

Sur Les Propriétés Électriques et Magnétiques des Phases M_xZrS_2 (M = Fe, Co, Ni)

LUC TRICHET ET JEAN ROUXEL

Laboratoire de Chimie Minérale A, U.E.R. de Chimie, E.R.A. n° 472, 38 boulevard Michelet, 44037 Nantes Cedex (France)

ET

MICHEL POUCHARD

Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux I, 351. cours de la Libération, 33405 Talence (France)

Received June 6, 1974

The M_xZrS_2 systems with M = Fe, Co, Ni have been investigated; nonstoichiometric phases are observed with M in the tetrahedral sites between ZrS_2 layers. Electric measurements characterize a semiconducting behaviour and suggest the occurrence of trigonal zirconium + III clusters. Magnetic measurements seem to confirm also M-M bond formation.

L'étude par voie sèche des systèmes Fe-ZrS₂, Co-ZrS₂, Ni-ZrS₂ mène à des phases non stoechiométriques dont nous avons précisé antérieurement les conditions de préparation et le type structural (1, 2). Ce travail rend compte des comportements électrique et magnétique de ces phases, une interprétation est proposée en relation avec la structure.

Les phases obtenues Fe_xZrS₂, Co_xZrS₂ et Ni_xZrS₂ sont noires. Leurs structures dérivent de celle du disulfure de départ: l'évolution des paramètres en fonction de x est représentée à la Fig. 1. Les limites supérieures de composition à 700°C, déterminées après trempe et déduites des variations de paramètres et de densités, se situent à $x = 0.37 \pm 0.02$, 0.45 ± 0.02 et 0.68 ± 0.03 dans le cas du fer, du cobalt et du nickel respectivement. Elles évoluent jusqu'à $x = 0.49 \pm 0.02$ et $x = 0.76 \pm 0.03$ à 900°C pour le cobalt et le nickel.

Les études structurales ont été réalisées sur un monocristal de composition Ni_{0.45}ZrS₂ obtenu par transport en phase vapeur en présence d'iode, à partir d'une poudre de composition Ni_{0.50}ZrS₂. Elles ont montré que le nickel occupe les sites tétraédriques intercouches de coordonnées $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, \bar{z} et $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, z avec $z = 0.35$ correspondant aux positions (2d) du groupe spatial $P\bar{3}m_1$ du disulfure ZrS₂ dont le réseau n'est que légèrement modifié (Fig. 2). Le Tableau I résume les principales distances interatomiques relatives à Ni_{0.45}ZrS₂, nous les avons comparées à celles de ZrS₂.

Mesures Électriques

Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées entre 77 et 400 K sur barreaux frittés de compacité voisine de 0.90 par la méthode des quatre pointes (3) et, lorsqu'il était possible d'en obtenir, sur des cristaux

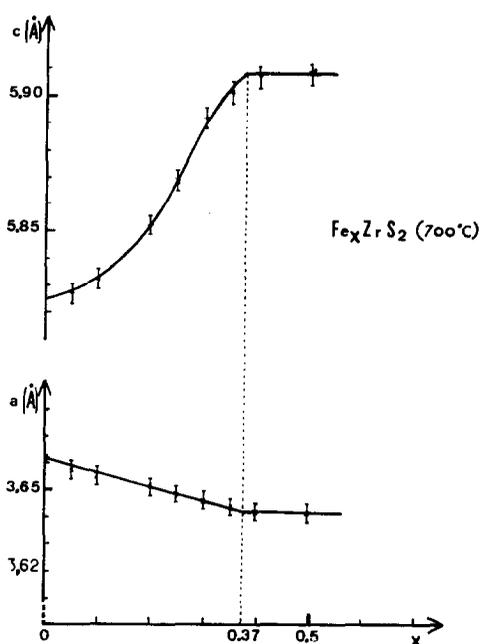


FIG. 1. Variations des paramètres a et c dans les systèmes M_xZrS_2 . (a) Système Fe_xZrS_2 .

