

## Magnetische Messungen im System Fe—Te

Von

Kurt L. Komarek und Peter Terzieff

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Oktober 1974)

### *Magnetic Measurements in the System Fe—Te*

In the binary Fe—Te system six intermediate solid phases exist with varying ranges of homogeneity. With the exception of the high temperature  $\beta'$ -phase the magnetic behavior of these phases and in some cases the variation of magnetic properties with composition were investigated by susceptibility measurements in the temperature range from 100 to 300 K. Both the  $\beta$ -phase ( $\text{FeTe}_{1-x}$ ) and the  $\gamma$ -phase ( $\text{Fe}_5\text{Te}_6$ ) follow the *Curie—Weiss* law and can be designated as antiferromagnetic compounds according to the negative *Weiss* constants of  $-192$  K and  $-314$  K, resp. The magnetic moments identify these two phases as high-spin compounds of Fe. The observed increase of the magnetic moments towards the Fe-rich limit of the  $\beta$ -phase is due to the occupation of the octahedral interstices in the anion sublattice by excess iron and it was explained by a simple model. The magnetic moment of the hypothetical equiatomic compounds “FeTe”, obtained by extrapolation ( $3.87 \mu_B$ ), as well as the moment of the  $\gamma$ -phase ( $3.83 \mu_B$ ) are nearly identical and can be interpreted as being due to the existence of three unpaired 3d-electrons per formula unit. For the Te-rich  $\delta$  ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ )-,  $\delta'$  ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ )- and  $\epsilon$  ( $\text{FeTe}_2$ )-phases the transition metal is supposed to be in the low-spin state. The observed *Pauli* paramagnetism is not temperature independent but decreases with decreasing temperature. Below 100 K  $\text{FeTe}_2$  appears to be diamagnetic.

In einigen an unserem Institut vor kurzem durchgeführten Arbeiten wurden das Eisen—Tellur-Phasendiagramm<sup>1</sup> und die thermodynamischen Eigenschaften von Eisen—Tellur-Legierungen<sup>2, 3</sup> untersucht. Da die bisher durchgeführten magnetischen Messungen in diesem System widersprechend und unvollständig sind und diese Diskrepanzen zum Teil auf eine mangelnde Kenntnis des Phasendiagramms zurückgeführt werden können, wurden auch die magnetischen Eigenschaften neu untersucht.

Im System Eisen—Tellur treten sechs intermediäre feste Phasen auf<sup>1, 4</sup>: Die tetragonale  $\beta$ -Phase ( $\approx \text{Fe}_{1,11}\text{Te}$ ), die von Raumtemp. bis 844 °C stabil ist; die orthorhombische  $\beta'$ -Phase, stabil zwischen 800 und 914 °C; die  $\gamma$ -Phase ( $\text{Fe}_5\text{Te}_6$ ) unbekannter Struktur mit einem Existenzbereich zwischen 636 und 809 °C; die monoklin verzerrte NiAs- $\delta$ -Phase ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ ), beständig zwischen 565 und 812 °C; die hexagonale NiAs- $\delta'$ -Phase ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ ), die zwischen 519 und 766 °C stabil ist; die orthorhombische  $\varepsilon$ -Phase ( $\text{FeTe}_2$ ), beständig von Raumtemp. bis 649 °C. Die Berichte einiger Autoren<sup>5-7</sup> über das antiferromagnetische Verhalten der  $\beta$ -Phase stimmen einigermäßen überein. Dagegen wurde an anderer Stelle<sup>8</sup> von einer Anomalie bei 206 °C berichtet, als deren Ursache eine ferro- oder ferrimagnetische Ordnung vermutet wurde. Neutronenbeugungsexperimente an der  $\beta$ -Phase ergaben bei Raumtemp. eine ferromagnetische und bei tieferen Temperaturen eine ferrimagnetische Ordnung<sup>9</sup>. Von der Hochtemperatur- $\gamma$ -Phase existieren noch keine magnetischen Daten. Für die  $\delta$ -Phase wurde an Hand von Messungen direkt im Stabilitätsbereich dieser Hochtemperaturphase bei 60 At% Te ein antiferromagnetisches Verhalten festgestellt<sup>6</sup>. Dagegen ergaben andere Messungen ein abgeschreckten Proben für den gesamten Zusammensetzungsbereich der  $\delta$ - und der  $\delta'$ -Phase einen temperaturunabhängigen *Pauli*-Paramagnetismus<sup>10</sup>. Besonders auffallende Widersprüche bestehen bezüglich des magnetischen Verhaltens der  $\varepsilon$ -Phase ( $\text{FeTe}_2$ ). Neben Messungen, die auf eine antiferromagnetische Natur von  $\text{FeTe}_2$  schließen lassen<sup>6, 11, 12</sup>, existieren auch solche, wonach diese Phase als schwacher Ferromagnet<sup>13</sup> bezeichnet werden kann. In einigen Übersichtsartikeln<sup>14, 15</sup> finden sich auch Hinweise auf diamagnetisches  $\text{FeTe}_2$ .

