

Elaboration, Structure Cristalline et Propriétés Physiques (transport, susceptibilité magnétique et R.M.N.) du Spinelle CuV_2S_4

N. LE NAGARD, A. KATTY, G. COLLIN ET O. GOROCHOV

*Laboratoire de Chimie Minérale LA 200, U.E.R. S.P.C.B.,
Université René Descartes, 75270 Paris Cédex 06*

ET A. WILLIG

Laboratoire P.M.C., Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cédex

Received January 30, 1978; in revised form June 5, 1978

Single crystals of CuV_2S_4 have been made by chemical vapor transport with chlorine as the transport agent. Characterization by an X-ray study, density measurements by the hydrostatic technique and electron microprobe analysis were performed. They showed no deviation from stoichiometry of the compound. Refinement of the structure (space group $Fd3m$) has been done. Transport properties, magnetic susceptibility and N.M.R. data from 1.5°K to 300°K present discontinuities below 100°K. Observed properties are discussed in view of the previously proposed band model. The relationships between magnetic susceptibility and Knight shifts are included in this paper.

Des monocristaux de CuV_2S_4 ont été élaborés par transport chimique en phase vapeur avec du chlore en tant qu'agent de transport. La caractérisation de ce matériau a été effectuée par diffraction de rayons X, par des mesures hydrostatiques de masse spécifique et par une analyse à l'aide d'une microsonde électronique. Ces déterminations confirment le caractère stoechiométrique de ce composé. L'affinement de la structure (groupe spatial $Fd3m$) a été réalisé. Les propriétés de transport, la susceptibilité magnétique et les résultats R.M.N. de 1.5 à 300°K indiquent une discontinuité des propriétés physiques en dessous de 100°K. Les propriétés observées peuvent être interprétées en fonction de la structure de bande. Ce texte analyse également les relations entre la susceptibilité magnétique et les déplacements de Knight.

Introduction

Les chalcogénures des éléments Va ont été étudiés récemment sur le plan expérimental et théorique en relation avec une localisation électronique liée à des modifications structurales et à l'apparition d'ondes de densité de charges.

J. Goodenough (7) a proposé une interprétation du comportement métallique ou isolant des chalcogénures de structure spinelle à partir de la théorie du champ des ligands (électrons d localisés) et de la théorie des bandes (électrons d délocalisés). Le cas du spinelle CuV_2S_4 a été envisagé.

Récemment il a été montré que VSe_2 présente une transition entre 50°K et 110°K (1, 2, 3). Celle-ci semble liée à l'apparition d'une onde de densité de charge en relation avec le caractère bidimensionnel de ce composé (de structure type CdI_2). Plus récemment une transition analogue a été observée dans $\text{Cu}_{0.75}\text{VS}_2$ (4). Dans le cas de structures tridimensionnelles l'existence d'une onde de densité de charge peut éventuellement être envisagée (5, 6).

Décrit en 1957 par Hahn *et al.* (8) CuV_2S_4 était par la suite successivement étudié par Bouchard *et al.* (9) qui établissaient la variation thermique de la résistivité et le

coefficient de Seebeck (+5.2 $\mu\text{V}/^\circ$). La susceptibilité magnétique de ce matériau était également mesurée et une anomalie à 140°K était constatée. L'étude par R.M.N. effectuée par Locher (10) a pu confirmer l'existence de cette transition (disparition du signal du cuivre à 90°K). CuV_2S_4 présenterait une transition supraconductrice à 4.45°K (11) transition qui n'a pas été confirmée par la suite, ni d'ailleurs dans ce travail. Enfin, deux schémas de bande étaient proposés par Locher (10) et par J. Goodenough (7).

Nous présentons ici un ensemble de mesures physiques et une évaluation de la contribution des couches électroniques de chaque atome aux liaisons interatomiques. Cette estimation qualitative rend compte de façon cohérente des grandeurs expérimentales.

Préparation des Poudres et des Cristaux

La synthèse des poudres a été réalisée à partir des sulfures préalablement élaborés: Cu (99.999%), V (99.9%) et S (99.999%). Toutes les réactions ont été conduites dans des tubes de silice dégazés sous une pression inférieure à 10^{-3} torrs remplis avec chaque constituant pris dans les proportions adéquates.

Les précautions habituelles, purification du soufre et réduction des métaux sous hydrogène, ont été respectées. Nous avons également évité de laisser les poudres synthétisées (Cu_2S et V_2S_3) au contact de l'atmosphère.

La synthèse a fait appel au schéma réactionnel suivant: $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{V}_2\text{S}_3 + \text{S} \rightarrow 2\text{CuV}_2\text{S}_4$ à 800°C. L'analyse radiocristallographique (chambre de type Guinier-Lenné utilisant le rayonnement $\text{K}\alpha_1$ du Cu, étalonnée par rapport au silicium ultra pur) donne un paramètre cubique "a" en accord avec celui déterminé par Bouchard *et al.* (9). Le tableau I indique les différentes valeurs obtenues.