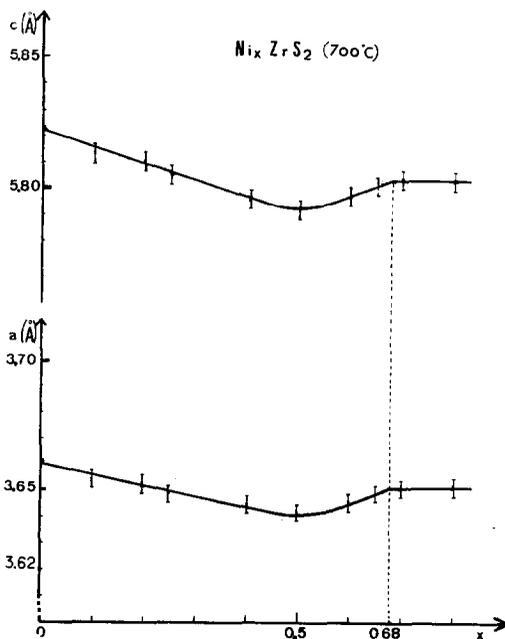


FIG. 1c. Système Ni_xZrS_2 .

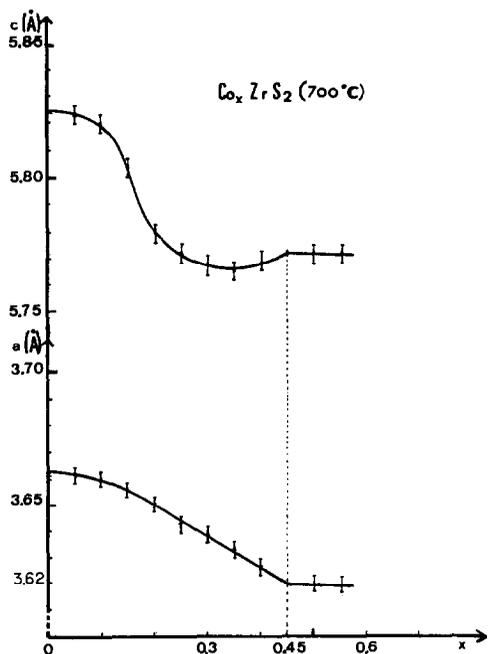


FIG. 1b. Système Co_xZrS_2 .

par la méthode de Van der Pauw (4). Les Figs 3, 4, 5 rendent compte des résultats obtenus.

On observe dans tous les cas un comportement classique de type semiconducteur. Les énergies d'activation correspondantes sont données au Tableau II. L'examen de la Fig. 3, où nous avons résumé le comportement électrique d'échantillons pulvérulents et monocristallins de $\text{Fe}_{0.30}\text{ZrS}_2$, montre que, si les valeurs absolues des conductivités déterminées sur barreaux frittés sont entachées d'erreur, les valeurs des énergies d'activation ne diffèrent pas sensiblement en revanche de celles déterminées sur monocristal.

Le comportement semi-conducteur est à première vue surprenant dans la mesure où le modèle de bandes admis pour ZrS_2 devrait entraîner une conductivité métallique (5): entre une large bande de valence σ liante à caractère anionique sp et une large bande σ^* antiliante essentiellement cationique, les niveaux d de l'élément T jouent dans un sulfure TS_2 où T comporte une coordinence octaédrique, un rôle essentiel (Fig. 6). C'est le peuplement de la bande d à laquelle ils donnent naissance qui définit généralement

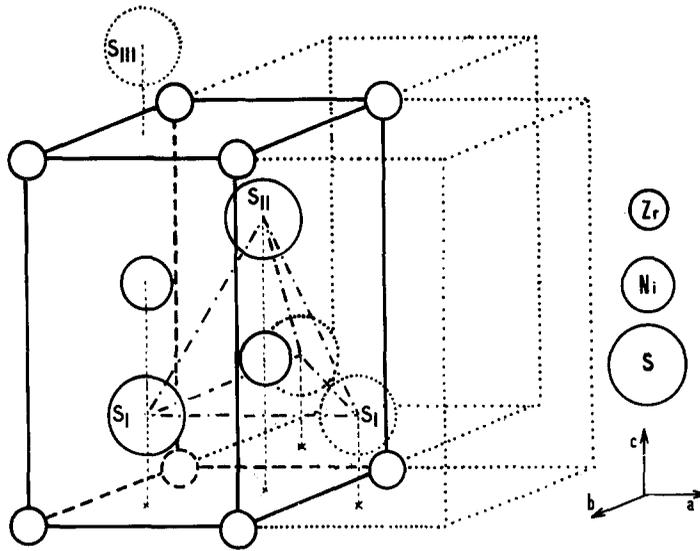


FIG. 2. Structure de $Ni_{0.45}ZrS_2$.

