

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE $\text{Fe}_7\text{Se}_8$

Par JACQUES SERRE et PIERRE GIBART,

Laboratoire Magnétisme et Physique du Solide, C.N.R.S., 92-Bellevue-Meudon.

et JACQUES BONNEROT <sup>(1)</sup>,

Laboratoire de Physique des Solides associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 91-Orsay.

(Reçu le 29 avril 1968, révisé le 19 septembre 1968.)

**Résumé.** — On donne quelques détails concernant la préparation et la structure de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . Ce composé présente une conductibilité à caractère métallique et une chaleur spécifique électronique. Les résultats sont interprétés dans la théorie du magnétisme de bandes.

**Abstract.** — Some details are given on the preparation and crystal structure of  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . This compound presents metallic-type conductivity and electronic specific heat. The results are interpreted in terms of band magnetism.

**1. Introduction.** — La structure et les propriétés magnétiques du composé  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  de surstructure «  $4c$  » et «  $3c$  » ont fait l'objet d'études physiques approfondies [1 à 9]. Kawaminami et Okasaki [10] ont mesuré récemment sa résistivité aux basses températures.

Nous avons repris ces mesures et les avons complétées par une détermination de chaleur spécifique à très basses températures en vue de donner une interprétation globale des propriétés physiques.

**2. Métallurgie.** — Il existe pour le système Fe-Se entre les compositions extrêmes FeSe et  $\text{Fe}_3\text{Se}_4$  une phase cristallisant dans la structure NiAs (ou dans des structures lacunaires dérivées). Nous avons mis en évidence par analyse thermique différentielle une composition à fusion congruente très proche de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  ( $T_F = 1\,065 \pm 5$  °C) [11, 12].

Les différents échantillons de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  ont été préparés à partir d'éléments d'une pureté de 99,999 %, par fusion en ampoule de quartz scellée sous vide ( $10^{-6}$  mm de Hg). Les lingots obtenus sont maintenus à une température légèrement inférieure au point de fusion pour assurer une meilleure homogénéisation, puis refroidis très lentement (3°/h) jusqu'à la température ambiante. Les échantillons ont été ensuite soumis aux analyses chimique, radiocristallographique et métallographique. Les paramètres de la structure ainsi trouvés correspondent à la structure «  $4c$  » [7]. Les échantillons se présentent sous forme de lingots polycristallins à gros grains.

**3. Structure des sélénures de fer.** — Dans la structure NiAs idéale ( $B8_1$ ,  $D_{6h}^4$ ) à laquelle correspondrait

FeSe, les atomes de sélénium forment un réseau hexagonal compact; les atomes de fer occupent tous les sites octaédriques. Pour des compositions plus riches en sélénium, il apparaît des lacunes d'atomes de fer. La formule du composé peut s'écrire  $\square_x\text{Fe}_{1-x}\text{Se}$ . Un traitement thermique approprié permet d'obtenir un ordre de ces lacunes. Les surstructures ainsi obtenues pour différentes compositions à diverses températures ont été décrites par Okasaki *et al.* [3, 4].

La surstructure dite «  $4c$  » de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  ( $x = 0,125$ ), stable à la température ambiante, est représentée par la figure 1. Tous les atomes de fer ont 6 plus proches

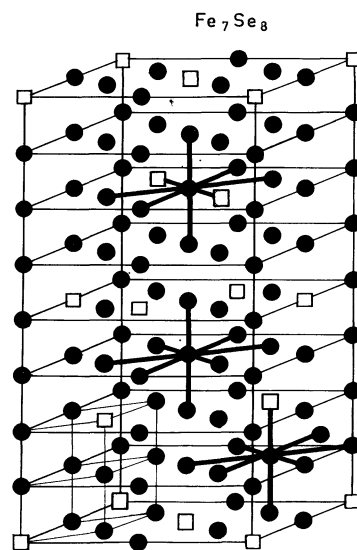


FIG. 1. — Arrangement des atomes de fer et des lacunes dans la surstructure «  $4c$  », stable à l'ambiante, de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . Il apparaît trois sites différents.

<sup>(1)</sup> Adresse actuelle : Radiotechnique, 92-Suresnes.

voisins sélénium. Dans les plans lacunaires, ils n'ont que 6 proches voisins fer. Par contre, dans les plans pleins, le nombre de proches voisins fer sera de 7 ou 8. Il existe donc trois types d'environnement pour les atomes de fer. La distance fer-fer le long de l'axe  $c$  est de 2,94 Å, tandis qu'elle est de 3,65 Å dans le plan (001).