### Experimenteller Teil

Als Ausgangsmaterial diente dünnes Eisenblech mit einer Reinheit von 99,9% (Ferrovac E, Vacuum Metals Corp., Syracuse, USA) und Tellur mit einer Reinheit von 99,99% (ASARCO, New York, USA). Die Herstellung der Proben ( $\approx 2$  g) erfolgte durch direkte Synthese aus den Reinelementen. Die (auf  $\pm 0,1$  mg genau) eingewogenen Mengen wurden in Quarzglasgefäße eingefüllt, evakuiert, mehrmals mit gegetertem Argon gespült und schließlich unter etwa  $10^{-4}$  Torr abgeschmolzen. Mit Ausnahme der  $\varepsilon$ -Phase wurden die Proben 2 Tage bei 1000 °C geschmolzen und homogenisiert und anschließend bei 720 °C in einem vertikalen temperaturgeregelten Rohrofen getempert. Die Temperzeiten betragen 3 Wochen für die  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\delta'$ -Phase, und 9 Wochen für die  $\beta$ -Phase. Nach dem Tempern wurden die Proben in Eiswasser abgeschreckt, gepulvert und ihre Identität mittels Röntgenaufnahmen überprüft. Die Proben der  $\varepsilon$ -Phase wurden ebenfalls 2 Tage bei 1000 °C erschmolzen und anschließend 4 Monate bei 550 °C getempert, dann in Eiswasser abgeschreckt und gepulvert. Nach der Messung wurden die Pulver bei 550 °C weitergetempert und zwischendurch laufend zur Messung herangezogen. Erst nach einer Temperzeit von insgesamt 6 Monaten konnte ein konstanter Endwert der magnetischen Suszeptibilität festgestellt werden. Um eine Verfälschung der Absolutwerte durch die Bildung von Spuren von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu verhindern, wurde bei vielen Proben etwa 0,2 At% Fe durch Mn (99,9%, Fa. Fluka, Schweiz) ersetzt. Zur Kontrolle wurden Parallelmessungen an Legierungen gleicher Zusammensetzung mit bzw. ohne Mn-Zusatz durchgeführt. Es

zeigte sich, daß der Einsatz von geringen Mengen Mn keinen meßbaren Einfluß auf die Absolutwerte hatte. Dies konnte schon von anderen Autoren<sup>5, 6</sup>, die sich auch dieser Technik der Probenherstellung bedienten, festgestellt werden. Die Messungen selbst wurden nach einer modifizierten Faraday-Methode bei den Feldstärken von 3770, 5910 und 7220 G durchgeführt. Als Bezugssubstanz wurde  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit einer Grammsuszeptibilität von  $32,31 \cdot 10^{-6} \text{ emE/g}$  bei 20 °C verwendet. Die tiefen Temperaturen wurden durch eine Kühlorrichtung mit flüssigem Stickstoff erreicht, die Temp. wurde mit einem Cu—Konstantan-Thermoelement gemessen. Die Korrektur für den Diamagnetismus nach den Werten von *Klemm*<sup>16</sup> ( $-19,6 \cdot 10^{-6} \text{ emE pro Mol Fe}^{2+}$ ) und *Angus*<sup>17</sup> ( $-70,62 \cdot 10^{-6} \text{ emE pro Mol Te}^{2-}$ ) wurde nur für solche Phasen durchgeführt, für die magnetische Momente berechnet werden konnten. Die magnetischen Momente wurden nach der Beziehung  $\mu = 2,84 \sqrt{C}$  und die Anzahl der ungepaarten Elektronen  $n$  nach  $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$  ermittelt.

### Ergebnisse und Diskussion

Der Stabilitätsbereich der  $\beta$ -Phase reicht bei 720 °C laut Phasendiagramm<sup>1</sup> von 45,9 bis 48,3 At% Te. Der Strukturtyp dieser Phase kann als zwischen B 10 (PbO) und C 38 ( $\text{Cu}_2\text{Sb}$ ) liegend bezeichnet werden<sup>4</sup>, wobei die nicht existenten stöchiometrischen Verbindungen „FeTe“ bzw. „ $\text{Fe}_2\text{Te}$ “ den reinen Typen B 10 bzw. C 38 entsprechen würden. In der  $\beta$ -Phase bilden die Te-Atome eine verzerrte kubisch dichteste Packung, in der die Hälfte der tetraedrischen Lücken in geordneter Weise von Fe-Atomen besetzt ist. Die restlichen Fe-Atome verteilen sich statistisch auf die oktaedrischen Lücken<sup>4, 9</sup>. Um den Einfluß der Nichtstöchiometrie der  $\beta$ -Phase auf die magnetischen Suszeptibilitäten, die magnetischen Momente und *Weiss*-konstanten feststellen zu können, wurden Messungen an 9 Proben verschiedener Zusammensetzung vorgenommen. Aus der Darstellung  $1/\chi$  vs.  $T$  (Abb. 1) geht hervor, daß das *Curie—Weiss*-Gesetz für den gesamten Zusammensetzungsbereich erfüllt ist. Wenn man der Abweichung von der Linearität knapp an der unteren Erfassungsgrenze überhaupt eine Bedeutung beimessen kann, dann vielleicht als Ankündigung für einen bei tiefen Temperaturen liegenden *Néel*-punkt. Für  $\text{FeTe}_{0,95}$  (48,7 At% Te) konnten *Tsubokawa* und *Chiba*<sup>7</sup> einen solchen tatsächlich bei 63 K feststellen. Eine Legierung mit 47,3 At% Te zeigte einen *Néel*-punkt bei 68 K<sup>18</sup> bzw. einen  $\lambda$ -Punkt bei 63 K<sup>19</sup>. Zu den Literaturangaben, daß  $\text{Fe}_{1,11}\text{Te}$  (47,3 At% Te) bei Raumtemperatur ferromagnetisch ist<sup>9</sup> bzw. einen Umwandlungspunkt bei 479 K<sup>8</sup> besitzt, kann bemerkt werden, daß bei einigen Proben, die etwa 14 Tage lang bei 200 °C getempert wurden, kein Anzeichen eines ferromagnetischen Verhaltens festgestellt wurde. Bei den berechneten magnetischen Momenten und *Weiss*-konstanten (Tab. 1, Abb. 2) fällt auf, daß der