leurs propriétés électriques. La bande de valence est complète avec 16 électrons. La structure d^0 du zirconium rend compte alors des propriétés semi-conductrices de ZrS_2 , cependant que VS_2 ($3d^1$) est métallique. Dans le cas des phases M_xZrS_2 , que l'on peut formuler $M_x^{II}Zr_{2-x}^{III}Zr_{1-2x}^{IV}S_2$, l'apparition de zirconium + III devrait conduire à un état métallique par suite de la délocalisation de son électron $4d^1$ au sein de la bande d . Or nous constatons que le comportement semiconducteur de ZrS_2 persiste.

Deux hypothèses peuvent être avancées selon la nature de la bande d envisagée :

(1) si l'électron d participe à des fonctions π^* antiliantes, un éclatement de celles-ci pourra résulter d'une distorsion du polyèdre de coordination (ZrS_6) formé par les soufres entourant l'atome de zirconium. Bien que le

champ de symétrie trigonale provoque déjà une levée de dégénérescence des orbitales $t_{2g}(\Gamma_{II} + \Gamma_{\perp})$, on peut raisonnablement supposer que cet éclatement est faible comparativement à la largeur de bande. L'introduction d'atomes de fer, de cobalt ou de nickel serait en revanche susceptible de provoquer des distorsions locales, entraînant ainsi un éclatement des bandes π^* . Cette hypothèse s'avère cependant peu vraisemblable dans la mesure où les distances soufre-soufre déterminées aux rayons X sont plus homogènes dans le cas des phases M_xZrS_2 que dans le sulfure ZrS_2 lui-même. Par exemple :

$$Ni_{0.45}ZrS_2 \begin{cases} d_1(S_I - S_I) = 3.64 \text{ \AA} \\ d_2(S_{II} - S_{III}) = 3.63 \text{ \AA} \end{cases}$$