Une transition cristallographique «  $4c$  » → «  $3c$  » se manifeste à 260 °C. Dans la surstructure «  $3c$  » l'ordre des lacunes est différent.

**4. Résultats expérimentaux.** — 4.1. RÉSISTIVITÉ ET POUVOIR THERMOÉLECTRIQUE. — Les mesures de résistivité ont été effectuées sur des plaquettes parallélépipédiques ( $10 \times 2 \times 1$  mm) souvent taillées dans un seul grain. Les prises de tension sont réalisées par des fils de platine soudés par décharge électrique; les techniques potentiométriques et cryogéniques sont classiques.

La figure 2 représente la variation de la résistivité de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  de structure «  $4c$  » en fonction de la tempé-

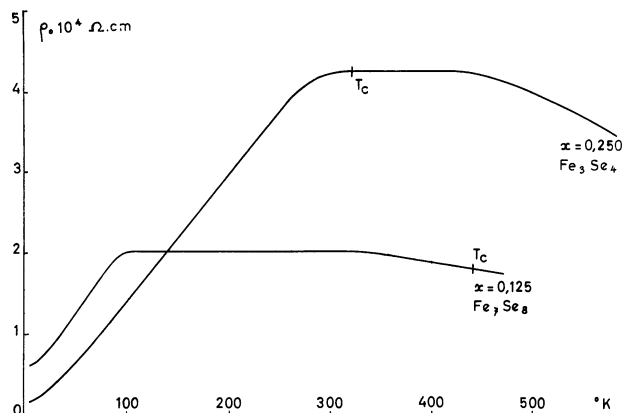


FIG. 2. — Variation de la résistivité en fonction de la température de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  et  $\text{Fe}_3\text{Se}_4$ .

rature. Nous avons également mentionné, pour comparaison, celle de  $\text{Fe}_3\text{Se}_4$  qui présente un ordre plus simple des lacunes et une structure magnétique unique. L'allure est identique. La résistivité  $\rho$  est constante entre 2 et 10 °K, puis elle croît fortement jusqu'à une température critique au-delà de laquelle elle devient sensiblement constante, et enfin décroît légèrement. Pour  $\text{Fe}_3\text{Se}_4$ , cette température critique correspond à la température de Curie :  $T_c \simeq 320$  °K que nous avons déterminée par mesure de susceptibilité. Ce changement de pente au point  $T_c$  caractérise la dispersion par le désordre des moments atomiques [13]. Pour  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ , cette température correspond à une transition magnétique : changement d'orientation des moments [8, 9]. Le changement de pente observé n'est pas susceptible d'interprétation simple.

La très faible décroissance de la résistivité de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  pourrait s'interpréter comme un effet dû au désordre des spins; il faut aussi mentionner l'influence du

désordre des lacunes sur la dispersion des porteurs. La surstructure «  $4c$  » évolue vers d'autres surstructures; cette modification peut constituer une cause de dispersion des porteurs [14].

De toute manière, cette décroissance ne peut s'interpréter par un mécanisme de semiconductivité classique, l'ordre de grandeur de la résistivité est beaucoup trop faible.  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  présente donc une bande partiellement remplie, d'où une conductibilité de type métallique, perturbée par les désordres magnétiques et cristallographiques.

Le pouvoir thermoélectrique par rapport au cuivre passe de + 20  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 80 °K à - 10  $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$  à 500 °K; il s'annule à 370 °K. Une anomalie apparaît vers 100 °K : il s'agit d'un abaissement du pouvoir thermoélectrique.

4.2. CHALEUR SPÉCIFIQUE ÉLECTRONIQUE. — La chaleur spécifique de  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  de structure «  $4c$  » a été mesurée <sup>(2)</sup> entre 2 et 10 °K par calorimétrie adiabatique [15]. Ces mesures complètent les résultats de Grönvold [16]. La figure 3 représente la variation de  $\frac{C}{T}$  en fonction de  $T^2$ . On distingue deux régions