Einbau von Fe in die oktaedrischen Lücken des Te-Untergitters die magnetischen Momente beträchtlich anhebt, die Weisskonstanten jedoch unverändert läßt. Die Extrapolation der magnetischen Momente für die hypothetische stöchiometrische B 10-Phase „FeTe“

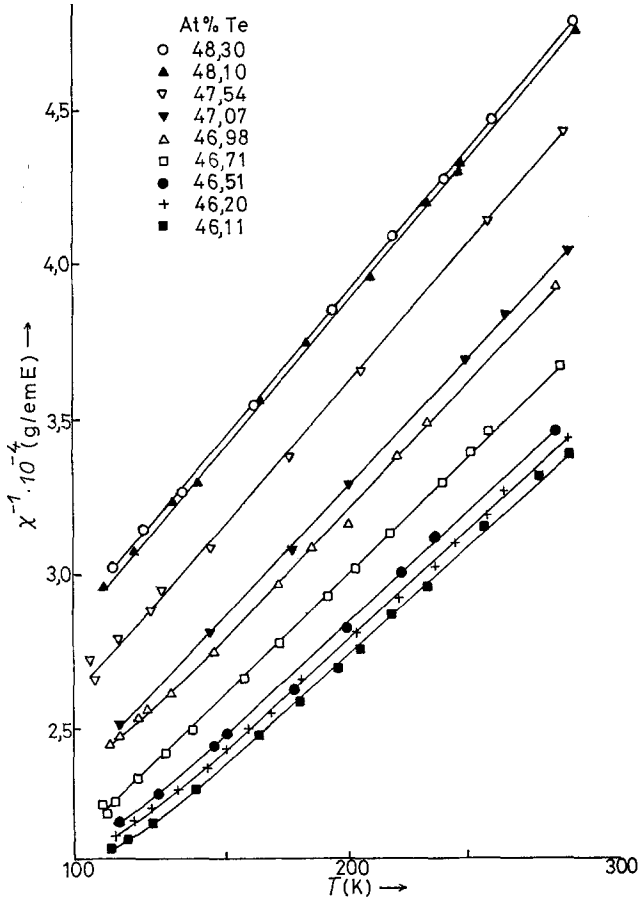


Abb. 1. Reziproke magnetische Suszeptibilität verschiedener Legierungen in der  $\beta$ -Phase in Abhängigkeit von der Temperatur

ergibt genau das Moment von drei ungepaarten Elektronen ( $3,87 \mu_B$ ). Die Beteiligung der 3d-Elektronen des Eisens an der chemischen Bindung zwischen Fe und Te scheint deshalb eher unwahrscheinlich, wenn gleich mit Sicherheit innerhalb der (001)-Ebenen, wo der kleinste Fe—Fe-Abstand nur  $2,70 \text{ \AA}$  beträgt, ein metallischer Anteil angenommen werden kann. Die tetraedrische Koordination der Fe-Atome durch Te-Atome, welche zur Aufspaltung der 3d-Niveaus in zwei

tieferliegende e- und drei höherliegende  $t_2$ -Niveaus führt, läßt eine Bindung vom Typ  $sp^3$  erwarten. Nach der MO-Theorie führt die Kombination von Kation- und Anion-Energiezuständen zu bindenden und lockernden Zuständen. Da eine zusätzliche kovalente Te—Te-Bindung infolge des großen Abstandes ( $3,82 \text{ \AA}$ ) ausgeschlossen werden

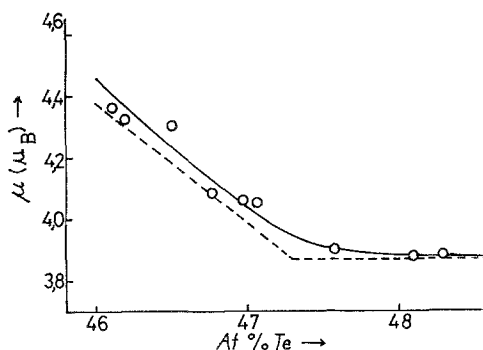


Abb. 2. Magnetische Momente der  $\beta$ -Phase als Funktion der Zusammensetzung.  $\circ$  Experimentelle Werte, --- theoretische Kurve