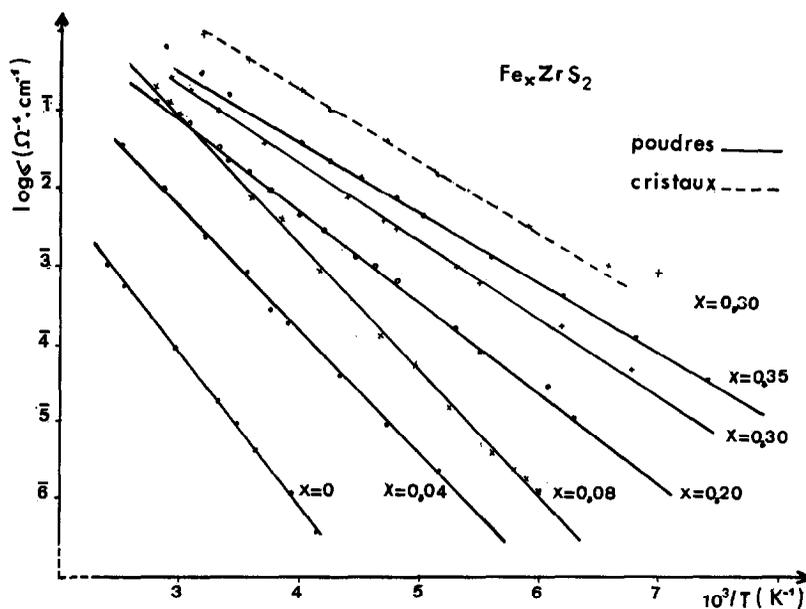
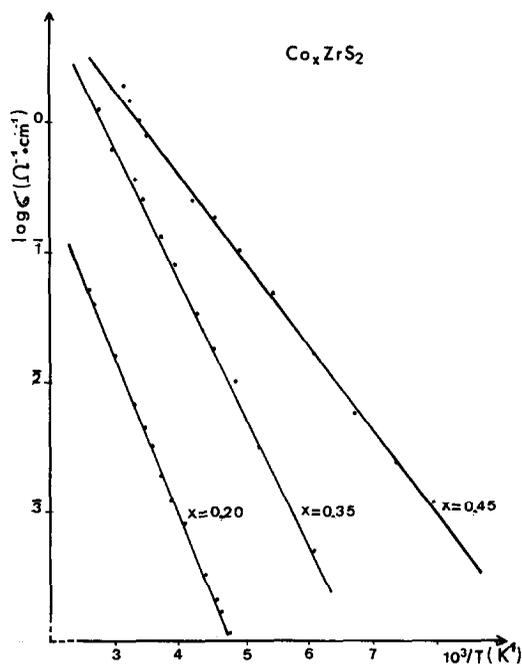
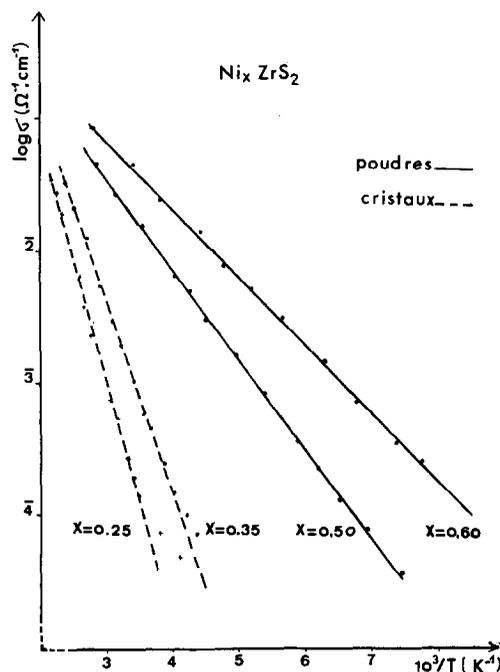
$$ZrS_2 \begin{cases} d_1 = 3.66 \text{ \AA} \\ d_2 = 3.60 \text{ \AA} \end{cases}$$

Il en est de même pour l'angle $SZrS$ (90.0° dans le cas de $Ni_{0.45}ZrS_2$ et 90.8° dans le cas de ZrS_2).

(2) Si par contre la bande d provient du recouvrement direct des fonctions d'onde $4d t_{2g}$ des atomes de zirconium, comme semble le montrer la comparaison du paramètre critique R_c de J. B. Goodenough (6) et des distances $Zr-Zr$ déduites de l'étude

TABEAU I

	$Ni_{0.45}ZrS_2$	ZrS_2
Zr-Zr (Å)	3.642	3.660
Zr-S (Å)	2.570	2.561
Ni-Ni (Å)	2.73	
Ni-S _I (Å)	2.174	
Ni-S _{II} (Å)	2.29	

FIG. 3. Variations thermiques de la conductivité électrique dans le système Fe_xZrS_2 .FIG. 4. Variation thermique de la conductivité électrique dans le système Co_xZrS_2 .FIG. 5. Variation thermique de la conductivité électrique dans le système Ni_xZrS_2 .

radiocristallographique ($R_c \approx 4.30 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Zr-Zr}} \approx 3.64 \text{ \AA}$), la formation de liaisons homopolaires $\text{Zr}^{3+}\text{-Zr}^{3+}$ entraînant deux

types de distances Zr-Zr provoquerait un éclatement notable de la bande d_{2g} (Fig. 6b). Le maintien de la symétrie trigonale

TABLEAU II^a

ZrS ₂	x	E (eV)
		0.40
	0.04	0.32
	0.08	0.32
	0.20	0.23
Fe	0.30	0.19
	0.30 ^a	0.18
	0.35	0.18
	0.20	0.24
Co	0.35	0.20
	0.45	0.13
	0.25 ^a	0.34
	0.35 ^a	0.28
Ni	0.50	0.13
	0.60	0.10

^a Mesures sur cristaux.

laisse supposer ici la formation de 3 liaisons Zr-Zr entre 3 atomes de zirconium voisins. Ces véritables "clusters" piègeraient donc les électrons dans des liaisons homopolaires, excluant ainsi une conductivité de type métallique.

