

Délocalisation des électrons 3d dans les composés se mi-métalliques MFe2Se4 avec M = Ti, Cr, Fe, Co, Ni

J.R. Regnard, J. Chappert

► To cite this version:

J.R. Regnard, J. Chappert. Délocalisation des électrons 3d dans les composés semi-métalliques MFe2Se4 avec M = Ti, Cr, Fe, Co, Ni. Journal de Physique, 1973, 34 (8-9), pp.721-731. 10.1051/jphys:01973003408-9072100. jpa-00207434

HAL Id: jpa-00207434 https://hal.science/jpa-00207434

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers. L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés. Classification Physics Abstracts 18.20

DÉLOCALISATION DES ÉLECTRONS 3d DANS LES COMPOSÉS SEMI-MÉTALLIQUES MFe_2Se_4 AVEC M = Ti, Cr, Fe, Co, Ni

J. R. REGNARD et J. CHAPPERT

Département de Recherche Fondamentale, Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble, BP 85, 38041 Grenoble Cedex, France

(Reçu le 7 juillet 1972, révisé le 1er mars 1973)

Résumé. — Les séléniures ternaires MFe₂Se₄ (groupe $I_{2/m}$) sont isomorphes de Cr₃X₄ : ce sont des composés monocliniques pseudo-hexagonaux qui dérivent du type NiAs et présentent un ordre lacunaire. L'intégrale d'échange la plus importante responsable du ferrimagnétisme de ces composés est celle suivant l'axe c' entre les atomes de fer des sites 2(c) et 4(i). Les variations des distances cation-cation suivant cet axe guident les propriétés magnétiques et électriques de ces composés. La délocalisation des électrons 3d du fer croissante dans la série de M = Ti à M = Ni s'accompagne d'une décroissance importante du champ magnétique hyperfin et d'une évolution dans les interactions monopolaires et quadrupolaires électriques au niveau du noyau des atomes de fer. La comparaison des champs hyperfins magnétiques obtenus par effet Mössbauer et des moments magnétiques par diffraction neutronique, exprimée en kOe/µ_B est en bon accord, excepté pour les composés où le nombre d'électrons d délocalisés est important : CoFe₂Se₄ et NiFe₂Se₄. La valeur approximative du moment du fer sur le site 4(i) obtenue en effet Mössbauer permet une estimation du moment des cations M.

Abstract. — The ternary selenides MFe_2Se_4 (groupe $I_{2/m}$) are isomorphic to Cr_3X_4 : their pseudo-hexagonal monoclinic structure derives from the NiAs type and presents ordered vacancies. The largest exchange integral which is responsible for ferrimagnetism in these compounds takes place between the 2(c) and 4(i) sites along the c' axis. The variation with M of the cation-cation distance gives the magnetic and electric properties of these compounds. The increasing 3d-electron delocalization from M = Ti to Ni results in an important decrease of the magnetic hyperfine fields and a significant change for the electric monopolar and quadrupolar interactions. The magnetic hyperfine fields obtained by Mössbauer technique and the magnetic moments measured by neutron diffraction are in good agreement, except for compounds where the d electrons are strongly delocalized, e. g. CoFe_2Se_4 and NiFe_2Se_4. A rough value of the iron moments in the 4(i) sites derived from these Mössbauer measurements allows for an evaluation of the M cation magnetic moment.

1. Introduction. — Compte tenu de la sensibilité des termes monopolaires électriques (rôle d'écran joué par la couche 3d) et des termes de contact magnétiques (mécanisme de polarisation de cœur créé par le spin global de la couche 3d) à une délocalisation croissante des électrons 3d, nous avons jugé utile d'étudier la série MFe₂Se₄ (M = Ti, Cr, Fe, Co, Ni) par effet Mössbauer pour connaître l'évolution de ces termes hyperfins. Cette étude générale de la série MFe₂Se₄ fait suite à l'étude du composé Fe₃Se₄ qui présente des propriétés électriques et structurales particulièrement intéressantes [1].

2. Caractéristiques physiques de la série MFe_2Se_4 . — 2.1 PROPRIÉTÉS CRISTALLOGRAPHIQUES. — Ces composés présentent une surstructure lacunaire dérivée de

LE JOURNAL DE PHYSIQUE. --- T. 34, N° 8-9, AOUT-SEPTEMBRE 1973

NiAs et les lacunes s'ordonnent dans les plans (001) (Fig. 1). Les diagrammes de diffraction neutronique effectués au-dessus de la température de transition magnétique ont permis de préciser les coordonnées atomiques et de positionner les cations sur chaque site [2]. Dans toute la série, les plans lacunaires sont occupés par la moitié des atomes de fer, tandis que les atomes de fer restant et les cations M se répartissent statistiquement sur les plans pleins (répartition spinelle inverse). Lorsqu'on passe dans la série de M = Ti a M = Ni, les paramètres a' et b' restent sensiblement les mêmes, tandis que le paramètre c'décroît de façon assez nette (Tableau I). Cette contraction progressive de c', responsable d'une distance de plus en plus petite entre les porteurs de moment magnétique sera déterminante pour expliquer l'évolu-



maille de MFe₂Se₄

FIG. 1. — Structure cristalline des composés MFe₂Se₄.

TABLEAU I

Paramètres de maille des composés de la série MFe₂Se₄.

On remarque sur ce tableau une quasi-constance des paramètres a' et b' et une décroissance nette du paramètre c' lorsque l'on passe de M = Ti à M = Ni.

	<i>a</i> ′ (Å)	b' (Å)	c' (Å)	β (°)
TiFe2Se4	6,27	3,58	11,70	91º 6'
CrFe ₂ Se ₄	6,22	3,57	11,57	91º 23'
Fe ₃ Se ₄	6,20	3,53	11,26	91º 44'
CoFe ₂ Se ₄	6,15	3,54	10,92	91º 55'
NiFe ₂ Se ₄	6,17	3,56	10,94	91º 44'

tion des propriétés électriques et magnétiques dans la série. En résumé, les composés MFe_2Se_4 sont caractérisés par :

a) Une anisotropie importante entre l'axe c' et les plans perpendiculaires à cet axe.

b) Une succession perpendiculairement à l'axe c' de plans lacunaires en 2(c) (que nous appellerons I) et de plans pleins en 4(i) (que nous appellerons II).