Tabelle 1. *Magnetische Eigenschaften der  $\beta$ -Phase*

Zusammensetzung (At% Te)	Magnet. Moment ( $\mu$ in $\mu_B$ )	Zahl ungep. Elektronen $n$	Weiss-Konst. ( $\Delta$ in K)	
48,30	FeTe <sub>0,934</sub>	3,89	3,01	— 188
48,10	FeTe <sub>0,927</sub>	3,88	3,00	— 215
47,54	FeTe <sub>0,906</sub>	3,90	3,03	— 197
47,07	FeTe <sub>0,889</sub>	4,05	3,18	— 194
46,98	FeTe <sub>0,886</sub>	4,06	3,18	— 188
46,71	FeTe <sub>0,877</sub>	4,08	3,32	— 190
46,51	FeTe <sub>0,870</sub>	4,30	3,42	— 190
46,20	FeTe <sub>0,859</sub>	4,33	3,44	— 189
46,11	FeTe <sub>0,856</sub>	4,37	3,48	— 192

kann, sind zur Auffüllung der bindenden Zustände pro Formeleinheit 8 Valenzelektronen notwendig, die teils vom Eisen ( $v_T$ ) teils vom Tellur ( $v_X$ ) herrühren. Mit  $v_X = 6$  ergibt sich für stöchiometrisches „FeTe“  $v_T = 2$ , d. h. man kann das Eisen als im  $d^6$ -Zustand befindlich ansehen und weiters auf Grund der magnetischen Momente die Elektronenverteilung  $e^3t_2^3$  annehmen. Die Aufspaltung der d-Niveaus durch das tetraedrische Ligandenfeld ist nur gering, da ein starkes Feld die Elektronen zur low-spin-Verteilung  $e^4t_2^2$  zwingen würde.

Für die reine B 10-Phase „FeTe“ ergeben sich somit drei lokalisierte ungepaarte  $t_2$ -Elektronen, welche das magnetische Moment bestimmen, zwei ebenfalls lokalisierte, aber gepaarte e-Elektronen, und außerdem ein halbgefülltes metallisches e-Band, dessen Breite durch die Stärke der direkten Fe—Fe-Wechselwirkung festgelegt ist. Erst beim Übergang vom B 10- zum C 38-Typ, welcher durch die Besetzung der oktaedrischen Lücken vollzogen wird, gewinnen auch die e-Elektronen für das magnetische Moment an Bedeutung. Der steigende Bedarf an Valenzelektronen kann nur noch durch die 3d-Elektronen des Eisens gedeckt werden, da die sechs Valenzelektronen von Te schon beim B 10-Typ („FeTe“) vollständig für die Bindung herangezogen sind. Mit zunehmendem Fe-Gehalt werden zuerst die Elektronen des metallischen e-Bandes und anschließend die lokalisierten e-Elektronen zur Bindung herangezogen. Während des ersten Vorganges bleibt das magnetische Moment konstant, im Zuge des zweiten Vorganges wird die Antiparallelstellung der lokalisierten e-Elektronen teilweise aufgehoben, wodurch das magnetische Moment einen Zuwachs erfährt (Abb. 2). Unter der Annahme, daß für oktaedrisch koordiniertes Fe zur Füllung der bindenden MO-Zustände 12 Valenzelektronen pro Formeleinheit notwendig sind, können die Vorgänge quantitativ beschrieben werden. Um nun die zwei verschiedenen koordinierten Fe-Atome auseinander zu halten, wird für die  $\beta$ -Phase vorteilhafterweise die Bezeichnung  $(\text{Fe}_y{}^6\text{Fe}^4\text{Te})$  eingeführt, wobei die hochgestellten Zahlen nur den Typ der Koordination angeben. Zur vollständigen Auffüllung sämtlicher bindender Zustände sind  $8 + 12y$  Valenzelektronen pro Formeleinheit notwendig, die teils vom Tellur,  $v_X$ , teils vom Eisen,  $v_T + v_T \cdot y$ , stammen. Mit  $v_X = 6$  ergibt sich:

$$v_T = (12y + 2)/(1 + y). \quad (1)$$

Beginnend bei  $y = 0$  (50 At% Te) mit  $v_T = 2$  steigt  $v_T$  bis auf 3 bei  $y = 0,11$  (47,3 At% Te) an, doch bleibt das magnetische Moment konstant, da die zusätzlichen Valenzelektronen aus dem e-Band stammen. Erst ab  $y \geq 0,11$  werden die lokalisierten e-Elektronen als Valenzelektronen verwendet und die magnetischen Momente steigen linear mit  $y$  an. Die nach Gl. (1) berechneten magnetischen Momente als Funktion der Zusammensetzung sind in Abb. 2 strichliert eingezeichnet. Die Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment scheint trotz der vereinfachten Annahmen recht zufriedenstellend.

Ein direkter Vergleich der gefundenen Werte mit denen anderer Autoren kann nur bedingt angestellt werden, da nur Messungen an solchen Proben bekannt sind, die laut Phasendiagramm<sup>1</sup> bereits im Zweiphasengebiet liegen. So fanden *Uchida* und *Kondoh*<sup>5</sup> für FeTe (50 At% Te) ein magnetisches Moment von 2,72  $\mu_B$ , *Tsubokawa* und

*Chiba*<sup>7</sup> für  $\text{FeTe}_{0,95}$  (48,7 At% Te)  $2,44 \mu_B$  und schließlich *Chiba*<sup>6</sup>, ebenfalls für  $\text{FeTe}_{0,95}$  (48,7 At% Te),  $2,05 \mu_B$ .