Cette hypothèse se trouve par ailleurs confortée par les faits suivants:

la diminution des distances moyennes Zr-Zr se traduit par une contraction anormale du paramètre *a* qui caractérise les distances interatomiques au sein des couches. Par insertion d'ions Mⁿ⁺ entre les couches ZrS₂, on observe parfois une contraction du paramètre *c* du réseau d'accueil (7). Celle-ci entraîne alors une augmentation du paramètre *a*. Ici c'est l'inverse qui se produit.

l'existence de clusters de zirconium dans M_xZrS₂ ne serait pas un fait isolé. La formation de clusters de rhénium intervient ainsi par exemple dans Rb₂Re₂Cl₈, Rb₃Re₃Cl₁₂ (8), ReS₂ ou ReSe₂ (9). Elle existe également dans la variété basse température du sulfure de fer FeS (10).

les clusters triangulaires de zirconium seraient statistiquement répartis dans l'édifice pour les faibles valeurs de *x*. Dans ces conditions la diffraction X ne permettrait d'observer qu'un effet moyen sans que puissent être mis en évidence plusieurs types de distances Zr-Zr. A partir de *x* = 0.50, les raies de surstructure observées dans le cas de Ni_xZrS₂ (maille en 2*a*, 2*c*) peuvent très bien correspondre en revanche à un réarrangement ordonné des atomes de zirconium dans les

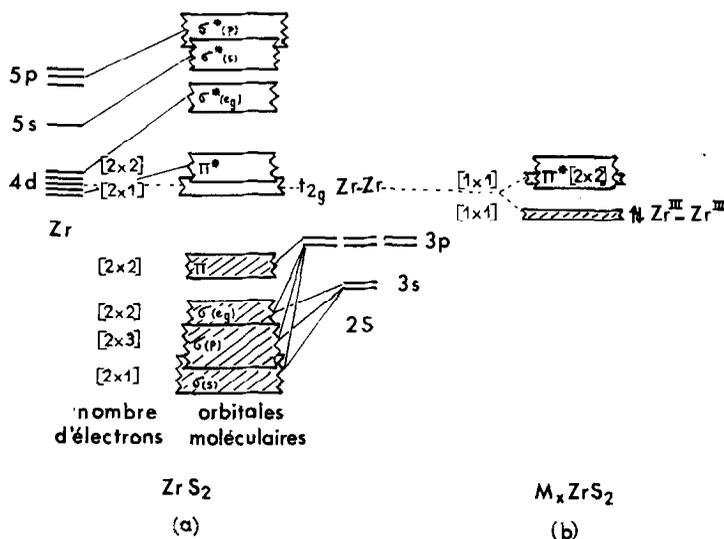


FIG. 6. (a) Schéma simplifié de bandes pour ZrS₂. (b) Formation de liaisons Zr-Zr dans M_xZrS₂.

clusters. Nous nous attachons actuellement à vérifier cette hypothèse.

Un traitement à haute température des phases M_xZrS_2 pouvant entraîner une rupture des clusters, celle-ci impliquerait logiquement deux conséquences :

le passage à l'état métallique d'une part,
une variation du volume de la maille d'autre part.

