O}$ est de $2,03 \text{ \AA}$ en coordinence 4, et de $2,32 \text{ \AA}$ en coordinence 8 (10). Si l'on admet une coordinence 8 (en fait $4 + 4$), la distance moyenne observée est de $2,375 \text{ \AA}$ donc raisonnablement voisine de $2,32 \text{ \AA}$. La coordinence 8 n'a pas été souvent mentionnée pour Fe^{2+} ; on la connaît cependant dans un nombre de cas suffisant, notamment celui des grenats, pour que le rayon ionique de Fe^{2+} dans cette coordinence ait pu être tabulé par Shannon. D'autre part il faut signaler que ce site peut être lacunaire, c'est-à-dire comporter un taux de lacunes qu'on peut évaluer à $0,25$ (voir plus haut).

Sur les 2 sites restants, on peut penser que le germanium préfère celui de coordinence 4, c'est-à-dire le site $(1/3, 1/4, 1/8)$, sur lequel, compte tenu de la population totale de la maille, se place obligatoirement un peu de fer trivalent, soit au total: $3,25 \text{ Ge}^{4+} + 0,75 \text{ Fe}^{3+}$ ou $3,33 \text{ Ge}^{4+} + 0,66 \text{ Fe}^{3+}$ selon qu'on admet, ou non, $0,25$ lacune en $(0, 0, 1/2)$. Cette population mixte n'est pas sans rappeler celle observée dans $\text{Fe}_{3,2}\text{Ge}_{1,8}\text{O}_8$ par exemple (4).

Il reste un site octaédrique sur la position $(0, 0, 0,229)$ avec une gamme de distances $2,08, 2,09, 2,17 \text{ \AA}$, soit une valeur moyenne de $2,11 \text{ \AA}$, intermédiaire entre ceux qui correspondent à Fe^{3+} ($2,045 \text{ \AA}$) et à Fe^{2+} ($2,18 \text{ \AA}$). Il est donc permis d'y placer une population de fer de valence mixte, soit $3,5 \text{ Fe}^{2+} + 0,5 \text{ Fe}^{3+}$ ou bien $3,33 \text{ Fe}^{2+} + 0,66 \text{ Fe}^{3+}$, selon, à nouveau, qu'on admet ou non des lacunes en $(0, 0, 1/2)$.

TABLEAU II

Formule	Distribution	Fe/Ge	Fe ³ /Fe ²	<i>d</i>
Fe _{10,5} Ge _{5,25} O _{23,625}	{Fe _{1,75} ²⁺ 0,25}[Fe ₄ ³⁺][Fe _{3,5} ²⁺ Fe _{0,5} ³⁺](Ge ₂ ⁴⁺)(Ge _{3,25} ⁴⁺ Fe _{0,75} ³⁺)O _{23,625} 0,375	2,00	1,00	5,06
Fe _{10,66} Ge _{5,33} O ₂₄	{Fe ₂ ²⁺ }[Fe ₄ ³⁺][Fe _{3,33} ²⁺ Fe _{0,66} ³⁺](Ge ₂ ⁴⁺)(Ge _{3,33} ⁴⁺ Fe _{0,66} ³⁺)O ₂₄	2,00	1,00	5,14
Fe _{10,75} Ge _{5,25} O ₂₄	{Fe ₂ ²⁺ }[Fe ₄ ³⁺][Fe _{3,25} ²⁺ Fe _{0,75} ³⁺](Ge ₂ ⁴⁺)(Ge _{3,25} ⁴⁺ Fe _{0,75} ³⁺)O ₂₄	2,05	1,05	5,13
Mesure		1,99	1,025	5,07
		±0,03	±0,025	±0,05

En conclusion, on est conduit à plusieurs possibilités assez voisines, entre lesquelles les rayons X ne peuvent trancher: trois distributions sont envisagées au Tableau II.

La première admet l'existence de lacunes anioniques et cationiques. De tels défauts de Schottky ont été rarement signalés dans ce type de composés, mais il faut bien dire que, difficiles à détecter lorsqu'ils sont aussi peu nombreux, ils ont pu être négligés. D'autre part, cette première formule est celle qui s'accorde le mieux avec les 3 résultats expérimentaux.