Da an die Fe-reiche Phasengrenze der  $\beta$ -Phase das Zweiphasengebiet  $\beta + \alpha\text{-Fe}$  anschließt und bereits die geringsten Spuren von Fe

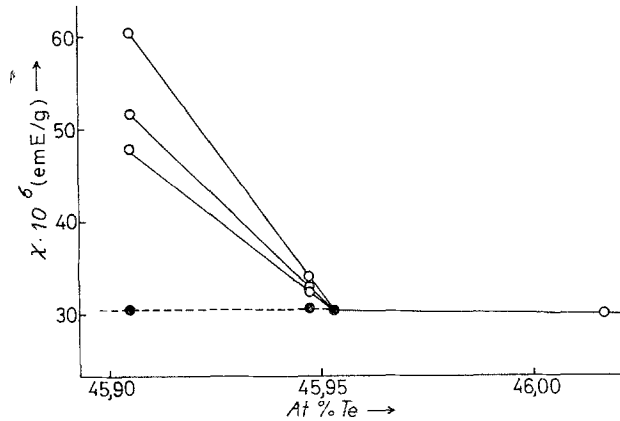


Abb. 3. Magnetische Suszeptibilität der  $\beta$ -Phase als Funktion der Zusammensetzung nahe der Fe-reichen Phasengrenze für drei verschiedene Feldstärken. ○ Gemessene Werte, ● extrapolierte Werte

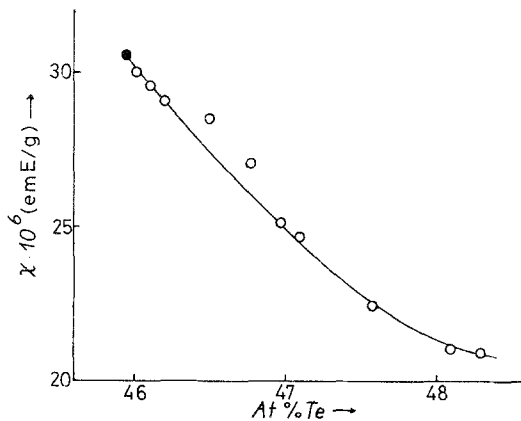


Abb. 4. Magnetische Suszeptibilität der  $\beta$ -Phase als Funktion der Zusammensetzung

magnetisch erfaßbar sind, ergibt sich die Möglichkeit einer genauen Bestimmung dieser Phasengrenze. Bei den dafür hergestellten Proben wurde auf die Mn-Zugabe verzichtet und bei der Berechnung der Zusammensetzung etwaige Te-Verluste berücksichtigt. Der lineare Zu-

sammenhang zwischen Zusammensetzung und Suszeptibilität muß im Zweiphasengebiet für alle drei Feldstärken erfüllt sein; außerdem muß die Feldstärkenabhängigkeit an der Phasengrenze verschwinden. Der gemeinsame Schnittpunkt der drei Geraden (Abb. 3) ergibt die genaue Phasengrenze bei  $45,95 \pm 0,01 \text{ At\% Te}$  mit dem dazugehörigen Suszeptibilitätswert von  $30,5 \cdot 10^{-6} \text{ emE/g}$ , dessen Richtigkeit durch Vergleich mit Abb. 4 bestätigt wird. Die bei den zweiphasigen Proben durch Extrapolation gewonnenen Werte von  $30,6$  und  $30,5 \cdot 10^{-6} \text{ emE/g}$  stimmen damit ebenfalls überein.

Die Struktur der Hochtemperatur- $\gamma$ -Phase, die entsprechend ihrer Zusammensetzung als  $\text{Fe}_5\text{Te}_6$  bezeichnet werden kann, ist der-

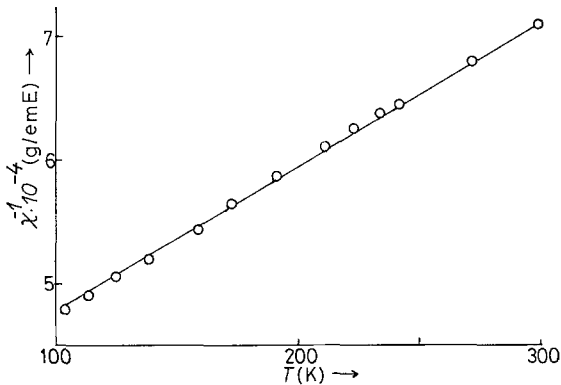


Abb. 5. Reziproke magnetische Suszeptibilität der  $\gamma$ -Phase in Abhängigkeit von der Temperatur

zeit noch ungeklärt<sup>1, 4</sup>. Aus dem linearen Zusammenhang zwischen  $1/\chi$  und  $T$  (Abb. 5) ergibt sich ein magnetisches Moment von  $3,83 \mu_B$  und eine Weisskonstante von  $-314 \text{ K}$ . Obwohl die  $\gamma$ -Phase bezüglich ihrer Zusammensetzung den Te-reichen  $\delta$ - und  $\delta'$ -Phasen nahesteht<sup>1</sup>, muß in magnetischer Hinsicht eher eine Ähnlichkeit zur  $\beta$ -Phase festgestellt werden. Über die Koordination von Fe in der  $\gamma$ -Phase kann keine Aussage gemacht werden, doch läßt die Anzahl der ungepaarten Elektronen (2,96) ein Kristallfeld erwarten, das zu schwach ist, um den high-spin-Zustand von Fe zu verhindern.