2.2 PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES. — Les mesures de résistivité effectuées sur ces substances sont caractéristiques de composés semi-métalliques : résistivité comprise entre 10^{-2} - 10^{-4} Ω .cm [3]. Pour les composés CoFe₂Se₄ et NiFe₂Se₄, les mesures effectuées sur pastilles frittées montrent un comportement métallique : résistivité de l'ordre de 10^{-3} - $10^{-4} \Omega$.cm et indépendante de la température [3]. Les variations de résistivité de TiFe₂Se₄ sont faibles entre 4,2 K et la température ambiante $(10^{-3} < \rho < 2 \times 10^{-3} \Omega.cm)$. Les valeurs de résistivité trouvées pour Fe₃Se₄ semblent dépendre beaucoup de la préparation des échantillons et varient selon les auteurs de $1.5 \times 10^{-2} \Omega.$ cm [3] à $\rho = 4 \times 10^{-4} \Omega$.cm [4]. Le type de comportement de la résistivité en fonction de la température dépend de différents facteurs tels que la nature des cations associés au fer, les états d'ionisation correspondants et les distances interatomiques métal-métal.

2.3 PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES. — Ces composés sont ferrimagnétiques avec un couplage ferromagnétique dans les plans perpendiculaires à l'axe c' et les résultats de diffraction neutronique [3] conduisent à considérer deux sous-réseaux d'ions fer sur les sites I et II. L'aimantation macroscopique $\sigma_{\mu_{\rm B}}$ est aussi très petite : entre 0,05 et 0,9 $\mu_{\rm B}$ /mole (Tableau II). Les températures de Curie-Néel déduites des mesures magnétiques et de diffraction neutronique sont également données dans ce tableau. Les moments magnétiques relatifs aux sites I et II, $\mu_{\rm site I}$ et $\mu_{\rm site II}$, obtenus en diffraction de neutrons [3] sont en général faibles (Tableau III).

L'examen des tableaux II et III montre une allure décroissante de $T_N \sigma_{\mu_B}$ et μ_{site} quand on passe de

TABLEAU II

Températures de Curie-Néel et aimantations macroscopiques des composés MFe_2Se_4

Composés	TiFe ₂ Se ₄	CrFe ₂ Se ₄	Fe ₃ Se ₄	CoFe ₂ Se ₄	NiFe ₂ Se ₄
			—		—
$T_{\mathbf{N}}(\mathbf{K})$	240	320	320	123	67
$\sigma_{u_m/male}$	0,8	0,05	0,9	0,426	0,246

TABLEAU III

Moments magnétiques exprimés en magnétons de Bohr relatifs aux sites I et II, déduits des mesures de diffraction de neutrons

Composés	TiFe ₂ Se ₄	CrFe ₂ Se ₄	Fe ₃ Se ₄	CoFe ₂ Se ₄	NiFe2Se4
	—				—
$\mu_{ ext{site I}}$	3	4,5	3,25	~ 2	~ 1,9
$\mu_{ m site~II}$	1,1	2,2	1,94	~ 1	~ 0,9

M = Cr à M = Ni, parallèlement à la contraction déjà citée du paramètre c' de la maille (Tableau I). Ceci est le signe d'une délocalisation croissante des électrons 3d.

3. Résultats expérimentaux. — Pour le tracé des spectres Mössbauer, la source utilisée, ⁵⁷Co diffusé dans le chrome, est animée d'un mouvement à accélération constante. Les résultats sont analysés à l'aide d'un sélecteur multi-canaux fonctionnant en temps de vol. Les absorbants ont été obtenus en mélangeant de la poudre broyée avec de l'araldite à raison de 10 mg de fer naturel par cm². Les résultats expérimentaux nécessitent une bonne statistique (10⁶ coups par canal) à cause de l'absorption importante due au fort pourcentage de sélénium dans nos composés.

3.1 DOMAINE PARAMAGNÉTIQUE. — Au-dessus de la température d'ordre, les spectres Mössbauer sont constitués essentiellement de deux raies (Fig. 3, 4, 5). Le rapport d'intensité des deux raies est en général très proche de 1 et la largeur de raie en moyenne égale à $0,25 \pm 0,02$ mm/s. D'une façon générale ceci peut donc être interprété comme résultant soit de deux états de valence en égale proportion (deux



FIG. 2. — Diagramme de phase électronique T-b proposé par Goodenough reliant la température à l'énergie de transfert b.



FIG. 3. — Spectre Mössbauer du composé TiFe $_2$ Se $_4$ obtenu au-dessus de la transition magnétique.



FIG. 4. — Spectre Mössbauer du composé Fe_3Se_4 obtenu dans le domaine paramagnétique.

TABLEAU IV

Déplacements isomériques des raies 1 et 2 du fer, mesurées dans le domaine paramagnétique par rapport à la raie du ferrocyanure de sodium

La température de Curie-Néel pour $CrFe_2Se_4$ et Fe_3Se_4 étant au-dessus de 300 K, les mesures ont été effectuées à 350 K et ensuite ramenées à température ambiante pour la correction d'effet Doppler du second ordre. L'erreur sur les déplacements isomériques est estimée à \pm 0,03 mm/s.

Composés	TiFe ₂ Se ₄	CrFe ₂ Se ₄	Fe ₃ Se ₄	CoFe ₂ Se ₄	NiFe ₂ Se ₄
$\delta_1 \text{ (mm/s)}$ 0.41	0,41	0,44	0,47	0,51	0,47
$\delta_2 (\mathrm{mm/s})$	1,06	0,90	0,75	0,84	0,82



déplacements isomériques) soit d'un seul état de valence (cas d'un couplage quadrupolaire). Si nous caractérisons les positions des deux raies par leurs déplacements isomériques évalués en mm/s par rapport à la raie du ferrocyanure de sodium, à température ambiante, nous obtenons pour la série le tableau IV.

3.2 DOMAINE MAGNÉTIQUE. — Dans la région ordonnée magnétiquement, les spectres obtenus sont généralement complexes du fait des deux valences, Fe^{2+} et Fe^{3+} , qui peuvent être attribués au fer et de la présence de deux sites cristallographiques I (2(c)) et II (4(i)). Pour les composés avec M = Ti, Fe, Cr les spectres peuvent être interprétés comme résultant de deux sextuplets correspondant à deux champs internes $H_{\rm I}$ et $H_{\rm II}$, dont les valeurs à T = 4,2 K sont comprises entre 100 et 250 kOe (Fig. 6, 7). Pour les composés où M = Co, Ni, les spectres



FIG. 6. — Spectre Mössbauer magnétique de TiFe₂Se₄.



FIG. 7. — Spectre Mössbauer magnétique de Fe₃Se₄.

peuvent être interprétés de la même façon mais les champs magnétiques sont très faibles, de 40 à 120 kOe (Fig. 8). Toutes ces valeurs sont reportées sur le tableau V. On y remarque une décroissance nette entre les composés avec M = Ti, Cr, Fe et ceux avec Co, Ni. Les erreurs les plus importantes \pm 10 kOe

TABLEAU V

Valeurs des champs magnétiques hyperfins relatifs aux sites I et II mesurés au niveau des noyaux de fer

Ces valeurs sont exprimées en kOe. Les erreurs les plus importantes \pm 10 kOe concernent les composés à champs faibles, car il y est plus difficile de décomposer avec précision les spectres correspondants.