La deuxième est sans lacune, avec compensation par une modification du rapport Fe²⁺/Fe³⁺ dans le site octaédrique mixte, et du rapport Fe/Ge dans le site tétraédrique mixte. L'accord avec la densité est moins bon, mais on est à la limite de la marge d'erreur.

La troisième comble également les lacunes mais la compensation porte uniquement sur les valences du fer, ce qui modifie donc aussi le rapport Fe/Ge. Cette formule est la moins probable car elle s'accorde moins bien avec le rapport Fe/Ge expérimental sans donner une densité meilleure qu'en 2.

Au total, les formulations et distributions 1 et 2 sont difficiles à arbitrer. Par raison de simplicité, il semble donc judicieux de retenir la deuxième formulation qui, de plus, donne des forces de liaison plus satisfaisantes (cf. Tableau III). Rappelons que la force des liaisons autour d'un cation est donnée par l'expression

$$s = s_0(R/R_0)^{-N}$$

où *R* est chaque distance individuelle, *R*₀ une distance de référence, *s*₀, et *N* sont des

TABLEAU III

Site	<i>d</i> _{mes}	\bar{d}	Population	<i>s</i>	<i>s</i> '	Δ <i>s</i> / <i>s</i>
0, 0, 0	4 × 1,75	1,75	Ge ⁴⁺	4,00	4,00	0
1/3, 1/4, 1/8	2 × 1,72	1,75	3,25 Ge ⁴⁺ + 0,75 Fe ³⁺	4,06	3,81	0,06
	2 × 1,78		3,33 Ge ⁴⁺ + 0,66 Fe ³⁺	4,04	3,82	0,05
	2 × 2,08		3,5 Fe ²⁺ + 0,5 Fe ³⁺	2,24	2,125	0,05
0, 0, 0,229	2 × 2,09	2,11	3,33 Fe ²⁺ + 0,66 Fe ³⁺	2,165	2,165	0,04
	2 × 2,17		3,25 Fe ²⁺ + 0,75 Fe ³⁺	2,19	2,19	0,03
	4 × 2,15		1,75 Fe ²⁺	1,81	2,00	0,10
4 × 2,60						
0,752, 1/4, 1/8	2 × 1,93	2,02	4 Fe ³⁺	3,02	3,00	0,01
	2 × 1,98					
	2 × 2,16					

Note. *s*' , valeur calculée à partir de la population des sites; *s*, valeur calculée à partir des distances observées.

TABLEAU IV
 “ $\text{Fe}_x\text{Ge}_y\text{O}_3$ ”: COORDONNÉES ATOMIQUES, FACTEURS D’AGITATION THERMIQUE ET ISOTROPE ET LEURS ÉCARTS TYPES

Atome	Site	x	y	z	B_j (Å^2)	m_j^a
Ge^{4+} (1)	4(a)	0	0	0	1,11(9)	.253(4)
6,66 Ge^{4+} (2) +1,34 Fe^{3+} (1)	8(d)	.3347(6)	1/4	1/8	1,12(6)	.483(6)
Fe^{3+} (2)	8(d)	.7574(8)	1/4	1/8	0,73(6)	.527(7)
6,66 Fe^{2+} (1) +1,34 Fe^{3+} (3)	8(c)	0	0	.2291(2)	0,59(6)	.54(1)
Fe^{2+} (2)	4(b)	0	0	1/2	2,40(15)	.200(6)
O(1)	16(c)	.4897(27)	.7237(25)	.1954(7)	0,79(24)	1.02(4)
O(2)	16(e)	.2353(34)	.4713(25)	.0997(9)	1,73(33)	.91(4)
O(3)	16(e)	.0553(26)	.7878(28)	.0485(9)	1,64(37)	.99(5)

Note. $R = 0,049$, $R_w = 0,0505$, [$w = 1/\sigma^2(F_0)$]. Les facteurs de diffusion (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , et O^{2-}) sont tirés des Tables de Cristallographie, Vol. IV. Pour les sites à population mixte ($aAbB$), le calcul fait intervenir un coefficient d’occupation, pour chaque espèce, égal à $(a(b))/(a + b) \times m_j$ (m_j étant le facteur de multiplicité).