Die drei Te-reichen Phasen  $\delta$  ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ ),  $\delta'$  ( $\text{Fe}_{1-x}\text{Te}$ ) und  $\varepsilon$  ( $\text{FeTe}_2$ ) unterscheiden sich in ihrem magnetischen Verhalten von der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Phase. Alle drei zeigen *Pauli*-Paramagnetismus mit Eisen im low-spin-Zustand. Der Homogenitätsbereich der Hochtemperatur-NiAs-Phase reicht bei  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  von  $56 \text{ At\% Te}$  bis  $62,5 \text{ At\% Te}$ <sup>1</sup> und besteht nach neueren Untersuchungen<sup>2</sup> aus zwei getrennten Phasenbereichen. Die monoklin verzerrte  $\delta$ -Phase ist durch ein schmales Zweiphasen-



gebiet (von 58,8 bis 59,3 At% Te) von der unverzerrten hexagonalen NiAs-Phase  $\delta'$  getrennt. Proben im  $\delta$ -Bereich konnten durch Abschrecken nur schwer in reiner Form erhalten werden. Bei allen Proben mit einem Te-Gehalt von weniger als 58 At% Te konnten in den Pulveraufnahmen beträchtliche Anteile der  $\gamma$ -Phase festgestellt werden. Da sich, abgesehen von der anscheinend unterschiedlich großen Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, die beiden Phasen weder röntgenographisch noch magnetisch wesentlich voneinander unterscheiden, scheint es angebracht, die magnetischen Eigenschaften gemeinsam zu erörtern. In der NiAs-Struktur befinden sich die Fe-Atome in den oktaedrischen Lücken des hexagonal dichtest gepackten Te-Gitters, und Abweichungen von der Stöchiometrie werden durch unbesetzte Oktaederlücken bedingt. Benachbarte Koordinationsoktaeder haben jeweils eine Fläche gemeinsam, wodurch sich der Abstand zwischen zwei längs der  $c$ -Achse benachbarten Kationen verkürzt (2,83 Å bei 60 At% Te) und vielleicht eine Fe—Fe-Wechselwirkung ermöglicht wird. Nimmt man an, daß zur Auffüllung der bindenden Zustände pro Fe-Atom 12 Elektronen notwendig sind und daß jedes Te-Atom 6 Valenzelektronen abgibt, so verbleiben dem Eisen in einer Legierung mit 60 At% Te ( $\delta'$ -Phase) fünf d-Elektronen und in einer Legierung mit 57,2 At% Te ( $\delta$ -Phase) nur vier d-Elektronen. Da sich diese beiden Legierungen magnetisch voneinander nicht prinzipiell unterscheiden, scheint sich die unterschiedliche Anzahl von nichtbindenden d-Elektronen nur auf den Auffüllungsgrad der d-Bänder auszuwirken. Schon *Manca et al.*<sup>20</sup> haben ein unaufgefülltes d-Band vermutet und auch berechnet<sup>21</sup>, um die Halbleitereigenschaften der  $\delta'$ -Phase (60 At% Te)<sup>13, 20, 22</sup> mit dem von *Suchet* und *Serre*<sup>10</sup> gefundenen *Pauli*-Paramagnetismus vereinen zu können. Dieser scheinbare Widerspruch existiert nur für diese Legierung, da alle anderen Zusammensetzungen, zumindest bei tiefen Temperaturen, ein metallisches Verhalten zeigen<sup>20</sup>. In diesem Sinne läßt sich der in der vorliegenden Arbeit festgestellte Magnetismus der  $\delta$ - und  $\delta'$ -Phase ebenfalls als *Pauli*-Paramagnetismus auffassen (Abb. 6), jedoch mit einem positiven Temperaturkoeffizienten, der bei *Suchet* und *Serre*<sup>10</sup> nur bei tiefen Temperaturen angedeutet ist. Die Frage, ob der positive Temperaturkoeffizient aus der Theorie des *Pauli*-Paramagnetismus berechnet werden kann oder ob ein anderer physikalischer Vorgang hier eine Rolle spielt, kann nicht beantwortet werden. Bemerkenswert ist der besonders starke Anstieg der Suszeptibilität mit steigender Temperatur für die monoklin verzerrte Phase, während bei der hexagonalen NiAs-Phase die Konstanz der Suszeptibilität eher gewährleistet ist. Der auffallende Anstieg der Suszeptibilitäten bei Legierungen mit einem höheren und niedrigeren Te-Gehalt als 60 At% Te, wie er von *Suchet*

und *Serre*<sup>10</sup> gefunden wurde, konnte in der vorliegenden Untersuchung nicht bestätigt werden. Anhaltspunkte für ein antiferromagnetisches Verhalten der  $\delta'$ -Phase (60 At% Te)<sup>6</sup> wurden ebenfalls nicht festgestellt, doch bezieht sich letzteres Ergebnis auf Messungen von 520 bis 790 °C, also außerhalb unseres Meßbereiches.