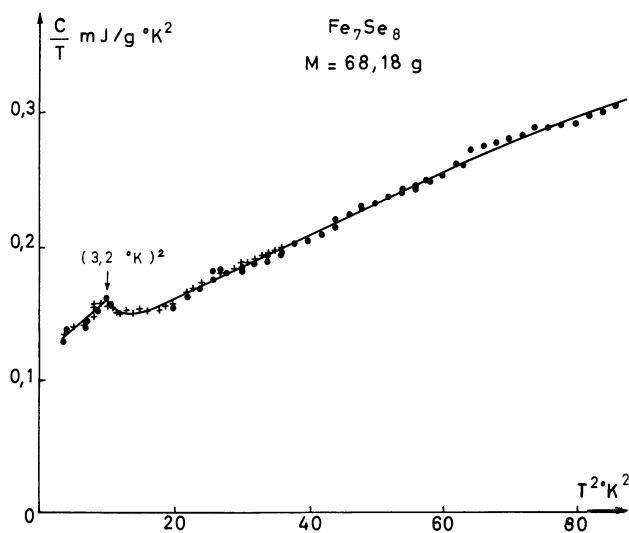


FIG. 3. — Variation de  $\frac{C}{T}$  en fonction de  $T^2$  °K (C : chaleur spécifique).

( $T > 3,2$  °K et  $T < 3,2$  °K) où la courbe expérimentale est bien représentée par la relation :

$$\frac{C}{T} = \gamma + AT^2$$

$\gamma T$  est la chaleur spécifique électronique, ce terme est constant dans les deux domaines de température.

<sup>(2)</sup> La mesure a été réalisée au Laboratoire de Physique des Solides associé au C.N.R.S. de la Faculté des Sciences d'Orsay.

$AT^3$  est dû aux phonons, les deux valeurs trouvées pour  $A$  peuvent s'interpréter par un nombre de modes excités différent suivant la température.

Les constantes numériques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \gamma &= 8 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^2 \\ A_1 &= 0,33 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^4, \quad T < 3,2 \text{ }^\circ\text{K} \\ A_2 &= 0,16 \text{ mJ/mole/}^\circ\text{K}^4, \quad T > 4 \text{ }^\circ\text{K}. \end{aligned}$$

La masse molaire a été prise égale à  $\frac{1}{15} [\text{Fe}_7\text{Se}_8]$ , soit 68,2 g. L'ordre de grandeur de  $\gamma$  indique qu'il s'agit d'une bande étroite d'électrons  $d$ . A partir de  $\gamma$ , il est possible de calculer la densité d'états au niveau de Fermi :

$$\gamma T = \frac{2\pi^2}{3} n(E_f) k^2 T$$

pour une seule direction de spin. Le calcul donne 1,4 état/eV, atome moyen.

Les termes  $AT^3$  dus aux phonons permettent d'évaluer une température de Debye dans les deux domaines de température. Pour  $T < 3,5 \text{ }^\circ\text{K}$ , seules les branches acoustiques contribuent à la chaleur spécifique :

$$c_v = 234Nk \left( \frac{T}{T_D} \right)^3$$

où  $N$  est le nombre de moles Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> dans la maille  $4c$  ( $N = 8$ ), donc pour  $T < 3,5 \text{ }^\circ\text{K}$ ,  $T_D = 130 \text{ }^\circ\text{K}$ . Au-delà de cette température et pour expliquer le changement de pente observé, on peut penser qu'un certain nombre de phonons optiques ayant des fréquences faibles sont également excités. En effet, pour une structure qui est voisine de Fe<sub>8</sub>Se<sub>8</sub>, les branches de phonons doivent être presque celles de ce composé. Dans FeSe, il y a trois branches acoustiques et trois branches optiques. Dans Fe<sub>8</sub>Se<sub>8</sub>, la première zone de Brillouin est 8 fois plus petite, chaque branche acoustique de FeSe donne donc une branche acoustique et sept branches optiques ayant des fréquences  $\nu_0$  à  $k = 0$  faibles. Le nombre de branches contribuant à la chaleur spécifique serait  $3N_2 = 24 \times 8 = 192$ , d'où  $T_D = 184 \text{ }^\circ\text{K}$ .

4.3. PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — La figure 4 représente la variation de l'inverse de la susceptibilité par gramme en fonction de la température. La courbe retour n'est pas exactement identique à la courbe aller; en effet, au-delà de 260 °C, le composé évolue vers la surstructure « 3c ». L'allure de la courbe est celle d'un composé ferrimagnétique, la température de Curie est de 455 °K, ce qui est en bon accord avec les évaluations antérieures. L'aimantation à saturation a été mesurée par Hirakawa [7] sur un échantillon de surstructure « 4c » entre 77 et 400 °K, la courbe ne présente pas d'anomalie. Par diffraction de neutron, Andresen et Leciejewicz [8] ont montré que les moments des atomes de fer sont couplés parallèlement à l'intérieur de chaque plan (001) et antiparallèlement entre deux plans (001) consécutifs.