^a Facteur d’occupation après affinement de la formule $\text{Fe}_{20}\text{Ge}_{12}\text{O}_{48}$.

constantes pour un cation donné (11). Dans la mesure où la valeur de s est théoriquement la valence du cation (ou sa valeur pondérée s’il s’agit d’un site mixte), l’accord entre s mesuré et s' calculé, soit $\Delta s/s$ est facile à calculer et figure au Tableau III.

Un dernier affinement des positions atomiques et des facteurs d’agitation thermique isotrope et individuel, avec la formulation No. 2, conduit au facteur résiduel $R = 0,049$, $R_w = 0,0505$ avec $w = 1/\sigma^2(F)$ (Tableau IV). Les différentes distances interatomiques et leurs écarts types sont regroupées dans le Tableau V.

Remarque. l’affinement des facteurs d’agitation thermique individuel et anisotrope imposerait d’affiner 47 variables pour 199 données expérimentales. Il ne nous a pas paru raisonnable d’ajuster ces paramètres.

Description de la Structure

Elle peut se faire de diverses manières:

1. Autour de l’axe hélicoïdal qui se projette sur le plan (001) en (1/4, 1/4, 0), s’enroule une succession de polyèdres

FeO_8 et $(\text{Fe}, \text{Ge}) \text{O}_4$ qui partagent une arête. Les octaèdres FeO_6 , à l’intérieur de cette spirale, se raccordent aux dodécaèdres FeO_8 par une arête. Les octaèdres (Fe^{2+} , Fe^{3+}) O_6 viennent se placer à l’extérieur de l’hélice en échangeant une arête avec les dodécaèdres; de même les tétraèdres GeO_4

TABLEAU V
 POLYÈDRES DE COORDINATION DES DIFFÉRENTS CATIONS. LES ÉCARTS TYPES SONT ENTRE PARENTHÈSES

Atomes	d (Å)
Ge^{4+} (1)	4 × O(3) 1,75 (1)
Ge^{4+} (2)	2 × O(2) 1,73 (1)
[Fe^{3+} (1)]	2 × O(1) 1,79 (1)
Fe^{3+} (2)	2 × O(3) 1,95 (1)
	2 × O(2) 1,97 (1)
	2 × O(1) 2,15 (1)
Fe^{2+} (1)	2 × O(3) 2,07 (1)
[Fe^{3+} (3)]	2 × O(1) 2,09 (1)
	2 × O(2) 2,19 (1)
Fe^{2+} (2)	4 × O(1) 2,15 (1)
	4 × O(2) 2,61 (1)

sont connectés par 2 sommets à ces octaèdres.

2. Deux files de polyèdres, parallèles à l'axe c , se projettent sur le plan (001) en (0, 0, 0) et (1/2, 1/2, 0) et se situent donc dans le plan (110). Sur la première se succèdent les polyèdres suivants: GeO_4 , $(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$, FeO_8 , et FeO_6 ; sur la deuxième la séquence est la même, mais décalée de $c/2$. Entre ces 2 files, les interstices sont peuplés alternativement par les cations $\text{Fe}^{3+}(2)$ et $(\text{Fe}^{3+}, \text{Ge}^{4+})$. L'ensemble de la maille s'obtient simplement à partir du volume ainsi défini par des translations (1/4, 1/4, 1/4). La Fig. 2 décrit cet arrangement.

Propriétés

Magnétisme

Ce composé est paramagnétique dans le domaine de température étudié, soit de 100 à 650 K. La constante de Curie mesurée est de 36,4 (par mole), contre 38,7 pour la valeur calculée, soit un écart acceptable, tandis que la température de Curie paramagnétique est de -70 K, ce qui paraît assez banal, et compatible avec un comportement globalement antiferromagnétique. L'absence d'une température de Néel au-dessus de 100 K implique cependant des interactions faibles. La mesure de l'aimantation en fonction du champ révèle la présence d'une faible composante ferro ou ferrimagnétique: à l'ambiante comme à 100 K, elle vaut sensiblement 0,15 uem/g. Il ne s'agit peut-être pas d'une propriété intrinsèque du matériau, mais d'une trace de magnétite pure ou substituée au germanium. Elle peut cependant fausser légèrement les mesures faites dans le domaine paramagnétique, ce qui explique peut-être l'écart entre les constantes de Curie mesurée et calculée.