Les écarts entre les valeurs des paramètres "a" observées par les différents auteurs pourraient s'expliquer par la présence d'impuretés ou des écarts à la stoechiométrie. Les affinements d'occupation de sites (Cu et V) du monocristal de paramètre $9.800 \pm 0.001 \text{ \AA}$ n'ont pas permis de confirmer une telle hypothèse.

Les monocristaux de la phase CuV_2S_4 ont été élaborés par la méthode du transport en phase vapeur en présence de chlore ou d'iode. Les teneurs respectives de ces deux éléments ont été modifiées dans une gamme de 1 à 10 mg/cm^3 pour l'iode et de 40 à 100 torrs pour le chlore. La teneur optimale en ce qui concerne le rendement de la réaction est approximativement de 5 mg/cm^3 (I_2) et 60 torrs (Cl_2).

Les conditions de température, après de nombreux essais, ont été fixées à $T_1 = 760^\circ\text{C}$ et $T_2 = 690^\circ\text{C}$ dans le cas de l'iode et $T_1 = 820^\circ\text{C}$ et $T_2 = 760^\circ\text{C}$ dans le cas du chlore.¹ Les tubes de silice utilisés ayant 12 mm de

¹ T_1 est la température de la zone chaude où se trouve initialement la poudre; T_2 est la température de la zone froide où se forment les cristaux.

TABLEAU I

Références	(8)	(12)	(9)	Nos résultats
Paramètre a (Å) de CuV_2S_4	9.824 ± 0.008	9.821	9.808 ± 0.002	9.805 ± 0.005 9.800 ± 0.001^a

^a Résultat obtenu sur diffractomètre 4 cercles.

TABLEAU II

Composition de la poudre	température max.	température min.	Agent de transport ^a Cl ₂ -pression (torrs) I ₂ -mg/cm ³	Durée (jours)	Nature des cristaux transportés	Morphologie et dimensions
CuV_2S_4	760	690	Cl ₂ -50	18	CuV_2S_4	octaèdres 200 à 500 μ
CuV_2S_4	820	760	I ₂ -5	15	CuV_2S_4	200 μ
CuVS_2	920	850	Cl ₂ -40	18	CuV_2S_4	400 μ
CuVS_2	920	850	Cl ₂ -60	18	CuV_2S_4	500 μ

^a Cette quantité est définie à partir d'une pesée dans le cas de l'iode et d'une pression mesurée à 20°C dans le cas du chlore.

diamètre intérieur et 20 cm de longueur les cristaux obtenus peuvent atteindre 2 à 3 mm de côté. Ils se présentent toujours sous forme d'octaèdres. Le tableau II donne à titre d'exemple les conditions de quelques essais qui ont été effectués.

d'Archimède dans un liquide de densité élevée (1.92 g/cm³) ont également confirmé que l'écart à la stoechiométrie s'il existe ne peut être que très faible.

Analyse et Caractérisation des Cristaux

Parallèlement à la détermination des paramètres cristallins des phases obtenues par transport une analyse à l'aide d'une microsonde électronique a été réalisée. Le résultat obtenu indique que l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques ne dépasse pas 2%, écart qui est en accord avec la précision de la microsonde compte tenu de l'étalonnage préalable (tableau III). Des mesures de masses volumiques par la méthode de la poussée

Affinement de la Structure du Spinel CuV_2S_4

Un cristal de CuV_2S_4 de forme bipyramidale à base rectangulaire de dimension $220 \times 220 \times 110 \mu^3$ élaboré suivant les conditions décrites au paragraphe I a été monté sur un diffractomètre 4 cercles P2₁. Le réseau est cubique de paramètre "a" 9.800 (1) Å avec $z = 8$, de groupe spatial $Fd3m$ (structure de type spinelle).

84 réflexions indépendantes ont été mesurées en 2θ scan, jusqu'à $2\theta = 60^\circ$ avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Toutes les réflexions, y compris celles d'intensité nulle,

TABLEAU III

	Paramètres cristallins ± 0.005 (Å)	Masse volumique calculée ± 0.006 g/cm ³	Masse volumique expérimentale g/cm ³	
Cristal A	9.808	4.135	4.11 \pm 0.02	
Cristal B	9.805	4.138	4.11 \pm 0.02	
Ensemble de cristaux	9.806	4.137	4.12 \pm 0.04	
Dosage par microsonde électronique	Composition pondérale expérimentale $\pm 2\%$ calculée CuV_2S_4	% Cu 23 21.6	% V 35 34.6	% S 44 44.6

ont été conservées pour l'affinement après correction d'absorption. L'affinement définitif portant sur les coordonnées x du soufre et les coefficients d'agitation thermique anisotrope nous a conduit après correction d'extinction secondaire, à une valeur du facteur de reliabilité final R égale à 0.031 pour 84 réflexions ($R = 0.026$ pour 76 réflexions non nulles). Des affinements ultérieurs pour tenter de mettre en évidence des lacunes éventuelles sur les sites du cuivre ou du vanadium n'ont donné aucun résultat.

Le tableau IV représente les résultats de l'affinement final.