Composés	TiFe ₂ Se ₄	$CrFe_2Se_4$	Fe ₃ Se ₄	$CoFe_2Se_4$	NiFe ₂ Se ₄
$H_{\rm I}$ (Fe)	221 ± 5	248 ± 5	230 ± 5	115 ± 10	72 ± 10
H _{II} (Fe)	130 ± 5	141 ± 5	110 ± 5	75 ± 10	35 ± 10



FIG. 8. — Spectre Mössbauer magnétique de CoFe₂Se₄.

sont relatives aux composés à champs magnétiques hyperfins faibles, car il est difficile de décomposer avec beaucoup de précision les spectres correspondants : ils résultent en effet de la superposition de sextuplets, dont la distance entre les raies composantes excède à peine la largeur de raie.

4. Discussion. — INTRODUCTION. — Selon Mott [5], l'interaction fondamentale qui amène la localisation des électrons d dans les composés de métaux de transition (bandes étroites, demi-pleines) est U, l'énergie potentielle due à la répulsion électronique intraatomique. C'est la même interaction qui exige que les orbitales électroniques soient occupées par un seul électron, dont les spins sont couplés parallèlement selon la règle de Hund. Si $U \gg W$, W étant la largeur de bande, le corps est isolant. Par contre, si $U \ll W$, le corps est métallique sans moment magnétique. Il existe cependant une région $U \leq W$ où les électrons peuvent être délocalisés, sans pour autant que le moment magnétique soit nul. Les calculs de ces effets touchant les problèmes de corrélations multiélectroniques sont très difficiles à résoudre par la théorie et l'approche habituelle consiste à étudier les propriétés de certains hamiltoniens simplifiés, notamment celui de Hubbard [6].

Une autre approche de base, phénoménologique et chimique, qui est pratique pour l'interprétation des résultats expérimentaux dans la plupart des composés est due à Goodenough. Il définit deux paramètres critiques caractérisant une limite entre d'une part les électrons localisés (appartenant aux orbitales atomiques ou moléculaires) et d'autre part les électrons collectifs [7] (appartenant au cristal tout entier). Les deux paramètres sont : R_c distance cation-cation critique et b_c valeur critique de l'énergie de transfert entre deux états Φ_i et Φ_j sur deux atomes voisins. L'énergie de transfert se définit comme $b_{ij} = (\Psi_i, h\Psi_j) \simeq \varepsilon \Delta_{ij}$ où h représente la différence d'énergie dans le potentiel local du cation i due à la présence du cation j, & l'énergie d'un électron et $\Delta_{ii} = (\Psi_i, \Psi_i)$ l'intégrale de recouvrement. Le paramètre b représente l'énergie de transfert d'un électron d'un site i à un site j sans changement de spin. Dans le cas d'un cation en symétrie octaédrique, il considère deux intégrales de recouvrement Δ_{cc} intégrale de recouvrement entre des orbitales t_{2g} de deux cations voisins et Δ_{cac} entre deux orbitales e_g cationiques dirigées vers le même anion. Pour $R < R_c$ et b_{cac} (cation-anion-cation) > b_c , on doit utiliser un modèle de bande et $R > R_c$, $b_{cac} < b_c$, le modèle de champ des ligandes. Selon Goodenough, les niveaux t_{2g} et e_g situés dans le gap énergétique entre la bande de valence et la bande de conduction peuvent être élargis en bandes [8]. Sous l'effet de la covalence (mélange avec les orbitales 4p du Se), eg devient une orbitale d'électrons collectifs. Quant au niveau t_{2g} , il peut s'élargir s'il établit une liaison cation-cation réalisable seulement pour les distances métal-métal inférieures à la distance critique R_c . Dans ce modèle b_{cac} croît de l'oxygène au tellure, augmente avec la charge formelle m du cation considéré et pour m donné est minimale pour une valeur globale du spin atomique maximale.

Afin de décrire la grandeur des interactions entre électrons 3d, Goodenough a établi un diagramme [9] de phase phénoménologique au moyen de trois paramètres : deux variables physiques, la température Tet le nombre n_1 d'électrons par orbitales dégénérées susceptibles d'interagir et le paramètre phénoménologique b (énergie de transfert d'un électron) qui reflète la force des interactions entre électrons d sur des atomes voisins. Il ne tient pas compte des interactions à longue distance qui peuvent intervenir dans la région métallique. Le paramètre b peut être relié à certaines variables physiques telles que la distance cation-cation ou la covalence avec les anions les plus proches. Il propose donc un diagramme [9] (Fig. 2) reliant la température de Néel T_N et l'énergie de transfert b.

Dans le domaine des électrons 3d localisés ($b < b_c$), $T_{\rm N}$ croît lorsque l'énergie de transfert b croît et dans celui des électrons collectifs ($b > b_c$), T_N décroît lorsque b croît. T_N passe par un maximum quand $b = b_{c}$ (région de transition très étroite). L'évolution des valeurs de T_N pour nos composés (Tableau II) peut être liée à la décroissance du paramètre c' (Tableau I). Nous savons en effet que le mécanisme d'échange direct Fe-M ou Fe-Fe suivant l'axe c'est prédominant et donne lieu à une interaction négative. En conclusion, les résultats expérimentaux caractéristiques d'une délocalisation électronique progressive de la couche 3d, tels que a) les distances cation-cation et la grandeur de la maille, b) la valeur de la résistivité et sa variation en fonction de la température, c) la valeur des moments magnétiques et températures de Néel permettent de situer les composés dans les différentes zones de ce diagramme (Fig. 2). Les composés CoFe₂Se₄ et NiFe₂Se₄ sont situés dans la zone intermédiaire (b_c, b_m) des électrons collectifs, Fe₃Se₄ $(T_N = 320 \text{ K})$ et CrFe₂Se₄ $(T_N = 320 \text{ K})$ sont proches de la valeur critique de l'énergie de transfert b_c et TiFe₂Se₄ est positionné dans la zone des électrons localisés. Compte tenu de ces remarques importantes pour la compréhension des propriétés physiques de l'ensemble de la série, nous allons discuter essentiellement trois composés :

1) $TiFe_2Se_4$: composé où les électrons du fer sont en majorité localisés (description satisfaisante par le modèle du champ des ligandes).

2) Fe_3Se_4 : composé limite entre le modèle du champ des ligandes et le modèle de bande.

3) $CoFe_2Se_4$: composé proche du cas métallique.