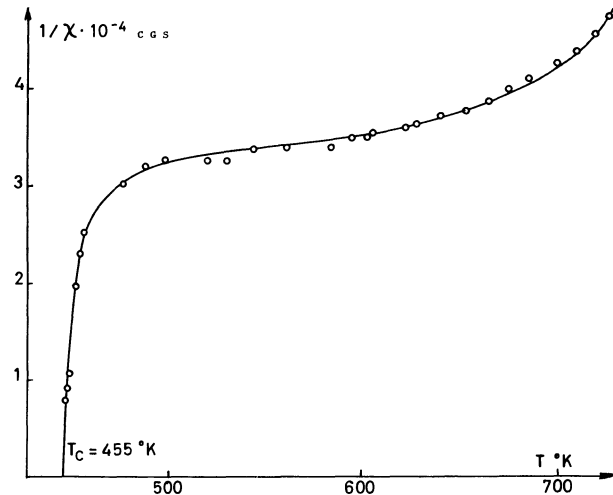


FIG. 4. — Variation de l'inverse de la susceptibilité de Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> par gramme en fonction de la température.

*Erratum* : Les ordonnées doivent être divisées par 2.

Le ferrimagnétisme a été expliqué en faisant intervenir deux sous-réseaux (Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) [5, 6]. La valeur du moment ainsi déduite est de l'ordre de grandeur du moment à saturation extrapolé. Il est toutefois évident que nous n'avons pas affaire à un cristal ionique et qu'une stricte localisation des électrons  $d$  est incompatible avec une chaleur spécifique élevée et une conductibilité importante.

5. **Essai d'interprétation globale.** — 5.1. ÉTATS  $d$  LOCALISÉS OU BANDE  $d$  ÉTROITE. — Le problème essentiel est de savoir si les électrons des couches  $d$  des atomes de fer sont suffisamment localisés pour être décrits par des orbitales atomiques. Dans ce cas, chaque atome de fer porterait un nombre entier de magnétons de Bohr, et le ferrimagnétisme de Fe<sub>7</sub>Se<sub>8</sub> aurait une origine analogue à celle des ferrites.

Les électrons 3  $d$  seront mieux décrits dans le modèle de Goodenough [18] par une fonction d'onde du type :

$$\psi_{b,k}(\mathbf{r}) = \sum_j A e^{ik\mathbf{R}_j} \varphi_b(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j).$$

Une telle fonction implique l'élargissement en bandes d'états décrits par :

$$\varphi_b = N_b \left\{ f_b + \lambda_b z^{-1/2} \sum_{j=1}^z (\alpha_b s_j + \beta_b p_j) \right\}$$

- $b$  : caractérise la symétrie de la fonction d'onde dans l'environnement des ligands,
- $N_b$  : constante de normation,
- $f_b$  : fonction d'onde  $d$  atomique de symétrie  $b$ ,
- $\lambda_b$  : paramètre d'effet de covalence,
- $z$  : nombre de proches voisins sélénium entourant un atome de fer,
- $\alpha_b$  et  $\beta_b$  : sont tels que  $\alpha_b s_i + \beta_b p_i$  possèdent la symétrie  $b$ ,

$\varphi_b$  : implique un « mélange » des états  $s$  et  $p$  du sélénium aux états  $d$  du fer. Un modèle de Goodenough appliqué à  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$  rend compte du ferrimagnétisme et de la conductibilité de type métallique.

5.2. LOCALISATION DES MOMENTS. — La condition de stabilité d'un état ferromagnétique est donnée par le critère de Stoner [19] :

$$x = 2vn(E_F) \Delta E > 1$$

$v$  : volume atomique,

$n(E_F)$  : densité d'états au niveau de Fermi par unité de volume, par unité d'énergie, et pour une seule direction de spin,

$\Delta E$  : énergie gagnée par échange par deux électrons lorsque leurs spins sont parallèles ( $\Delta E \simeq 1$  eV).

Friedel *et al.* [20, 21] ont montré que cette même condition implique la création de moments localisés par les électrons  $d$  d'une bande étroite.

La condition  $x > 1$  est vérifiée pour  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ .

Les moments localisés sont créés par un excès de densité électronique ayant une direction de spin donnée par rapport à une situation paramagnétique classique. Cette polarisation de spin peut être considérée comme un potentiel perturbateur. Les électrons de la bande  $d$  réagissent à cette perturbation en produisant un déplacement de densité électronique sensiblement sphérique :  $r_e \geq \frac{3}{4}a$ . De plus, cette « sphère » serait entourée par des franges d'excès ou de défaut de densité. Cette distribution spatiale (fig. 5) des densités déplacées reflète la géométrie des moments

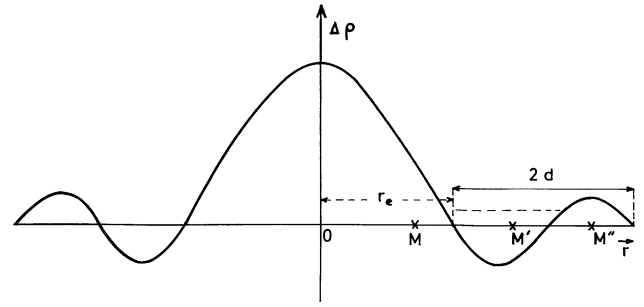


FIG. 5. — Densité électronique déplacée autour d'une perturbation (d'après Friedel [20, 21]).

localisés, puisque la bande  $d$  est dédoublée en deux bandes de spins opposés.

Si un atome de fer proche voisin est centré en M (fig. 5), son moment tend à s'aligner parallèlement à celui qui est centré en O pour renforcer les interactions d'échange sur ce site. Il se produit le même couplage, mais plus faible, en  $M''$ . Par contre, si l'atome voisin est centré sur  $M'$ , son moment tend à s'aligner anti-parallèlement à celui qui est centré en O.

5.3. APPLICATION A  $\text{Fe}_7\text{Se}_8$ . — La distance entre deux atomes de fer le long de l'axe  $c$  est  $a_z = 2,94$  Å, tandis que dans un plan (001) elle est  $a_x = 3,65$  Å. Nous supposons que la surface de Fermi doit être assez anisotrope pour satisfaire aux conditions  $r_{ex} > a_x > a_z > r_{ez}$ , ce qui entraîne un couplage positif entre deux atomes de fer d'un plan de base et un couplage négatif entre deux atomes de fer le long de l'axe  $c$ . Ces considérations rendent compte du couplage magnétique observé entre 200 °K et  $T_c$ .

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] ALSEN (N.), *Geol. Fören. i Stockholm Förh.*, 1925, **47**, 19.  
 [2] HÄGG (G.) et KINDSTRÖM (A. L.), *Z. Phys. Chem.*, 1933, B **22**, 463.  
 [3] OKASAKI (A.) et HIRAKAWA (K.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 930.  
 [4] OKASAKI (A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1959, **14**, 112, et 1961, **16**, 1162.  
 [5] HIRONE (T.), MAEDA (S.) et TSUYA (N.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1954, **9**, 496.  
 [6] HIRONE (T.) et CHIBA (S.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1956, **11**, 666.  
 [7] HIRAKAWA (K.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1957, **12**, 929.  
 [8] ANDRESEN (A. F.) et LECIEJEWICZ (J.), *J. Physique*, 1964, **25**, 574.  
 [9] KAWAMINAMI (M.) et OKAZAKI (A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, **22**, 924.  
 [10] KAWAMINAMI (M.) et OKAZAKI (A.), *J. Phys. Soc. Japan*, 1967, **22**, 925.  
 [11] TRÖFTEN (P.) et KULLERUD (G.), *Carnegie Inst. Washington, Publ. Geophys. Lab.*, n° 1363, 1961, 176.  
 [12] SERRE (J.) et DRUILHE (R.), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 1966, **262** B, 639.  
 [13] DE GENNES (P. G.) et FRIEDEL (J.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1958, **4**, 71.  
 [14] BEAL (M. T.), *J. Physique Rad.*, 1962, **23**, 843.  
 [15] BONNEROT (J.), *Rev. Phys. Appl.*, 1966, **1**, 61.  
 [16] GRØNVOLD (F.) et WESTRUM (F.), *Acta Chem. Scand.*, 1959, **13**, 241.  
 [17] KITTEL (C.), *Théorie quantique du solide*, trad. française, Dunod, Paris, 1967, p. 53.  
 [18] GOODENOUGH (J. B.), *Coll. Int. Dérivés Semi-métalliques* (Orsay, 1965), C.N.R.S., Paris, 1967, 263.  
 [19] STONER (E. C.), *Rep. Progr. Phys.*, 1946, **11**, 48.  
 [20] FRIEDEL (J.), *J. Physique Rad.*, 1962, **23**, 501.  
 [21] FRIEDEL (J.), LEMAN (G.) et OLSZEWSKI (S.), *J. Appl. Phys.*, 1961, **32**, 325.