Les coefficients d'agitation thermique anisotropes ($\text{Å}^2 \times 10^4$) sont définis par

$$\exp(-2\pi^2 \sum_{ij} h_i h_j V_{ij} a_i^* a_j^*).$$

Dans ce composé de structure spinelle direct, les atomes de vanadium occupent 16 sites octaédriques avec des distances V-S de 2.30 Å. Les cuivres occupent 8 sites tétraédriques avec 4 distances Cu-S égales à 2.22 Å et les distances S-S valent 3.63 Å.

Etude Structurale à Basse Température

L'étude structurale a été également effectuée en fonction de la température à 90°K et à 4.2°K pour tenter de confirmer l'existence de la transition à basse température observée dans le cadre de l'étude des propriétés physiques (cf. p. suiv.). L'enregistrement réalisé à l'aide d'un diffractomètre de poudre (rayonnement $k\alpha$ du Cr, étalonnage par rapport au silicium) a permis de déterminer le paramètre a de la maille à 300°K, 30°K et 4.2°K respectivement

TABLEAU IV

Position atomique	x	V_{11}^a	V_{12}^a
16 V en $16d$	5/8	196(7)	75(5)
8 Cu en $8a$	0	148(8)	0
32 S en $32a$	0.3810(1)	126(7)	-9(5)

avec $x = y = z$; $V_{11} = V_{22} = V_{33}$; $V_{12} = V_{23} = V_{13}$

^a Coefficients d'agitation thermique anisotropes.

9.810(6), 9.790(2) et 9.782(2) Å. Il n'a relevé aucun indice structural permettant de confirmer l'existence d'une transition de phase. Les trois plans enregistrés 311, 222 et 400 ne présentent aucun élargissement à basse température. Les paramètres expérimentaux ainsi déterminés indiquent que le coefficient de dilatation thermique de la maille est $\Delta a/a \approx 10^{-5}$ degrés⁻¹.

Etude des Propriétés Physiques

1. La résistivité électrique a été mesurée entre 4.2°K et 300°K par la méthode de Van der Pauw (13). Les échantillons d'épaisseur irrégulière ont été usinés de façon à obtenir des plaquettes d'épaisseur faible et constante ($\approx 100 \mu$). Les mesures de résistivité sont réalisées en courant continu à l'aide d'un nanovoltmètre et d'une source de courant stabilisée à mieux que 10^{-3} .

Les valeurs de la résistivité que nous observons sont en bon accord avec celles que Bouchard *et al.* (9) ont mesurées dans la gamme 77°K à 300°K (Fig. 1). A basse température, la résistivité présente un comportement s'écartant considérablement d'une loi de dispersion par les phonons. La résistivité diminue entre 300°K et 120°K traduisant un comportement métallique. Entre 120°K et 20°K la résistivité augmente ce qui semble être l'indication de l'existence d'une transition dans ce domaine de température, enfin la résistivité diminue à nouveau entre 20°K et 4.2°K. La

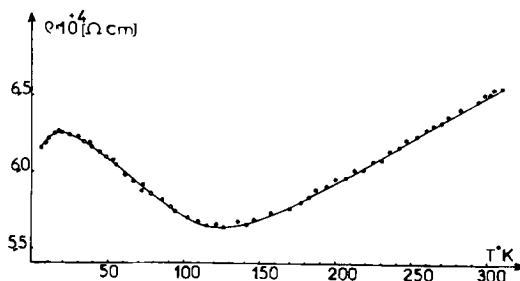


FIG. 1. Résistivité en fonction de la température d'un monocristal de formule CuV_2S_4 .

comparaison entre les divers cristaux montre que l'augmentation de la résistivité entre 120 et 20°K est bien un phénomène intrinsèque, en effet les cristaux diffèrent de par leurs résistivités résiduelles, par contre le terme

$$\frac{\rho_{20^\circ\text{K}} - \rho_{120^\circ\text{K}}}{\rho_{300^\circ\text{K}} - \rho_{200^\circ\text{K}}}$$

est constant quelque soit l'échantillon et égal à 10%.

Les résistivités résiduelles sont comprises entre 4.5 et $7.10^{-4} \Omega \text{ cm}$ à 4.2°K ; ces valeurs élevées de la résistivité à 4.2 K semblent être l'indication d'un mécanisme de dispersion complexe à cette température.

2. *La susceptibilité magnétique* diminue d'abord très faiblement entre 300°K et 90°K , ce qui s'accorde avec un paramagnétisme indépendant de la température (Fig. 2). Puis dans un domaine de température étroit de 90°K à 70°K , la susceptibilité accuse une diminution plus marquée. Nous retrouvons ici la transition observée sur la courbe de résistivité. Et enfin dans le domaine de basse température, au dessous de 70°K , nous observons une augmentation de la susceptibilité que nous attribuons à un paramagnétisme d'impuretés. Il semble d'ailleurs que les cristaux aient un taux d'impuretés

plus élevé que celui de la poudre dont ils sont issus (l'augmentation de la susceptibilité étant plus marquée pour les cristaux). La courbe $(\chi - \chi_0)^{-1} = f(T)$ dans ce domaine de température suit la loi de Curie-Weiss avec une constante de Curie C de 3.610^{-3} pour $T < 35^\circ\text{K}$ (Fig. 2).