4.1 ÉTUDE DE TiFe₂Se₄. — Ce composé possède la maille la plus grande de la série et peut être décrit dans le modèle de champ de ligandes. Les distances cation-cation y sont assez importantes (domaine d'énergie de transfert $b < b_c$ du diagramme de Goodenough). D'autre part, les distances Fe-Se mesurées [10] nous indiquent que l'effet de covalence est le plus faible de la série [9] (énergie de transfert cation-anion-cation b_{cac} faible). La valeur de l'énergie de transfert cation-anion-cation b_{cac} permet d'utiliser la description classique par le champ des ligandes du niveau 3dⁿ en deux sous-niveaux localisés t_{2g} et e_g situés dans la bande interdite assez importante séparant la bande de valence (à prédominance 4p (Se)), de la bande de conduction vide (à prédominance 4s (M)). Le spectre Mössbauer obtenu à température ambiante (Fig. 3) se compose de deux raies sensiblement de même intensité situées à $\delta_1 = 1,06$ mm/s et $\delta_2 = 0,41$ mm/s par rapport à la raie du ferrocyanure de sodium (Tableau IV). Dans un modèle covalent, deux possibilités s'offrent à nous :

4.1.1 Soit la présence d'une seule configuration électronique $3d^6 4s^x$ (x étant la contribution électronique 4s en % [11]) située dans un environnement octaédrique peu déformé et donnant un doublet quadrupolaire d'écartement $1/2 e^2 qQ = 0,65$ mm/s. Le déplacement isomérique correspondant à cette configuration est alors $\delta = 0,74$ mm/s par rapport à la raie du ferrocyanure de sodium.

4.1.2 Soit l'existence de deux configurations électroniques différentes $3d^5 4s^{y}$ et $3d^6 4s^{x}$ correspondant à deux raies de déplacement isomérique δ_1 et δ_2 .

Dans le premier cas, la petite dissymétrie de l'octaèdre de sélénium entourant les ions Fe^{2+} , situés dans des sites équivalents (4(i) cationiques) provoquerait un seul couplage quadrupolaire agissant sur une configuration électronique covalente. Le déplacement isomérique $\delta = 0,74$ mm/s est situé à la limite de ceux rencontrés habituellement pour un Fe²⁺ covalent. Cette hypothèse implique d'autre part de situer les deux ions Fe²⁺ dans des sites équivalents 4(i)

et le titane dans les sites 2(c) puisque nous n'observons qu'un seul couplage quadrupolaire. Ceci est contraire aux résultats de diffraction neutronique qui indiquent une disposition analogue à celle d'un spinelle inverse. Ces données nous incitent donc à préférer la deuxième hypothèse (Fe²⁺ et Fe³⁺, situés dans des octaèdres peu déformés). Le modèle de valence qui en résulte Fe^{3+} [Fe^{2+} Ti³⁺] Se²⁻₄ est confirmé par les valeurs des champs magnétiques hyperfins obtenus en dessous de $T_{C-N} = 240$ K. Le spectre Mössbauer indique en effet la présence de deux champs magnétiques hyperfins de grandeur $H_{\rm I} = 221$ kOe et $H_{\rm II} = 130$ kOe (Fig. 6). La présence de ces deux champs hyperfins écarte définitivement notre première hypothèse. Il est utile d'évaluer le champ de contact par unité de spin $H_{\rm C}/2$ S. $H_{\rm I}$ peut être relié au moment magnétique de 3 $\mu_{\rm B}$ mesuré pour le site I par diffraction neutronique (Tableau III) : ceci correspond à 74 kOe/ μ_B pour un ion Fe³⁺ octaédriquement coordonné par des ligandes séléniums dans un cas d'électrons localisés (pour une configuration électronique 3d⁵, la contribution orbitale est nulle et dipolaire très faible). En ce qui concerne le Fe^{2+} (3d⁶) dans le cas d'une interaction quadrupolaire faible, les contributions dipolaires et orbitales ne sont pas en général importantes.

Cette correspondance d'environ 74 kOe/ μ_B représente la contribution de contact pour les séléniures. L'étude réalisée par Fatséas sur les composés Fe_{1-x}Se permet d'attribuer pour Fe₇Se₈ un champ hyperfin au noyau de l'atome de fer H = 298 kOe correspondant à un moment magnétique mesuré par diffraction de neutrons de 4,5 μ_B [12] d'où l'on déduit

$$H_{\rm C}/2 S = 66 \, {\rm kOe}/\mu_{\rm B}$$
.

Le coefficient de proportionnalité, fonction très sensible de la covalence, peut donc être estimé pour les séléniures à environ 70 kOe/ $\mu_{\rm B}$. Par la suite, nous utiliserons cette valeur pour évaluer les moments magnétiques du fer sur les sites I et II. Les moments magnétiques de Fe³⁺ et Fe²⁺ ainsi calculés sont alors $\mu_{\rm I} = 3,15 \ \mu_{\rm B}$ et $\mu_{\rm II} = 2 \ \mu_{\rm B}$. Pour le site II, nous ne pouvons comparer directement les moments magnétiques mesurés par effet Mössbauer et par diffraction neutronique, car pour cette dernière technique, le moment magnétique mesuré est moyenné entre ceux des cations Fe et M (Tableau III), c'est-à-dire :

$$\mu_{\rm II}$$
 (neutrons) = $\frac{\mu_{\rm Fe^{2+}} + \mu_{\rm Ti^{3+}}}{2} = 1.1 \ \mu_{\rm B}$

Nous pouvons alors estimer approximativement la valeur du moment de l'ion titane soit :

$$\mu_{\mathrm{Ti}^{3+}} = 0.2 \ \mu_{\mathrm{B}} \ .$$

L'ion titane est donc presque complètement dépourvu d'électrons magnétiques (généralement le cas dans ce type de composés et compte tenu de cette faible valeur, son électron d doit être délocalisé). Les valeurs assez réduites des champs magnétiques hyperfins par rapport à ceux rencontrés dans les fluorures et oxydes de fer s'expliquent par une réduction du terme de contact H_C due au mélange des orbitales 3d du fer et 4p du Se et à la contribution 4s (Fe). En effet, nous savons que la contribution $| \Psi_{4s}(0) |^2$ est de signe contraire aux trois précédentes $\sum_{n=1}^{3} | \Psi_{ns}(0) |^2$. Dans le cas du Fe²⁺, la contribution orbitale H_{ORB} positive assez importante, due au rôle joué par le sixième électron d, se retranche de la contribution de contact ($H_C < 0$) et le champ magnétique hyperfin observé est en définitive doublement affecté d'une part par la réduction du terme de contact et d'autre part par la contribution orbitale H_{ORB} qui se retranche à H_C .

Selon White et Mott [13], les mélanges des orbitales 3d du fer et 4p du sélénium peuvent réduire le terme de répulsion intraatomique U sur les ions fer, ce qui a pour effet de diminuer les valeurs du moment magnétique et également du champ magnétique hyperfin.