L'analyse détaillée des interactions magnétiques est difficile compte tenu du nombre et de la population des sites. La

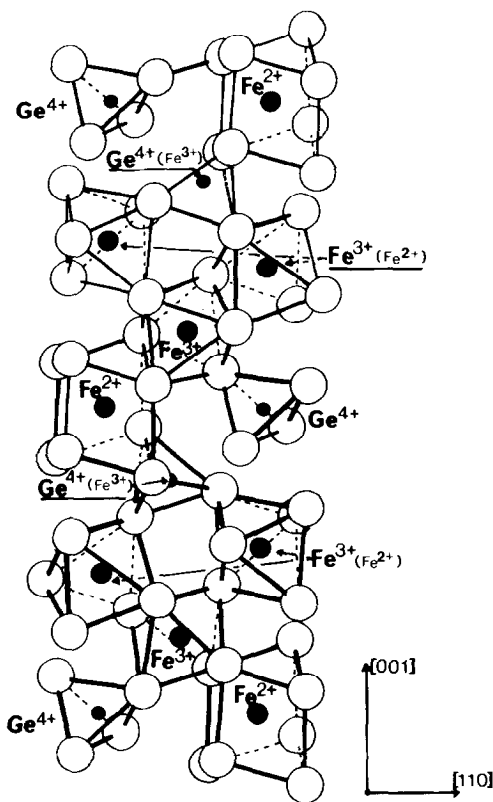


FIG. 2. Elément de la structure constituant un bloc à partir duquel toute la maille peut être engendrée.

seule interaction directe notable est celle qui peut s'exercer entre les sites (0, 0, 0,229) et (0,752, 1/4, 1/8) dont les octaèdres partagent une arête, avec donc une distance Fe-Fe de 3,08 Å; bien que le premier site soit mixte, il s'agit d'une interaction antiferromagnétique analogue à celle que l'on trouve par exemple dans ZnFe_2O_4 ; elle est donc faible. Les autres interactions sont dues au superéchange ou au double échange, c'est-à-dire toujours via l'oxygène. Si on néglige la petite part de fer trivalent qui accompagne le germanium en site tétraédrique, on est amené à considérer les interactions entre 3 centres formant un triangle: Fe^{2+} en site dodécaédrique, Fe^{3+} en site octaédrique (0,752, 1/4, 1/8) et $(\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+})$ en site octaédrique (0, 0, 0,229). Dans tous les cas, ces ions sont séparés par

des arêtes communes et les angles $M-O-M$ sont compris entre 90 et 120° environ. Elles sont donc moyennement antiferromagnétique par superéchange et ferromagnétique par double échange; cependant, on va y revenir dans le paragraphe suivant, ce double échange est limité. Au total, il n'est donc pas suprenant d'observer un comportement paramagnétique.

Localisation Électronique

Dans ce composé de valence mixte, si l'on se base sur la distribution ionique proposée ci-dessus, seul le site octaédrique $(0, 0, z)$ est mixte, avec une grande majorité de fer divalent. Un transfert de charge serait donc envisageable entre sites équivalents mais ici peu probable. En effet, l'examen de la structure montre que ces sites sont écartés d'une distance de l'ordre de 6 \AA . Or dans le modèle de petit polaron (15) généralement admis dans ce type de composé de valence mixte, autour de la température ambiante, la diffusion des petits polarons au sein du réseau obéit à la loi d'Einstein, où le coefficient de diffusion peut s'écrire:

$D = R^2 \cdot P$, R : la distance intersite

P : la probabilité de saut qui dépend de 2 évènements

$P = P_1 \cdot P_2$

où P_1 est la probabilité pour qu'il y ait coïncidence des puits de potentiel sur les 2 sites, compte-tenu des vibrations thermiques, P_2 est la probabilité pour que le transfert électronique ait lieu au moment de la coïncidence des 2 puits; elle dépend du recouvrement des fonctions d'onde attachées aux ions peuplant ces sites et, du fait de leur distance, prend ici une valeur extrêmement faible.