3. *Résonance magnétique nucléaire.* Les expériences de R.M.N. ont permis de mesurer les positions et largeurs des signaux des noyaux ^{51}V , ^{63}Cu (l'autre isotope du cuivre, ^{65}Cu , donne des résultats tout-à-fait équivalents).

Ces mesures ont été faites sur des poudres, à 4.2°K , 77°K et de 89 à 300°K , en utilisant un spectromètre Varian à bobines croisées, dans des champs magnétiques de 4 à 16 KG . Une partie de ces mesures, concernant le déplacement de la résonance du cuivre, est en bon accord avec les résultats publiés par Locher (10). Nous allons présenter les résultats obtenus, d'abord à température ordinaire puis à basse température. Rappelons auparavant la nature des grandeurs mesurées: la position du signal de résonance d'un noyau dans un composé chimique donné, exprimée, par la fréquence de résonance ω_0 dans un champ magnétique extérieur B_0 , diffère de la position de la résonance du même noyau dans un composé

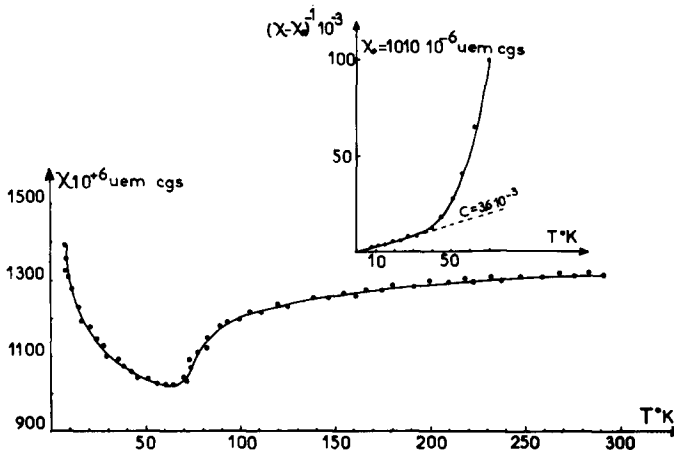


FIG. 2. Susceptibilité magnétique molaire en fonction de la température de CuV_2S_4 .

de référence, $\omega_0 = \gamma_0 B_0$, où γ_0 est le rapport gyromagnétique de noyau considéré (14).

Le déplacement de la résonance, $\omega - \omega_0/\omega_0$, est la somme d'une contribution de la couche de valence, le déplacement chimique paramagnétique ou déplacement orbital, noté K_{vv} , proportionnel au paramagnétisme de Van Vleck, et d'une contribution des porteurs libres, le déplacement de Knight des porteurs s et d , noté K_s , K_d , proportionnel au paramagnétisme de Pauli des états s et d correspondants.

Pour le noyau de cuivre, le composé de référence est CuCl . Pour le noyau de vanadium on peut utiliser l'ion V^{5+} (VOCl_3 ou NaVO_3).

a. Mesures à Température Ordinaire

Les noyaux ^{63}Cu , de spin nucléaire $3/2$, et ^{51}V , de spin nucléaire $7/2$ occupent des sites de symétrie assez élevée pour que les gradients quadrupolaires vus par les noyaux soient nuls. Le signal de cuivre est observé à 11.351 MHz dans un champ magnétique de 10 000 G: le déplacement par rapport au composé de référence vaut $5.8 \cdot 10^{-3}$, la largeur du signal est égale à 2.2 G pic à pic, et le temps de relaxation spin-réseau T_1 est égal à 1 ms.

Le signal de vanadium est observé à une fréquence de 11.170 MHz dans un champ de 10 000 G, le déplacement de la résonance est égal à $-1.96 \cdot 10^{-3}$. Des déplacements négatifs sont observés pour d'autres composés de vanadium, V_2O_3 métallique (15), VO_2 rutile (16). La largeur de ce signal est égale à 6 Gauss pic à pic, et sa forme suggère une distribution anisotrope des déplacements.

b. A Température plus Basse

Les signaux de résonance des deux noyaux présentent des variations très différentes avec la température. Ces variations sont représentées par la Fig. 3.

La fréquence de résonance du cuivre varie de façon continue, et le déplacement de la

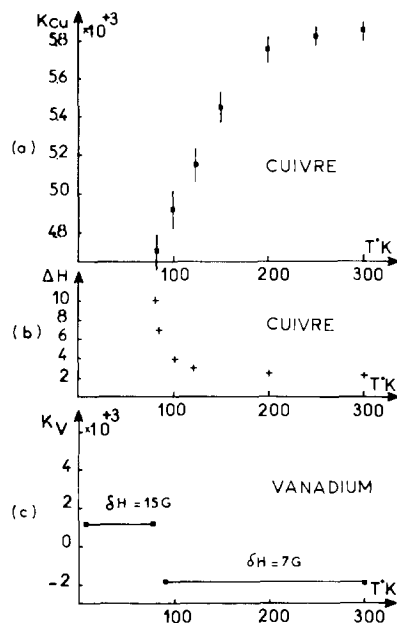


FIG. 3. Résultats RMN en fonction de la température (a) déplacement du signal de résonance du ^{63}Cu par rapport au composé de référence (CuCl) (b) largeur du signal de résonance du ^{63}Cu (c) déplacement du signal de résonance du ^{51}V par rapport à VOCl_3 .