L'interprétation des spectres Mössbauer pour le composé à électrons localisés $TiFe_2Se_4$ nous amène donc à proposer le schéma de valence $Fe^{3+}[Fe^{2+}Ti^{3+}]Se_4^{2-}$ et souligne le rôle important joué par la covalence dans la grandeur des interactions hyperfines magnétiques. Les moments magnétiques des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} sont réduits respectivement d'environ 40 % et 50 %, tandis que celui attribué à l'ion titane est très faible.

4.2 Fe_3Se_4 . — Ce composé a été étudié systématiquement en fonction de la température. Quelques résultats préliminaires ont déjà été présentés [1] et nous présentons ici les points importants de notre travail sur Fe_3Se_4 .

4.2.1 Résultats expérimentaux. — Au-dessus de la température d'ordre $T_{C-N} = 320$ K, le spectre Mössbauer se compose de deux raies situées par rapport à la raie du ferrocyanure de sodium à $\delta_1 = 0.47 \text{ mm/s}$ et $\delta_2 = 0.75 \text{ mm/s}$. En fait, ces deux raies ne sont pas semblables (hauteur et largeur différentes, mais leur rapport d'intensité (surface) est voisin de l'unité (Fig. 4). L'asymétrie observée ne dépend pas de la température d'après les spectres obtenus à des températures différentes dans le domaine paramagnétique (Fig. 9). Dans le domaine magnétique, le spectre obtenu est complexe, mais il est possible de le décomposer en deux sextuplets correspondant à deux champs hyperfins $H_{\rm I}$ = 230 \pm 5 kOe et $H_{\rm II}$ = 110 ± 5 kOe. Le couplage quadrupolaire observé à 4,2 K pour ces deux sextuplets est différent : $(e^2 qQ)_I = 0.6 \pm 0.03 \text{ mm/s et}$

$$(e^2 qQ)_{\rm II} = 1.2 \pm 0.03 \text{ mm/s}$$

L'intensité relative des deux sextuplets $S_{\rm I}/S_{\rm II} \approx 1/2$ correspondant à $H_{\rm I}$ et $H_{\rm II}$ indique que deux fois plus d'atomes de fer contribuent à $H_{\rm II}$ plutôt qu'à $H_{\rm I}$.



FIG. 9. — Evolution en fonction de la température $(T > T_{C-N})$ du spectre Mössbauer de Fe₃Se₄.

4.2.2 Choix du modèle. — Nous avons tenté tout d'abord d'expliquer le spectre dans le domaine paramagnétique par un modèle ionique. Dans cette hypothèse, la neutralité électrique de Fe₃Se₄ impose deux fois plus d'ions ferriques que d'ions ferreux $(2 \text{ Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{Se}_4^{2-})$. Les intensités des deux raies Mössbauer paramagnétiques devraient être dans le rapport 2/1 en l'absence de couplage quadrupolaire. L'existence d'un couplage quadrupolaire pour l'ion Fe^{2+} élargirait la raie Fe^{2+} et diminuerait sa hauteur. En tenant compte de l'évolution de la covalence dans la série liée à la dimension des octaèdres de sélénium, on ne peut pas attribuer les déplacements isomériques observés à des raies correspondant aux configurations covalentes du fer trivalent et divalent. Nous avons alors proposé une seconde hypothèse impliquant l'existence d'une valence intermédiaire sur les deux sites de fer, résultant de la dynamique des électrons d dans le réseau cristallin (modèle de saut électronique déjà proposé pour la magnétite Fe₃O₄ [14], [15] et les tellurures de chrome et de manganèse [16]. Le mécanisme de saut électronique qui explique la présence d'une configuration électronique moyennée dans le temps conduisant dans notre cas à $\delta = 0.65$ mm/s et $1/2 e^2 qQ = 0.28$ mm/s

induit une fluctuation dans le temps de l'environnement électrique des noyaux de fer. Nous pouvons par exemple utiliser une fonction échelon f(t) représentant la fluctuation dans le temps du gradient de champ électrique au niveau du noyau sonde. Les paramètres Mössbauer tels que le déplacement isomérique et le couplage quadrupolaire peuvent grossièrement dans ce modèle : être calculés $\overline{\delta_{\rm c}} \simeq 0.6$ mm/s et $\overline{1/2 \ e^2 \ qQ} \simeq 0.24$ mm/s valeurs comparables à celles observées. Il reste à vérifier si la fluctuation du gradient de champ électrique entraîne une asymétrie du spectre Mössbauer : ceci peut être fait en utilisant le modèle de Blume [17]. On admet un processus de saut d'un électron entre plusieurs états entraînant un changement de la valeur du gradient de champ électrique au noyau. En admettant de plus que la symétrie cristalline impose un gradient de champ axial, celui-ci donnera lieu à une interaction hyperfine dépendant du temps :

$$v(t) = \frac{3 I_z^2 - I^2}{4 I(2 I - 1)} Qf(t)$$

où Q est le moment quadrupolaire du noyau et où $f(t) = eV_{zz}(t)$ peut prendre des valeurs f_i , suivant l'état i dans lequel se trouve l'électron. Contrairement à Blume, nous ne considérons pas que l'on a deux valeurs égales en valeur absolue et opposées de f, ce qui ici n'a pas de raison d'être. Le calcul montre alors que dans le cas du fer, les deux raies obtenues seraient de même hauteur et même largeur. Donc l'asymétrie d'un spectre Mössbauer quadrupolaire, au-dessus de la température d'ordre, ne peut être due à une fluctuation du gradient de champ électrique au noyau, mais peut être due à la fluctuation dans le temps du champ hyperfin magnétique.