Quant aux transferts entre sites inéquivalents; ici entre le site dodécaédrique et les sites octaédriques, il est limité par la différence de niveau d'énergie entre ces sites, qui s'ajoute à l'énergie d'activation thermique

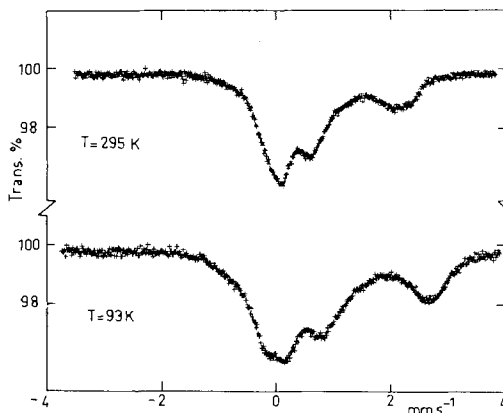


FIG. 3. Spectres Mössbauer de Fe_4GeO_9 (δ relatif au fer métallique).

mise en jeu par le processus ci-dessus (16).

Ces considérations permettent de conclure que l'échange électronique qui peut exister dans un composé de valence mixte ne peut se faire ici qu'à une fréquence faible aux alentours de la température ambiante. Ce résultat peut en principe être testé par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe si le signal n'est pas trop complexe. C'est ici malheureusement le cas.

La Fig. 3 représente deux spectres Mössbauer de $\text{Fe}_4\text{Ge}_2\text{O}_9$ enregistrés à 93 et 295 K avec un appareil ELSCINT travaillant à accélération constante.

A 93 K le composé est encore paramagnétique, résultat en accord avec les mesures de susceptibilité. L'aspect de ces deux spectres laisse soupçonner plusieurs types d'ions fer, qui existent effectivement comme le montre la structure cristalline. Compte tenu de leur grand nombre, plusieurs ajustements sont possibles mais aucun n'est fiable, aussi nous bornerons nous à donner les enregistrements expérimentaux qui peuvent être considérés qualitativement comme "fiche d'identification" de ce germanate de fer de valence mixte. Dans ces conditions, une éventuelle délocalisation électronique à la température ambiante ne peut pas être décelée.

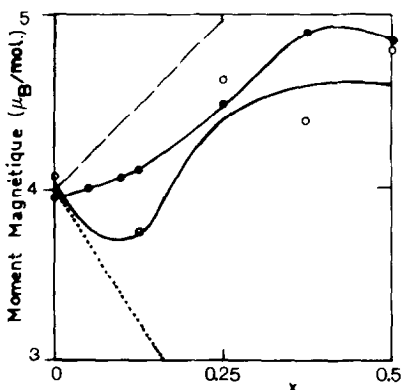


FIG. 4. Variation du moment magnétique molaire de $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Mesuré, calculé. ○, Durif-Varambon *et al.*; ●, présente étude.

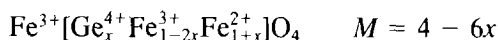
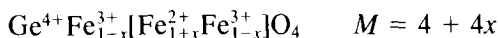
La Solution Solide $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x < 0,5$)

Différentes compositions ont été préparées à partir de GeO_2 , Fe et Fe_3O_4 en proportions convenables. Comme pour $\text{Fe}_x\text{Ge}_2\text{O}_9$, les mélanges, placés dans un conteneur en or sont portés à 950°C pendant 15 h dans une ampoule de silice scellée sous 10^{-6} Torr. Une trempe brutale par immersion dans l'eau est imposée à la fin.