résonance passe de $+5.8$ à $+4.7 \cdot 10^{-3}$. En même temps la largeur du signal augmente, de 2.2 à 10 Gauss pic à pic. Cet élargissement croissant entraîne une décroissance rapide de l'amplitude du signal; à 89.5°K le signal n'est plus détectable, à la précision de nos expériences; à 77°K et 4.2°K nous n'avons pas non plus vu la résonance du cuivre malgré l'accroissement de polarisation magnétique des noyaux à basse température.

Le signal de résonance du vanadium présente des caractéristiques constantes de 300°K à 90°K , puis change de position et de largeur. Aux températures de 89°K , 77°K et 4.2°K le déplacement de la résonance vaut $+5 \cdot 10^{-4}$ et sa largeur est de l'ordre de 15 G avec une forme complexe faisant apparaître une structure de 10 G.

Discussion des Résultats

L'interprétation de ces résultats comporte deux parties: A température ordinaire nous

pouvons relier les mesures de transport, de susceptibilité magnétique, de déplacements RMN, à la structure de bande de CuV_2S_4 .

A basse température, se pose le problème d'une transition à 90°K dans ce matériau, transition qui dans l'unique expérience réalisée par diffraction sur poudre n'a pu être mise en évidence.

Un point fondamental à la base de la discussion est la similitude des variations thermiques de ρ , χ et K_{cuivre} cela indique que la contribution des états électroniques du cuivre à la susceptibilité est importante, et cet ordre de grandeur implique une contribution de type α des états électroniques du cuivre contrairement aux travaux de plusieurs auteurs (17 à 23) dans les spinelles de cuivre et de chrome où il est dit que l'environnement du cuivre est $3d^{10}$.

1. A température ordinaire, les faits expérimentaux essentiels sont:

Une valeur élevée de la susceptibilité magnétique $1350 \cdot 10^{-6}$ uem cgs/mole;

Une résistivité électrique relativement élevée pour un composé de type métallique $6.5 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$;

Une constante de Hall, $R_H = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ C}^{-1}$ qui dans un modèle à une bande conduirait à un nombre de porteurs libres de type n d'environ 5 par formule;

Un grand déplacement positif de la résonance du cuivre;

Un déplacement négatif de la résonance du vanadium.

La valeur de la constante de Hall indique une densité d'état élevée au niveau de Fermi. Dans la suite de cet article nous allons confronter plus en détail les valeurs de la susceptibilité magnétique et des déplacements de Knight. La valeur de la susceptibilité est trop élevée pour être une susceptibilité de Van Vleck due au paramagnétisme orbital. La largeur faible des signaux de RMN prouve que les électrons sont délocalisés. En comparant au nombre de porteurs libres (5 par formule) nous voyons qu'il ne peut s'agir non plus de

paramagnétisme de Pauli d'électrons s , à cause de l'ordre de grandeur élevé de la masse effective que cela impliquerait ($m^* \approx 10$) et nous ne pouvons donc attribuer cette susceptibilité élevée qu'à un paramagnétisme de Pauli d'électrons d (donc à des électrons du cuivre et du vanadium dans une bande étroite avec de fortes masses effectives).

Le grand déplacement positif de la résonance du cuivre peut en première approximation être attribué à un déplacement de Knight (cf pour le cuivre métallique, $K = +2.5 \cdot 10^{-3}$). Le déplacement négatif du vanadium indique la présence d'une bande d avec une forte densité d'états d du vanadium au niveau de Fermi (24).

Nous avons donc envisagé d'en faire une évaluation (voir Annexe), en accord avec les autres données expérimentales, dans le cadre du schéma de la structure de bande de CuV_2S_4 proposé par Goodenough (7). Les différentes composantes de la susceptibilité (voir Annexe pour la décomposition) sont estimées à partir des nombres d'électrons s , d de chaque type d'atomes contribuant aux liaisons, en utilisant, faute de valeurs expérimentales la masse et le facteur g d'électrons libres. Les susceptibilités de Van Vleck sont évaluées en utilisant des écarts d'énergie atomiques. La contribution des états s du cuivre est estimée à 1 électron s par atome, celle des états d à 8 électrons par atome. Le modèle de Goodenough fait état d'une hybridation des orbitales s , d du cuivre avec les orbitales du soufre, créant une bande $\sigma_A^*(\text{Cu})$, avec un transfert électronique du cuivre vers le soufre. Nous évaluons le nombre d'états d du vanadium occupés à $n_d = 2$ à 3 dans la bande $t_{2g}^*B(V)$, là aussi en supposant un transfert électronique important vanadium-soufre. En ce qui concerne la contribution du soufre, celle des 2 états s au paramagnétisme de Pauli est minime, celle des états p au paramagnétisme de Van Vleck est d'autant plus faible que le nombre d'états p occupés

est proche de σ , et nous en donnons la borne supérieure.