4.2.3 Modèle proposé. - Nous avons élaboré un modèle basé sur les propriétés électroniques et structurales bien particulières de Fe₃Se₄ [1], c'est-à-dire d'une part une anisotropie importante entre l'axe c' et les plans perpendiculaires à cet axe, d'autre part, une succession de plans lacunaires en 2(c) et de plans pleins de cation (densité de charge positive plus grande) en 4(i), perpendiculairement à l'axe c'. Sur l'ensemble des 9 électrons correspondant aux trois atomes de fer qui tendent à adopter une configuration électronique stable 3d⁵, il est vraisemblable d'admettre que l'un au moins des électrons n'est pas localisé au voisinage d'un ion déterminé, les huit autres étant davantage localisés au voisinage des 4 séléniums pour satisfaire aux liaisons de covalence. Dans ce composé ferrimagnétique, la variation de l'intégrale d'échange entre les atomes de fer des sites I et II suivant l'axe c', est responsable de la transition magnétique, du fait du passage d'électrons dans une bande de conduction σ^* [9]. Dans le domaine des hautes températures $(T > T_{C-N} = 320 \text{ K})$, les spins fluctuent très rapidement dans le temps et la présence d'un champ hyperfin fluctuant explique l'asymétrie du doublet quadru-

polaire observée en effet Mössbauer [18]. En dessous de la température d'ordre, des électrons se piègent au voisinage des plans II de fer, sans lacunes, à densité moyenne de charge positive la plus grande. Cette propriété différencie ainsi les sites I et II de fer et se trouve vérifiée par l'observation à 4,2 K de deux champs magnétiques et quadrupolaires différents. Cette hypothèse de blocage électronique accompagnant la transition magnétique, sur les plans de charge positive la plus grande de la structure, nous permet d'expliquer les résultats expérimentaux de part et d'autre de la transition magnétique. Comme le site II est uniquement occupé par des atomes de fer, nous pouvons comparer directement les moments mesurés par diffraction neutronique et en effet Mössbauer : de ces dernières mesures, nous déduisons (pour $H_{\rm C}/2 S = 70 \text{ kOe}/\mu_{\rm B}$) $\mu_{\rm I} = 3,4 \mu_{\rm B}$ et $\mu_{\rm II} = 1,6 \mu_{\rm B}$ en bon accord avec ceux obtenus par diffraction neutronique $\mu_{I} = 3,25 \ \mu_{B}$ et $\mu_{II} = 1,94 \ \mu_{B}$. Le blocage électronique s'accompagne donc de façon nette, d'une différenciation des sites de fer I et II et entraîne des champs hyperfins magnétiques et quadrupolaires différents. D'autre part, à haute température, notre modèle nous permet de considérer des configurations électroniques équivalentes pour les atomes de fer $(3d^5 4s^x)$, dont le couplage est peu sensible à l'environnement octaédrique. Dans ce domaine de température, les champs hyperfins magnétiques fluctuent rapidement dans le temps. Ils se superposent aux champs quadrupolaires statiques déjà existants et créent ainsi une asymétrie du doublet quadrupolaire observée sur nos spectres [1].

Remarque : cas de $CrFe_2Se_4$. — Ce composé se situe également près de la limite $b = b_c$ sur le diagramme de phase (T, b) de Goodenough $(T_{C-N}$ identique à celle de Fe₃Se₄), mais présente des propriétés caractéristiques de la zone des électrons localisés : une résistivité $\rho \simeq 10^{-2} \ \Omega.$ cm, des paramètres de maille et des distances cation-cation plus importants que Fe_3Se_4 , des déplacements isomériques δ_1 et δ_2 caractéristiques de deux configurations covalentes 3d⁵ et 3d⁶ et des moments magnétiques (mesurés par diffraction neutronique) ainsi que des champs magnétiques hyperfins les plus grands de la série. Les déplacements isomériques corrigés de l'effet Doppler du second ordre $(T_{\text{mesure}} = 350 \text{ K})$ et ramenés à température ambiante $\delta_1 = 0,44$ mm/s et $\delta_2 = 0,90$ mm/s (Tableau IV) correspondent de façon satisfaisante aux deux valences 3^+ et 2^+ du fer (degré de covalence de 33 % et 40 % respectivement selon Danon). Il en résulte une valence 3⁺ pour le chrome. On lui associe donc le modèle de valence Fe³⁺ [Fe²⁺ Cr³⁺]Se²⁻ d'après les valeurs des déplacements isomériques observés et des champs magnétiques hyperfins, car l'hypothèse de valence est confirmée par les moments magnétiques mesurés en diffraction neutronique et ceux déduits de la mesure des champs hyperfins (Tableaux III et V). On en déduit le moment magnétique du chrome $\mu_{Cr} = 2,3 \ \mu_{B}$. CrFe₂Se₄, bien que proche de la limite

entre électrons localisés et collectifs, présente des propriétés de localisation électronique plus importantes que Fe_3Se_4 .

4.3 CoFe₂Se₄ : composé a électrons d en majo-RITÉ DÉLOCALISÉS. --- Pour ce composé, les paramètres de maille sont les plus petits de la série : a' = 6,15 Å, b' = 3,54 Å et c' = 10,92 Å. Si nous reprenons le modèle de Goodenough [7], il en résulte des distances métal-métal inférieures ou légèrement supérieures à la distance cation-cation critique $R_c = 3,47$ Å. Ainsi pour CoFe₂Se₄, la distance métal-métal sur l'axe c est 2,80 Å et dans le plan ces distances sont de 3,51, 3,53, 3,54 Å. Sous l'effet des faibles distances Fe-Se (donc d'une augmentation de la covalence) e_a devient une orbitale d'électrons collectifs et forme une bande étroite dans notre modèle énergétique. De même t₂₀ doit s'élargir à cause des plus faibles distances cationcation et du recouvrement important des orbitales cationiques, établissant par le fait même une liaison cation-cation. Comme les distances Fe-Se et cationcation sont plus courtes que pour Fe₃Se₄ composé limite de la série, nous devons traiter CoFe₂Se₄ par un modèle de bandes. La température de transition magnétique de CoFe₂Se₄, 123 K nous indique que l'énergie de transfert se situe dans la zone (b_c, b_m) de la figure 2. La courbe de résistivité $\rho = f(T)$ indique une résistivité indépendante de la température et valant $1.6 \times 10^{-3} \Omega. \text{cm} (4 \times 10^{-4} \text{ pour NiFe}_2\text{Se}_4)$. L'énergie d'activation est donc nulle à toutes les températures pour ces composés et le mécanisme de conductibilité semble très proche ici de celui des métaux. La conduction de type métallique peut provenir du fait que la bande e, à moitié remplie soit très proche de la bande de conduction : dans ce cas à haute température, les électrons 3d sont donc fortement délocalisés. Nous devons nous attendre donc à un caractère magnétique très peu marqué pour les électrons 3d dû au mélange de leurs orbitales avec celles des ligandes et à leur caractère collectif. Ainsi les moments magnétiques mesurés par diffraction de neutrons sont faibles : $\mu_{\rm I} \simeq 2 \ \mu_{\rm B}, \ \mu_{\rm II} \simeq 1 \ \mu_{\rm B}.$

4.3.1 Résultats expérimentaux. — A température ambiante, les spectres Mössbauer sont constitués de deux raies asymétriques (Fig. 10) dont les déplacements isomériques correspondants sont à température ambiante $\delta_1 = 0.84$ mm/s et $\delta_2 = 0.51$ mm/s donc proches de ceux des raies de Fe₃Se₄ (Tableau IV). Dans le domaine magnétique, nous obtenons une raie très large où se superposent deux champs hyperfins magnétiques faibles compte tenu du caractère de délocalisation électronique important. L'existence de ces deux champs magnétiques est déduite par comparaison avec les spectres de Fe₃Se₄ près de la transition magnétique et ceci est confirmé par la disposition du type spinelle inverse des cations dans les sites octaédriques. On peut les estimer très approximativement à T = 4,2 K : $H_I = 115$ kOe et $H_{\rm II} = 75$ kOe. L'empiètement des raies dont résulte



FIG. 10. — Spectre Mössbauer de CoFe₂Se₄ dans le domaine paramagnétique.

la complexité des spectres vient du fait que la distance entre les raies d'un même sextuplet est ici inférieure ou égale à la largeur de raie ($\Gamma \simeq 0.28$ mm/s).