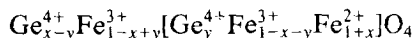
La mesure du moment magnétique est réalisée à 125 K. Cette température est choisie parce qu'elle se situe légèrement au-dessus de la température de Verwey (119 K) où la magnétite subit une transformation ordre-désordre sur les sites octaédriques qui s'accompagne d'une baisse de symétrie cristalline. Ce phénomène, qui a fait l'objet de nombreux travaux (voir par exemple la Réf. (12)) s'accompagne d'une petite augmentation de l'aimantation quand on refroidit. Comme la température de Verwey décroît en général assez rapidement avec le taux de substitution de la magnétite, il a paru préférable de faire les mesures d'aimantation à 125 K pour être en phase cubique quel que soit x . D'autre part, 125 K est une température suffisamment basse, comparée aux points de Curie des phases correspondantes (voir plus loin) pour que

les valeurs mesurées puissent être considérées comme significatives sans qu'il soit besoin de descendre à 4 K.

Les résultats obtenus (Fig. 4) montrent une évolution régulière en fonction de x avec augmentation du moment résultant quand x croît jusqu'à environ $x = 0,4$, valeur au-delà de laquelle s'amorce la décroissance attendue. Si la diminution initiale, rapportée par Durif-Varambon *et al.* n'a pas été confirmée, on observe cependant une croissance nettement plus lente que celle qui résulterait de l'introduction de Ge^{4+} en site tétraédrique: les droites en tiret et en pointillé correspondent respectivement aux distributions:



Le comportement observé est intermédiaire et correspond à:



distribution pour laquelle $M = 4 + x$ si $y = 0,3x$ (la variation observée pour les faibles valeurs de x est sensiblement linéaire avec une équation proche de $M = 4 + x$).

Ce résultat n'est pas pour surprendre car il s'agit de produits trempés où le désordre atomique est normalement retenu en partie; il n'est pas sans rappeler la distribution du germanium observée dans $\text{Zn}_{0,5}\text{Ge}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (13). Cependant il n'est pas exclu qu'une petite fraction du fer divalent se situe en site tétraédrique. D'autre part ce fer divalent est généralement porteur d'une contribution orbitale dont il n'a pas été tenu compte ici.

Par ailleurs la température de Curie a été également mesurée, à titre indicatif, afin de déceler une éventuelle irrégularité liée à un changement de site du germanium, et de vérifier la validité des mesures d'aimantation à 125 K.

Les résultats, Fig. 5, montrent une décroissance régulière et sensiblement li-

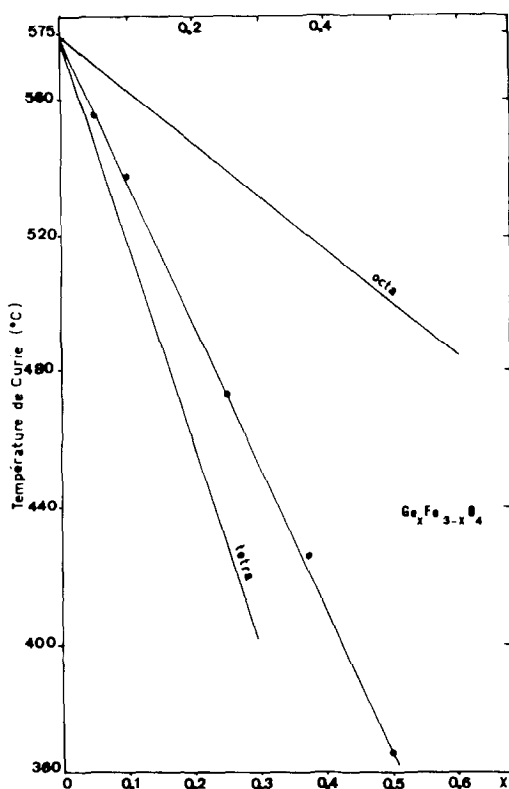


Fig. 5. Variation de la température de Curie de $\text{Ge}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. Mesurée; Calculée pour: Ge^{4+} en site tétraédrique, Ge^{4+} en site octaédrique.