L'estimation de ces différents termes est donnée par le Tableau V. Ceci nous conduit à une valeur convenable pour le déplacement du cuivre, un peu plus faible pour celui du vanadium: le paramagnétisme de Pauli des états d du vanadium, donc le déplacement correspondant, sont sous-estimés en relation avec la masse effective qui a une valeur élevée dans la bande étroite $t_{2g}^*B(V)$.

En définitive, nous attribuons la susceptibilité magnétique au paramagnétisme de Pauli des états d du cuivre et du vanadium qui contribuent à une densité d'état élevée au niveau de Fermi. Pour le déplacement de la RMN du cuivre, la contribution majeure est celle du déplacement paramagnétique orbital des états d , les déplacements de Knight des états s et d étant de même ordre et de sens opposés. Le déplacement de la RMN du vanadium est essentiellement dû au déplacement de Knight des états d . En rapport aux résultats de Goodenough, nos résultats ne présentent pas de contradiction sinon la nuance par rapport au schéma qualitatif qu'il donne de la position des différentes bandes, que la bande $t_{2g}^*B(V)$ est plus proche de la bande $\sigma_A^*(Cu)$. Comme le montre la Fig. 4, ceci entraîne une contribution plus grande à la conduction de type p des états non occupés de la bande $\sigma_A^*(Cu)$ moins

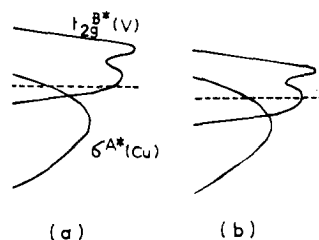


FIG. 4. Schéma de la structure de bande $t_{2g}^*B(V)$ et $\sigma_A^*(Cu)$ (a) d'après J. Goodenough (7) (b) suivant les résultats obtenus ici.

remplie, et un remplissage plus important de la bande $t_{2g}^*B(V)$.

2. L'interprétation des résultats à basse température est plus difficile car nous n'avons pas pu déterminer sans ambiguïté la nature de la transition qui semble exister à $90^\circ K$ comme l'indiquent les variations de ρ , χ , le signal RMN du cuivre. Les rayons X ne montrent aucune modification dans cette région, la structure cristallographique ne subit pas de modification appréciable (aucun déplacement des raies hkl à 10^{-4} orès) dans la limite de la précision du spectre RX de poudre. La persistance d'un signal de vanadium indique l'absence d'antiferromagnétisme qui contribuerait à des champs locaux très grands et élargirait énormément ce signal. Il semble qu'il y ait cependant une modification des liaisons chimiques qui conduit à une valeur nettement différente, positive, du déplacement du vanadium, et peut-être à

TABLEAU V

ESTIMATION DES CONTRIBUTIONS DES DIFFÉRENTS ETATS ELECTRONIQUES^a

	Paramagnétisme de Pauli		Paramagnétisme de Van Vleck		Paramagnétisme total
	Etats s	Etats d	Etats d	p du soufre	
Cu	$31 \cdot 10^{-6}$	$400 \cdot 10^{-6}$	$31 \cdot 10^{-6}$		
Susceptibilité V	0	$570 \cdot 10^{-6}$	$77 \cdot 10^{-6}$		
S	$43 \cdot 10^{-6}$			$< 50 \cdot 10^{-6}$	
					$\chi = 1200 \cdot 10^{-6} / \text{mol}$
Déplacement du cuivre	$+1.8 \cdot 10^{-3}$	$-1.1 \cdot 10^{-3}$	$+5 \cdot 10^{-3}$		$K_{\text{cuivre}} = +5.7 \cdot 10^{-3}$
Déplacement du vanadium	0	$-3.1 \cdot 10^{-3}$	$+2 \cdot 10^{-3}$		$K_V = -1.1 \cdot 10^{-3}$

^a Les termes diamagnétiques sont négligés à cause de leurs ordres de grandeur [$\chi_{\text{dia}} \ll \chi_{\text{Pauli}}^{(d)}$].

une distorsion des liaisons autour de l'atome de cuivre: la symétrie du site étant légèrement modifiée, les gradients quadrupolaires pourraient alors élargir énormément ce signal. Une variation relative des distances Cu-S de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-5} peut suffire à expliquer un élargissement quadrupolaire de 10 G du signal de cuivre.

Cette même distorsion pourrait expliquer l'apparition d'un gradient quadrupolaire à l'emplacement des atomes de vanadium, conduisant à un élargissement moindre à cause de la valeur plus élevée du spin nucléaire; le déplacement positif du vanadium peut être en rapport avec une réduction de la densité d'états dans la bande $t_{2g}^*B(V)$ au niveau de Fermi, rendant le déplacement de Knight inférieur au déplacement orbital. Il y a un contraste entre les variations progressives de la plupart des grandeurs mesurées, et la transition que présente le déplacement du vanadium. Un fait remarquable est l'analogie des variations de la résistivité, de la susceptibilité magnétique, du déplacement de la RMN du cuivre. Ceci est en accord avec la participation importante des états d du cuivre, à la susceptibilité magnétique et indique que la densité d'états au niveau de Fermi dans la bande $\sigma_A^*(\text{Cu})$ est importante et dépend de la température. Nous pouvons en déduire également que la contribution des états d du cuivre à la conduction est importante.