Des essais réalisés jusqu'aux températures où les mesures pouvaient conserver un sens, compte tenu de la stabilité des échantillons, n'ont pas permis d'observer la transition attendue. On sait cependant que la formation de clusters est d'autant plus aisée que l'extension des orbitales d est plus grande, que celles-ci sont partiellement vides et que la liaison cation-anion est moins ionique. Ainsi la charge sur le métal, moins grande dans un sulfure ou un chlorure que dans un oxyde ou un fluorure, diminue-t-elle les répulsions cation-cation et favorise-t-elle la formation de clusters, si par ailleurs l'extension et le peuplement des orbitales d s'y prête. Par exemple dans l'oxyde VO_2 existent des paires V-V qui sont rompues à $68^\circ C$ (11), alors que dans NbO_2 , où la formation de clusters fait intervenir les orbitales $4d$ de plus grande extension, la rupture ne se fait qu'à $852^\circ C$ (12). Dans nos phases où l'octaèdre fait intervenir le soufre moins électro-négatif que l'oxygène, la rupture éventuelle des clusters ne semble pas être possible à basse température ni même en dessous de sa température de décomposition, comme nous l'avons vérifié.

Mesures Magnétiques

Les mesures ont d'abord été réalisées à la balance de Faraday de 77 à 300 K. Le tracé des courbes $1/\chi'_M = f(T)$ ou $\chi'_M = \chi_{mes} - \chi_{diam}$ laissant envisager pour les échantillons Co_xZrS_2 et Fe_xZrS_2 la possibilité d'un anti-ferromagnétisme à plus basse température, nous avons étudié ces échantillons au magnétomètre vibrant de Foner entre 4.2 et 300 K.

Dans le cas du nickel toutes les mesures laissent apparaître un très faible paramagnétisme variant peu avec la température. En

l'absence de conductivité de type métallique ce comportement suggère l'existence d'une contribution supplémentaire due au paramagnétisme indépendant de la température χ_{PIT} (Fig. 7). La valeur trouvée pour χ_{PIT} ($+85 \times 10^{-6}$ uem cgs \cdot mole $^{-1}$) conduit à une constante de Curie molaire C_{mol} très faible ($C_{mol} \approx 0.01$) et peut s'interpréter comme provenant de quelques atomes de Zr + III non appariés.

Pour le fer et le cobalt les courbes comportent une partie linéaire précédée d'un minimum vers 15 K (Figs 8 et 9). Elles mettent en évidence l'apparition d'un anti-ferromagnétisme en dessous d'une température de Néel $\theta_N = 15$ K qui ne semble varier que très peu en fonction de la teneur en élément inséré. Cette valeur est d'autre part sensiblement la même pour le fer et le cobalt. A plus haute température, les susceptibilités magnétiques des divers échan-

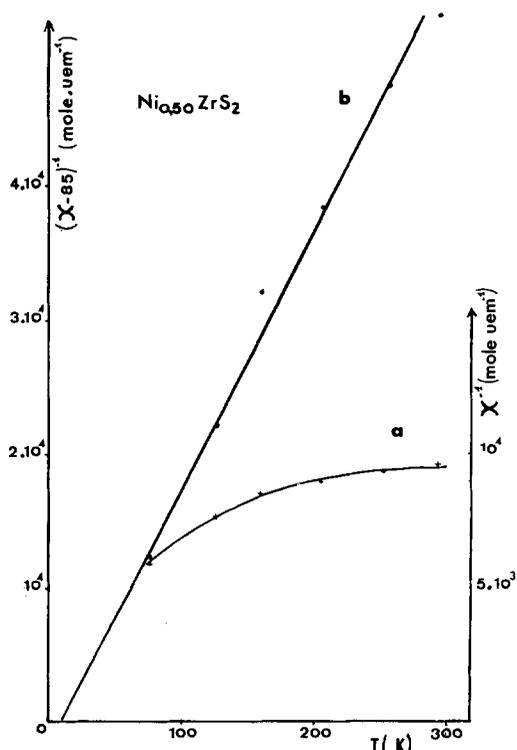


FIG. 7. (a) Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour $Ni_{0.50}ZrS_2$. (b) idem, après correction du paramagnétisme indépendant de la température.