Die Struktur der  $\epsilon$ -Phase (FeTe<sub>2</sub>), deren Zusammensetzung zwischen 66,6 und 67,4 At% Te variieren kann<sup>23</sup>, ist vom orthorhombischen Markasit-(C 18)-Typ. Nach *Hulliger* und *Mooser*<sup>24</sup> und *Goode-*

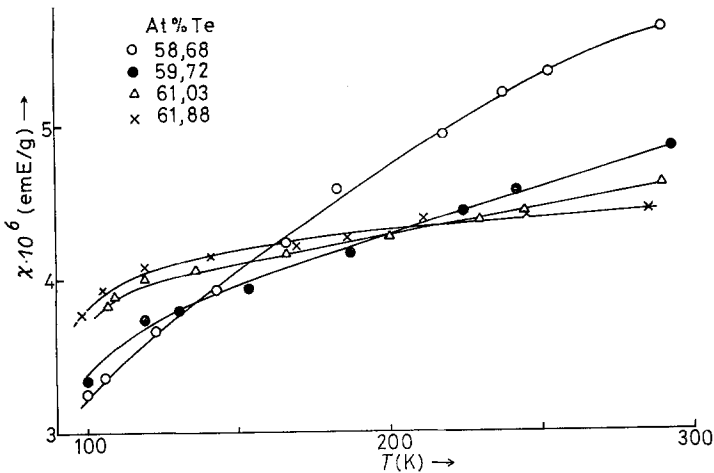


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der  $\delta$ - und  $\delta'$ -Phase

*nough*<sup>25</sup> unterscheidet man zwischen regulären und anomalen Markasiten. Letztere zeichnen sich durch größere Achsenverhältnisse  $c/a$  bzw.  $c/b$  aus und treten bei Verbindungen mit  $d^n$ -Kationen ab  $n \geq 6$  auf. Die oktaedrische Koordination der Fe-Atome und die paarweise Bindung von Te-Atomen fordern 14 Valenzelektronen pro Formeleinheit zur Auffüllung der Valenzbänder. Zwölf davon stammen von den beiden Te-Atomen, die restlichen zwei vom Eisen, welches demnach die  $d^6$ -Konfiguration besitzt. Nach dem Bändermodell von *Goodenough*<sup>25</sup>, welches für FeS<sub>2</sub> als Beispiel für anomale Markasite entworfen wurde, sollten alle  $d^6$ -Markasite im Prinzip diamagnetische Halbleiter sein. Dies trifft für FeS<sub>2</sub> zu, und auch für FeSe<sub>2</sub> und FeTe<sub>2</sub> sind die Halbleitereigenschaften gesichert<sup>24</sup>, doch ergeben sich in magnetischer Hinsicht gewisse Schwierigkeiten. Trotz einiger Hinweise<sup>14, 15</sup> konnten keine Arbeiten gefunden werden, denen zufolge das magnetische Verhalten von FeSe<sub>2</sub> und FeTe<sub>2</sub> tatsächlich als dia-

magnetisch bezeichnet werden kann. In der gegenwärtigen Arbeit wurden magnetische Messungen an zwei Proben mit 66,7 und 67,2 At% Te vorgenommen. Die Resultate in Abb. 7 zeigen, daß  $\text{FeTe}_2$  unterhalb 100 K als diamagnetischer Halbleiter bezeichnet werden kann, daß jedoch der bei höheren Temperaturen gefundene schwache *Pauli*-Paramagnetismus eine Überlappung von Bändern andeutet, welche nach *Goodenough*<sup>25</sup> für  $\text{FeTe}_2$  und  $\text{CoTe}_2$  möglich sein sollte. *Llewellyn* und *Smith*<sup>11</sup> berichten von qualitativen Widerstandsmessungen, wonach  $\text{FeTe}_2$  sich metallisch verhält, doch haben sie diese Behauptung experimentell nicht belegt. Für die unter hohen Drücken herstellbare

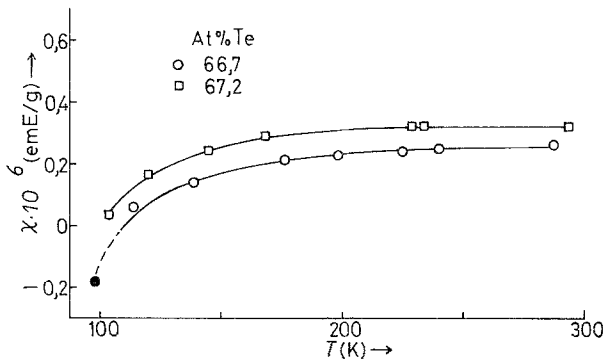


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität der  $\epsilon$ -Phase ( $\text{FeTe}_2$ )

Pyritform von  $\text{FeTe}_2$ <sup>26</sup> scheint der metallische Charakter sichergestellt. In Anbetracht der sehr geringen Suszeptibilitäten von  $\text{FeTe}_2$  erhebt sich die Frage, ob der Diamagnetismus dieser Phase nicht durch Verunreinigungen oder Fremdphasen verfälscht sein kann. Paramagnetische Verunreinigungen können zwar den Absolutwert verändern, waren aber sicherlich nicht in genügender Menge vorhanden, um den Diamagnetismus ganz zu unterdrücken. Fremdphasen sind auszuschließen, da in den Pulveraufnahmen keine Fremdlinien gefunden werden konnten. Lediglich ferromagnetische Verunreinigungen könnten sich der Identifizierung entziehen und trotzdem den Diamagnetismus unterdrücken, doch hätten diese auf Grund der Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität erkannt werden müssen. Es sei an dieser Stelle nochmals erwähnt, daß — kritisch gesehen — an Stelle von  $\text{FeTe}_2$  die genaue Zusammensetzungsangabe  $\text{Mn}_{0,001}\text{Fe}_{0,999}\text{Te}_2$  lauten müßte, falls Mn in dieser wohl nur sehr geringen Menge löslich ist. Beim Vergleich mit den Messungen anderer Autoren fallen prinzipielle Unterschiede auf. Jene Berichte, denen zufolge  $\text{FeTe}_2$  als antiferromagnetisch