Un diagramme $K_{\text{cuivre}}/\text{susceptibilité}$ magnétique est présenté par la Fig. 5. La

température, de 90°K à 300°K, est la variable implicite. La non linéarité de la relation liant ces deux termes indique que leur variation est complexe et n'est pas due à la variation thermique d'un seul des mécanismes contribuant à K_{cuivre} et χ . En particulier la pente moyenne $\Delta K/\Delta\chi$ positive, correspond à un champ hyperfin de 210 000 gauss ($\alpha = +4.9$), très inférieur au champ hyperfin des électrons s du cuivre et au champ orbital. Nous en déduisons qu'à la fois les contributions des électrons s et d du cuivre à la susceptibilité et au déplacement varient avec la température, s'additionnant dans la susceptibilité, et se compensant en partie pour le déplacement du cuivre.

Des variations très semblables de position et de largeur du signal RMN du cuivre ont été observées par Krill, Panissod (6) dans CuS_2 , pour lesquelles ces auteurs ont proposé l'apparition d'ondes de densité de charge; rien ne nous permet ni de tester leur hypothèse ni de l'étendre à nos résultats; notons que la RMN, outil d'étude local, ne peut facilement trancher par rapport à un phénomène localisé sur un nombre important d'atomes.

En conclusion

Pour décrire de façon cohérente l'ensemble des variations thermiques observées, nous proposons le schéma suivant: de 300 à 90°K, une distorsion minimale des liaisons cuivre-soufre élargit et déplace progressivement le signal de RMN du cuivre. A la fois le gradient quadrupolaire au niveau du site d'un atome de cuivre prend une valeur non nulle, et les liaisons Cu-S sont modifiées. La symétrie moindre des liaisons est compatible avec une contribution plus forte des orbitales d du cuivre, qui correspond bien au sens de variation du déplacement et de la susceptibilité (Note 2). Quand cette distorsion autour des atomes de cuivre, souvent assez mobiles dans les mailles cristallines atteint un certain seuil, les atomes de vanadium moins mobiles, à leur tour se

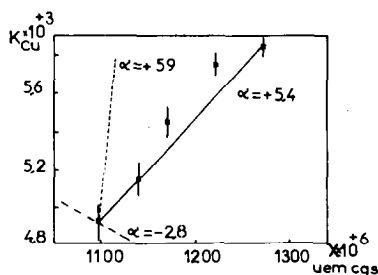


FIG. 5. Déplacement de Knight du ^{63}Cu en fonction de la susceptibilité magnétique, $K(\chi)$. La température est la variable implicite.

déplacent dans la maille ce qui correspond au brusque changement de position du signal de vanadium à 90°K. On peut comprendre qu'une telle distorsion entraîne également des déformations de la surface de Fermi et fait apparaître des anomalies des variations thermiques des propriétés de transport.

Annexe

Les déplacements de la fréquence de la RMN sont reliés aux différentes composantes de la susceptibilité magnétique par l'intermédiaire des champs hyperfins créés par les électrons au niveau des noyaux qui caractérisent chaque mécanisme de polarisation magnétique. Déplacement K et susceptibilité sont reliés par des relations du type $K = \sum K_i$, $K_i = \alpha_i \chi_i$ où les χ_i sont les composantes de la susceptibilité (terme de Pauli s , d , terme de Van Vleck). $\alpha_i = H_i / \mathcal{N} \mu_B$ où H_i est le champ hyperfin correspondant au même mécanisme de polarisation magnétique et \mathcal{N} est le nombre d'avogadro. χ est ici exprimé en uem cgs/mole. Le déplacement de chaque noyau est décomposé ainsi en $K = K_s + K_d + K_{vv}$. La susceptibilité magnétique totale est décomposée en somme de contribution des orbitales électroniques de chaque atome, indiquées χ_i pour le cuivre, χ'_i pour le vanadium, χ''_i pour le vanadium, χ'''_i pour le soufre.

$$\chi_{\text{total}} = (\chi_s + \chi_d + \chi_{vv}) + (\chi'_s + \chi'_d + \chi'_{vv}) + (\chi''_s + \chi''_d + \chi''_{vv})$$

$$K_{\text{cuivre}} = \alpha_s \chi_s + \alpha_d \chi_d + \alpha_{vv} \chi_{vv}$$

$$K_{\text{vanadium}} = \alpha'_s \chi'_s + \alpha'_d \chi'_d + \alpha'_{vv} \chi'_{vv}$$

Les coefficients α sont estimés à partir des références (25) (26).

Nous utilisons les valeurs suivantes:

	terme s	terme d	terme orbital (Van Vleck)
α cuivre	59	-2.8	160
α vanadium	54	-5.4	60

Notons que les champs hyperfins correspondant à la susceptibilité de spin des électrons d sont négatifs: c'est le mécanisme de "core-polarization" (25).