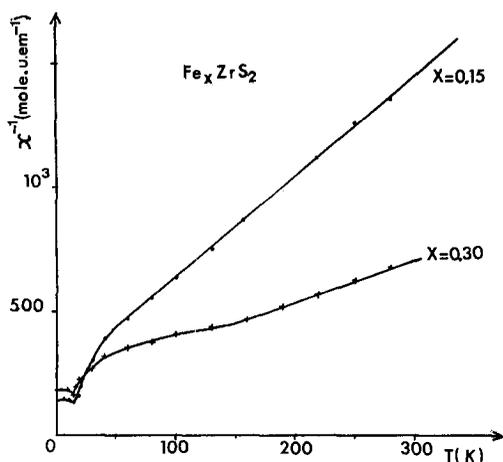


FIG. 8. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour deux échantillons Fe_xZrS_2 .

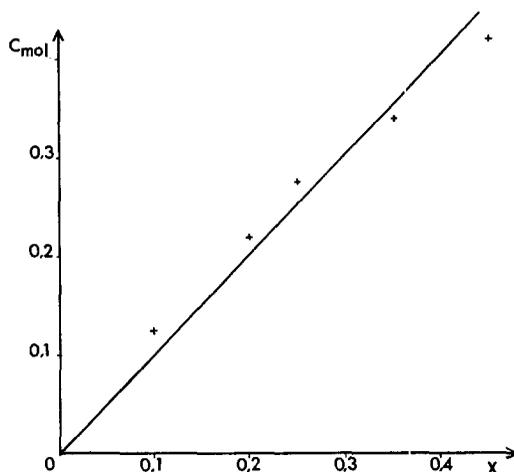


FIG. 10. Variation de la constante de Curie molaire en fonction de x dans Co_xZrS_2 .

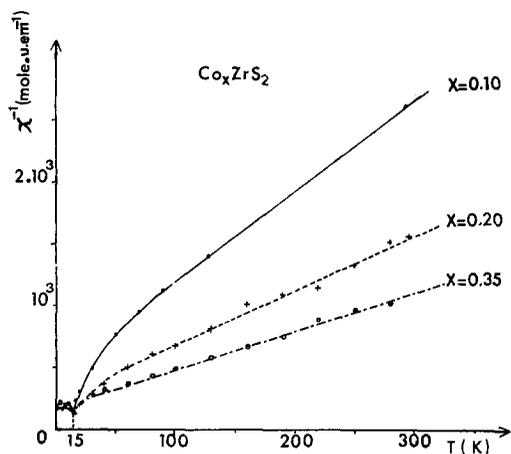


FIG. 9. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour trois échantillons Co_xZrS_2 .

tillons suivent une loi de Curie-Weiss. La Fig. 10 montre, à titre d'exemple, la variation de la constante de Curie molaire en fonction du taux d'insertion x dans le cas de Co_xZrS_2 . L'évolution pratiquement linéaire de C en fonction de x permet de calculer la constante de Curie C_{Fe} (ou C_{Co}) relative à un atome-gramme de fer (ou de cobalt) ainsi que les moments effectifs correspondants: $P_{eff}(Fe) = 3.95 \mu_B$, $P_{eff}(Co) = 2.90 \mu_B$.

Si l'on considère la seule contribution de spin pour les électrons célibataires du fer et

du cobalt, il résulte de ces valeurs que le fer doit comporter trois électrons célibataires, le cobalt deux et le nickel aucun. Les moments effectifs calculés dans ces conditions seraient alors de $3.87 \mu_B$ pour le fer et de $2.83 \mu_B$ pour le cobalt.

Interprétation Des Mesures Magnétiques

Les températures d'ordre magnétique sont très basses par comparaison avec les températures d'ordre habituelles des sulfures; elles suggèrent l'absence de phénomène coopératif entre deux sous-réseaux magnétiques, mais l'existence d'un ordre antiferromagnétique à courte distance. D'autre part la formation de paires Fe-Fe, Co-Co ou Ni-Ni, qui serait compatible avec les données cristallographiques indiquant des distances M-M très courtes et largement inférieures aux distances critiques R_c (6), rendrait parfaitement compte des données paramagnétiques:

	Fe	Co	Ni
$d(\text{Å})$	2.68	2.64	2.73
$R_c(\text{Å})$	3.45	3.37	3.27

En effet d'éventuelles liaisons métal-métal (Fig. 11) piègeraient un électron; elles rendraient compte ainsi des deux électrons célibataires du cobalt et des trois électrons