4.3.2 Interprétation. — Au-dessus de la température d'ordre, nous interprétons nos spectres comme un doublet quadrupolaire asymétrique de couplage très faible et de déplacement isomérique correspondant aux configurations 3d⁵. Dans les composés CoFe₂Se₄ et NiFe₂Se₄, les propriétés de délocalisation électronique nous indiquent un nombre important d'électrons de conduction à haute température, car les intégrales de mélange entre les orbitales cationiques sont plus importantes que pour les composés qui les précèdent dans la série. En effet, les liaisons de covalence satisfaites (8 électrons mis en jeu), les configurations qui en résultent sont du type 3d⁵ pour le fer et 3 d⁷ pour le cobalt. Or, les configurations 3d⁵ du fer étant très stables énergétiquement ce sont les électrons d du cobalt qui auront tendance à se trouver dans une bande de conduction σ^* . Le fer dans CoFe₂Se₄ possède les mêmes propriétés que dans Fe₃Se₄ et est caractérisé par des configurations 3d⁵ plongées dans un fond continu d'électrons de conduction. Il en résulte donc pour CoFe₂Se₄ une configuration 3d⁵ avec un déplacement isomérique par rapport à la raie du ferrocyanure de sodium $\delta = 0.67$ mm/s, et un champ quadrupolaire $1/2 e^2 qQ = 0.35$ mm/s. A haute température dans ces composés, le rôle des électrons de conduction est essentiel et l'asymétrie du doublet quadrupolaire peut être attribuée de même aux phénomènes de relaxation spin-spin. Comme auparavant en dessous de la température d'ordre, les électrons de conduction vont avoir tendance à se piéger dans les plans autour desquels la densité moyenne de charge positive est la plus grande, donc dans les plans pleins (Fe-Co). En ce qui concerne les champs internes, nous devons nous attendre à des interactions magnétiques très affaiblies par la covalence et le mélange direct des orbitales cationiques. Nous déduisons des valeurs des champs hyperfins les moments magnétiques $\mu_{Fe_I} = 1,65 \mu_B$ et $\mu_{Fe_{II}} = 1,10 \ \mu_{B}$. Nous pouvons directement comparer les valeurs des moments μ_{Fer} pour les composés précédents à celles obtenues par diffraction neutronique (Tableau III). Nous constatons un accord beaucoup moins bon vraisemblablement dû à l'imprécision du facteur de forme utilisé aux neutrons pour des cations à électrons 3 d délocalisés et peut-être aussi au fait que la correspondance $H_{\rm C}/2 S = 70 \text{ kOe}/\mu_{\rm B}$ ne s'applique pas ici par suite de l'importance des électrons de conduction. De la formule

$$\mu_{\rm II}(\rm neutrons) = \frac{\mu_{\rm Fe_{\rm II}} + \mu_{\rm Co}}{2},$$

on peut tirer la valeur du moment magnétique du cobalt : $\mu_{C_0} \simeq 0.9 \ \mu_B$. Pour le composé NiFe₂Se₄, l'interprétation est la même que pour CoFe₂Se₄. En effet, à haute température, un déplacement isomérique $\delta = 0.64 \text{ mm/s}$ et un couplage quadrupolaire $1/2 \ e^2 \ qQ = 0.33 \text{ mm/s}$ correspondent à une configuration électronique $3d^5$. A basse température, nous observons deux champs magnétiques hyperfins

$$H_{\rm I} = 72$$
 kOe et $H_{\rm II} = 35$ kOe

auxquels correspondent les moments magnétiques $\mu_{\rm Fe_I} = 1.1 \ \mu_{\rm B}$ et $\mu_{\rm Fe_{II}} = 0.53 \ \mu_{\rm B}$. On en déduit un moment magnétique de 1.25 $\mu_{\rm B}$ pour le nickel.

CONCLUSION. — Ces valeurs excessivement faibles des champs magnétiques hyperfins et moments magnétiques montrent que les interactions magnétiques sont très sensibles à la variation des distances métalmétal. L'effet des interactions d'échange Fe-Fe, Fe-Ni_{axe}, Fe-Co_{axe} sur les propriétés magnétiques de ces composés est considérablement modifié par le mélange direct : nous sommes ici très proches du cas métallique. D'une part, la contribution de contact est diminuée par la modification du spin global de l'ion (mécanisme de polarisation de cœur moins intense), d'autre part, la contribution $|\Psi_{4s}(0)|^2_{\text{conduction}}$ est ici importante. Le terme orbital H_{ORB} , nul pour le champ hyperfin le plus grand affecte légèrement le champ hyperfin magnétique du site II. Dans ces cas de délocalisation extrême, nous pouvons constater qu'il est très difficile de contrôler efficacement les variations des interactions magnétiques, en fonction des divers paramètres qui peuvent les affecter. Dans ces composés, l'effet des interactions d'échange est très différent du cas de Fe_3Se_4 et le faible ferrimagnétisme observé est caractéristique d'un fort pourcentage d'électrons 3d dans la bande de conduction et mélangés par covalence.