Note 1—Ce type de diagramme est utilisé dans les composés de métaux de transition (12), pour évaluer diverses contributions à la susceptibilité magnétique: en général la variation thermique est due au remplissage d'une bande d étroite, sensible à la température, et la pente de la droite $K - \chi$ donne le champ hyperfin des électrons d , qui est négatif.

Dans le cas de CuV_2S_4 , la valeur constante du déplacement du vanadium, de 89 à 300°K indique que la contribution des électrons du vanadium à la susceptibilité est constante; nous avons donc comparé K_{cuivre} à la susceptibilité totale. Dans cette gamme de température il faudrait également tenir compte de la contribution, des états électroniques du soufre, mais cette contribution elle-même est faible.

Note 2—De 90°K à 300°K les variations de $K_{\text{cuivre}}(\chi)$ sont décomposées en $\delta\chi_s = +0.5 \cdot 10^{-6} \delta\chi_d = +3.1 \cdot 10^{-6}$. Cette séparation utilise les coefficients χ_s, χ_d du tableau V. Cet ordre de grandeur correspond à une augmentation de la contribution des états s , $\Delta n_s > 0$, et à une diminution de celle des états d $\Delta n_d < 0$ puisque la bande d du cuivre est presque pleine. La plus forte valeur de nd à basse température est compatible avec une symétrie plus basse des liaisons au voisinage de la transition à 90°K.

Remerciements

Les auteurs remercient M. M. Madar et Fruchart qui ont permis la réalisation de spectres de diffraction X à basses températures et Mr B. Sapoval pour sa participation à l'interprétation des résultats.

Bibliographie

1. A. H. THOMPSON ET B. SILBERNAGEL, *Bull. Am. Phys. Soc. Sci. II* **21**, 260 (1976).
2. C. F. VAN BRUGGEN ET C. HASS, *Solid State Commun.* **20**, 251 (1976).

3. M. BAYARD ET M. J. SIENKO, *J. Solid State Chem.* **19**, 325 (1976).
4. N. LE NAGARD, G. COLLIN, ET O. GOROCHOV, *Mater. Res. Bull.* **12**, (10), 975 (1977).
5. T. M. RICE, A. S. BARKER, B. I. HALPERIN, ET D. B. MCWHAN, *J. Appl. Phys.* **40**, 1337, (1969).
6. G. KRILL, P. PANISSOD, M. F. LAPIERRE, F. GAUTIER, C. ROBERT, ET M. NASSREDDINE, *J. Phys. Chem. Solid State Phys.* **9**, 1521-33, (1976).
7. J. B. GOODENOUGH, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 261-80, (1969).
8. H. HAHN ET B. HARDER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **288**, 257 (1956).
9. R. J. BOUCHARD, P. A. RUSSO, ET A. WOLD, *Inorg. Chem.* **4**, 685 (1965).
10. P. R. LOCHER, *Z. Angew. Phys.* **24**, 277 (1968).
11. M. H. MAAREN, G. M. SCHAFFER ET F. K. LOTGERING, *Phys. Lett.* **25** (3), 238, (1967).
12. DUVAL, Thèse de Doctorat de 3^{ème} cycle, juillet, 1970, Paris.
13. VAN DER PAUW, *Philips Res. Repts* **13**, 1 (1958).
14. A. ABRAGAM, "Principles of Nuclear Magnetism," Ed. Oxford Clarendon Press, Oxford (1961).
15. A. C. GOSSARD ET J. P. REMEIK, *Solid State Commun.* **15**, 609 (1974).
16. G. F. LYNCH, S. SEGEL, ET M. SAYER, *J. Magn. Reson.* **15**, 8 (1974).
17. F. K. LOTGERING ET R. P. VAN STAPELE, *Solid State Commun.* **5**, 143 (1967).
18. F. K. LOTGERING ET R. P. VAN STAPELE, *J. Appl. Phys.* **39**, 417 (1968).
19. F. K. LOTGERINS ET R. P. VAN STAPELE, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1547 (1970).
20. F. K. LOTGERING, R. P. VAN STAPELE, G. H. A. M. VANDER STEEN, ET J. S. VAN WIERINGEN, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 799 (1969).
21. J. C. TH. HOLLANDER, G. SAWATZKY, ET C. HAAS, *Solid State Commun.* **15**, 747 (1974).
22. M. M. BALLAL ET C. MANDE, *Solid State Commun.* **19**, 325 (1976).
23. M. M. BALLAL ET C. MANDE, *J. Phys. Chem. Solids* **38**, 843 (1977).
24. V. JACCARINO, Colloque Ampère, Louvain, 22 (1964).
25. L. H. BENNET, R. E. WATTSON, ET G. C. CARTE, *J. Res. N.B.S.* **74A** (4), 569 (1970).
26. A. M. CLOGSTON, V. JACCARINO ET Y. YAFET, *Phys. Rev.* **134**, (3A) 650 (1964), *Phys. Rev.* **121**(5), 1357 (1961).