néaire, intermédiaire entre celles que l'on peut calculer, en première approximation, sur la base simple de la réduction du nombre d'interactions selon que les ions non magnétiques sont en site tétraédrique ou octaédrique. Dans le cas d'un spinelle, l'expression donnée par Gilieo (14) est la suivante:

$$T_c(k_o, k_t) = \frac{1}{8} \frac{n(k_o, k_t)}{N(k_o, k_t)} T_c(0, 0)$$

où k_o et k_t sont les fractions de sites octaédrique ou tétraédrique occupés par des ions non magnétiques, $n(k_o, k_t)$ est le nombre d'interactions actives, $N(k_o, k_t)$ est le nombre d'ions magnétiques qui participent au ferrimagnétisme.

Les expressions complètes de n et N se

simplifient considérablement pour x petit, plus précisément quand

$$6x^5 \ll 1$$

pour la substitution en site tétraédrique,

$$12 \left(\frac{x}{2}\right)^{11} \ll 1$$

pour la substitution en site octaédrique

et T_c devient respectivement:

$$T_c = 845 \left(1 - \frac{2x}{3}\right)$$

et

$$T_c = 845 \left(1 - \frac{x}{6}\right)$$

Les droites tracées encadrent la variation observée qui se situe sensiblement plus près des valeurs calculées pour une substitution tétraédrique. Ce résultat est donc cohérent avec ce qui précède, mais il n'aurait pas été déterminant à lui seul dans la mesure où le calcul ci-dessus est simplifié puisqu'il ne tient compte que du nombre d'interactions et laisse de côté les modifications de distance ou de covalence. Il n'en reste pas moins que s'il y avait un transfert notable d'ions Ge^{4+} d'un site à l'autre, dans la gamme envisagée, on peut penser que cela aurait dû se repercuter sur la variation de T_c , ce qui n'est pas le cas. Si nécessaire une confirmation pourrait également être recherchée par spectrométrie Mössbauer.

Références

1. E. TAKAYAMA, N. KIMIZUKA, K. KATO, H. YAMAMURA, ET H. HANEDA, *J. Solid State Chem.* **38**, 82 (1981).
2. M. A. MENKOVSKII, S. A. GORDON ET V. F. CHURBAKOV, *Proc. Acad. Sci. USSR (Chem. Sect.)* **144**, 437 (1962).
3. PEREZ Y JORBA ET R. COLLONGUES, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **262**, 275 (1966).
4. K. KATO, E. TAKAYAMA, ET N. KIMIZUKA, *Naturwissenschaften.* **66**, 616 (1979).
5. E. TAKAYAMA ET N. KIMIZUKA, *J. Solid State Chem.* **39**, 262 (1981).

6. A. MODARESSI, thèse de Doctorat de Spécialité, Nancy (1982); A. MODARESSI, J. C. KAELL, B. MALAMAN, R. GERARDIN, ET C. GLEITZER, *Mater. Res. Bull.* **18**, 101 (1983); A. MODARESSI, A. COURTOIS, R. GERARDIN, B. MALAMAN, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **40**, 301 (1981).
7. K. KATO, E. TAKAYAMA, ET N. KIMIZUKA, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39**, 148 (1983).
8. K. KATO, E. TAKAYAMA, N. KIMIZUKA, H. HANEDA, ET H. YAMAMURA, *Acta Crystallogr. Sect. C* **39**, 151 (1983).
9. A. DURIF-VARAMBON, E. BERTAUT, ET R. PAUTHENET, *Ann. Chim.* 13ème série, 34 (1956).
10. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
11. I. D. BROWN ET R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **29**, 266 (1973).
12. The Verwey transition—*Philos. Mag. [Part] (Special Issue B)* **42**, 325–498 (1980).
13. C. GLEITZER ET A. CHEETHAM, 2ème Conf. Int. Chimie du Solide, Eindhoven, juin 1982.
14. M. GILLES, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 33 (1960).
15. N. F. MOTT ET E. A. DAVIS, "Electronic Processes in Noncrystalline Materials," Oxford Univ. Press (Clarendon) (1979).
16. D. EMIN, *Advan. Phys.* **24**, 305 (1975).