bezeichnet wird, stimmen auch quantitativ recht gut überein. Nach *Chiba*<sup>6</sup> und *Llewellyn* und *Smith*<sup>11</sup> gehorcht  $\text{FeTe}_2$  im Bereich von 100 bis 500 K dem *Curie—Weiss*-Gesetz; außerdem stellten *Finlayson* et al.<sup>12</sup> den *Néel*-punkt bei 85 K fest. *Dudkin* und *Vaidanich*<sup>13</sup> ordneten  $\text{FeTe}_2$  in die Gruppe der schwachen Ferromagnetika ein.

Nach der vorliegenden Arbeit liegt für  $\text{FeTe}_2$  bei höheren Temperaturen aber *Pauli*-Paramagnetismus vor und bei tieferen Temperaturen ist Diamagnetismus angezeigt, der übrigens auch an anderen Stellen erwähnt<sup>14, 15</sup>, aber nicht belegt wurde. Zur Unterstützung der gegenwärtigen Ergebnisse soll nochmals betont werden, daß bei der Probenzubereitung und bei der Wärmebehandlung besondere Sorgfalt verwendet wurde und daß das Tempern so lange (6 Monate) fortgesetzt wurde, bis keine Änderung der Suszeptibilität mehr festgestellt werden konnte.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung gilt unser Dank für die zur Durchführung der Untersuchungen unter Forschungsvorhaben Nr. 1322 zur Verfügung gestellten finanziellen Mittel.

### Literatur

- <sup>1</sup> *H. Ipser, K. L. Komarek* und *H. Mikler*, Mh. Chem. **105**, 1322 (1974).
- <sup>2</sup> *H. Ipser* und *K. L. Komarek*, Mh. Chem. **105**, 1344 (1974).
- <sup>3</sup> *J. Mikler, H. Ipser* und *K. L. Komarek*, Mh. Chem. **105**, 977 (1974).
- <sup>4</sup> *F. Grønvold, H. Haraldsen* und *J. Vihovde*, Acta Chem. Scand. **8**, 1927 (1954).
- <sup>5</sup> *E. Uchida* und *H. Kondoh*, J. Phys. Soc. Japan **10**, 357 (1955).
- <sup>6</sup> *S. Chiba*, J. Phys. Soc. Japan **10**, 837 (1955).
- <sup>7</sup> *I. Tsubokawa* und *S. Chiba*, J. Phys. Soc. Japan **14**, 1120 (1959).
- <sup>8</sup> *R. Naya, M. Murakami* und *E. Hirahara*, J. Phys. Soc. Japan **15**, 360 (1960).
- <sup>9</sup> *I. Leciejewicz*, Acta Chem. Scand. **17**, 2593 (1963).
- <sup>10</sup> *J. Suchet* und *J. Serre*, C. R. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **260**, 3890 (1965).
- <sup>11</sup> *J. P. Llewellyn* und *T. Smith*, Proc. Phys. Soc. **74**, 65 (1959).
- <sup>12</sup> *D. M. Finlayson, J. P. Llewellyn* und *T. Smith*, Proc. Phys. Soc. **74**, 75 (1959).
- <sup>13</sup> *L. D. Dudkin* und *V. I. Vaidanich*, Sov. Phys.-Solid State **2**, 1384 (1962).
- <sup>14</sup> *F. Hullinger*, Structure and Bonding, Vol. **4**, S. 83. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1968.
- <sup>15</sup> *F. Jellinek*, MTP Internat. Rev. Sc., Transition Metals I, **5**, 339 (1972).
- <sup>16</sup> *W. Klemm*, Z. anorg. allgem. Chem. **246**, 347 (1941).
- <sup>17</sup> *W. R. Angus*, Proc. Roy. Soc. A **136**, 569 (1932).
- <sup>18</sup> *E. Hermon, R. D. Nolan* und *S. Shtrikman*, Israel J. Chem. **9**, 1 (1971).
- <sup>19</sup> *E. F. Westrum, Jr., C. Chou* und *F. Grønvold*, J. Chem. Phys. **30**, 761 (1959).
- <sup>20</sup> *P. Manca, J. P. Suchet* und *G. A. Fatseas*, Ann. Phys. **1**, 621 (1966).
- <sup>21</sup> *P. Manca* und *G. Mula*, Solid State Comm. **7**, 849 (1969).

- <sup>22</sup> *F. Aramu und P. Manca*, Nuovo Cim. **33**, 4305 (1964).  
<sup>23</sup> *G. Brostigen und A. Kjekshus*, Acta Chem. Scand. **24**, 1925 (1970).  
<sup>24</sup> *F. Hulliger und E. Mooser*, J. Phys. Chem. Solids **26**, 429 (1965).  
<sup>25</sup> *J. B. Goodenough*, J. Solid State Chem. **5**, 144 (1972).  
<sup>26</sup> *T. A. Bither, C. T. Prewitt, I. L. Gillson, P. E. Bierstedt, R. B. Flippen und H. S. Young*, Solid State Comm. **4**, 533 (1966).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. K. L. Komarek*  
*Institut für Anorganische Chemie*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 42*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*