5. Conclusion générale. — La série des composés MFe_2Se_4 (M = Ti, Cr, Fe, Co, Ni) est intéressante, car selon la nature du cation M, on observe des propriétés caractéristiques d'un état localisé ou collectif pour les électrons 3d : la technique employée, très sensible aux délocalisations de la couche 3d a permis de suivre l'évolution des termes d'énergie hyperfins électriques et magnétiques. En ce qui concerne les états de valence des composés MFe₂Se₄, nous observons sur les spectres que deux composés TiFe₂Se₄ et CrFe₂Se₄ présentent des déplacements isomériques caractéristiques d'un fer divalent et trivalent (confirmation sur les spectres obtenus à basse température). Pour les composés Fe₃Se₄, NiFe₂Se₄ et CoFe₂Se₄ nous devons tenir compte du fond continu électronique dû aux électrons de conduction et mettons en évidence des configurations proches de 3d⁵. Ces configurations présentent des déplacements isomériques de 0,61-0,66 mm/s par rapport à la raie de ferrocyanure de sodium et des couplages quadrupolaires faibles allant de $1/2 e^2 qQ = 0.28$ à 0.35 mm/s. Nous attribuons l'asymétrie des doublets quadrupolaires à une fluctuation rapide du champ magnétique hyperfin. A basse température, les résultats expérimentaux sont comparés à ceux obtenus par diffraction neutronique. En utilisant la correspondance $H_{\rm C}/2 S \sim 70 \ \rm kOe/\mu_{\rm B}$ qui semble justifiée pour les séléniures, nous pouvons voir sur le tableau VI que l'accord entre moments magnétiques déduits des champs hyperfins et ceux mesurés par diffraction de neutrons, est satisfaisant pour le site I. De la même manière, nous mesurons également les champs magnétiques pour le fer sur le site II. Du fait que la diffraction neutronique fournit un moment magnétique moyen correspondant aux cations M et Fe sur le site II, nous pouvons estimer la valeur du moment magnétique du cation M (Tableau VII). Ces estimations des moments magnétiques des cations M ($\Delta \mu_{\rm M} = \pm 0.3 \ \mu_{\rm B}$) permettent de contrôler les schémas de valence proposés dans le cas de composés à électrons localisés et de connaître le degré de délocalisation des électrons 3d des cations M. Pour Fe₃Se₄, nous comparons directement $\mu_{\rm Fe_{II}}$ (Mössbauer) = 1,6 \pm 0,2 $\mu_{\rm B}$ et $\mu_{\rm Fe_{II}}$ (neutrons) = 1,94 $\mu_{\rm B}$ puisque les sites II ne contiennent que des atomes de fer. Les grandes différences entre les champs magnétiques hyperfins à saturation de TiFe₂Se₄, CrFe₂Se₄, Fe₃Se₄ (de l'ordre de 230 kOe) et ceux de CoFe₂Se₄ et NiFe₂Se₄ $(\sim 80 \text{ kOe})$ reflètent les propriétés de délocalisation électronique. La délocalisation croissante du titane

TABLEAU VI

Valeurs des moments magnétiques $\mu(H_1)$ déduits des champs magnétiques hyperfins mesurés en spectroscopie Mössbauer (utilisant $H_C/2$ S = 70 kOe/ μ_B) comparés aux valeurs des moments magnétiques μ_1 obtenus par diffraction des neutrons (exprimés en magnétons de Bohr).

Composés	TiFe ₂ Se ₄	CrFe ₂ Se ₄	Fe ₃ Se ₄	CoFe ₂ Se ₄	$NiFe_2Se_4$
$\mu (H_{I})$ Mössbauer	$3,2 \pm 0,2$	$3,7 \pm 0,2$	$3,4 \pm 0,2$	$1,65 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,4$
$\mu_{\rm I}$ (neutrons)	3	4,5	3,25	2	1,9

TABLEAU VII

 μ_{II} est le moment magnétique moyen correspondant aux cations M et Fe sur le site II (diffraction neutronique), $\mu_{Fe_{II}}$ exprime la valeur du moment du fer sur le site II, déduite de la mesure du champ magnétique hyperfin. De ces premières valeurs, nous déduisons une valeur approximative du moment magnétique. Ces valeurs sont exprimées en magnétons de Bohr.

Composés	TiFe ₂ Se ₄	$CrFe_2Se_4$	CoFe ₂ Se ₄	NiFe2Se4
		—		
$\mu_{\rm II}$ (neutrons)	1,1	2,2	1	~ 0,9
$\mu_{\rm Fe_{II}}$ (Mössbauer)	1,9	2,1	1,1	~ 0,53
μ (cation M) M = Ti, Cr, Co, Ni	0,3	2,3	0,9	1,25

au nickel semble liée aux variations des paramètres cristallins et aux distances métal-métal. Elle peut être également mise en évidence par les mesures de résistivité électrique. La technique de l'effet Mössbauer nous a permis de tester la sensibilité des mécanismes qui peuvent affecter les couches extérieures 3d (covalence-passage d'électrons dans la bande de conduction) et permet de suivre de près l'évolution des propriétés électriques, cristallographiques et magnétiques des séléniures de métaux de transition. **Remerciements.** — Nous remercions le professeur Bertaut pour nous avoir suggéré cette étude et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail. Les conseils et discussions avec MM. J. M. D. Coey, J. C. Hocquenghem, B. K. Chakraverty, M. Belakhovsky et M. le professeur Goodenough nous ont été très précieux. Nous remercions également MM. Berodias et Chevreton ainsi que M^{me} Lambert pour la préparation des substances et pour nous avoir communiqué leurs résultats avant publication.

Bibliographie

- [1] REGNARD, J. R. et HOCQUENGHEM, J. C., J. Physique 32 (1971) C1-268.
- [2] LAMBERT-ANDRON, B. et BERODIAS, G., Solid. State Commun. 7 (1969) 623.
- [3] BABOT, D., BERODIAS, G. et LAMBERT-ANDRON, B., J. Physique 32 (1971) C1-985.
- [4] SERRE, J., GIBART, P. et BONNEROT, J., J. Physique 30 (1969) 93.
- [5] MOTT, N. F. et ZINAMON, Z., Rep. Prog. Phys. 33 (1970) 881.
- [6] HUBBARD, J., Proc. R. Soc. A 277 (1964) 237, Proc.
 R. Soc. A. 281 (1964) 401.
- [7] GOODENOUGH, J. B., Colloque International du CNRS, Orsay, 157 (1965) 263.
- [8] GOODENOUGH, J. B., J. Appl. Phys. 39 (1968) 2.
- [9] GOODENOUGH, J. B., J. Phys. Chem. Solids 30 (1969) 261.

- [10] LAMBERT, B., Thèse d'Etat nº 3510, Université de Grenoble (1969).
- [11] DANON, J., dans Applications of the Mössbauer effect in Chemistry and Solid State Physics, Tech. Rept. Ser. Intern. At. Energy Agency, 50, Vienne (1966), p. 89.
- [12] ANDRESEN, A. F., LECIEJEWICZ, J., J. Physique 25 (1964) 574.
- [13] WHITE, R. M. et MOTT, N. F., *Phil. Mag.* 24 (1971) 845.
- [14] VERVEY, E. J. W. et HAAYMAN, P. W. et al., Philips Res. Rep. 5 (1950) 1269.
- [15] HAMILTON, W. C., Phys. Rev. 110 (1958) 1050.
- [16] SUCHET, J. P., IMBERT, P., C. R. Hebd. Séan. Acad. Sci. 260 (1965) 5239.
- [17] BLUME, M. et TJON, J. A., Phys. Rev. 165 (1968) 165.
- [18] BLUME, M., Phys. Rev. Lett. 14 (1965) 96.