

Propriétés magnétiques et électriques de thiospinelles quaternaires

J. PADIOU,* D. BIDEAU, ET J. P. TROADEC†

Université de Rennes-Beaulieu, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

Received November 21, 1978; in final form May 16, 1979

Quaternary thiospinels CuBB'S_4 ($B = \text{Ti, V, Cr, Co}$; $B' = \text{Ti, Zr, Sn}$) containing monovalent copper in tetrahedral sites, have been prepared. The magnetic and electrical studies reveal two types of compounds: the former of formula $\text{CuB}^{3+}\text{B}'^{4+}\text{S}_4$ exhibit a semiconducting and paramagnetic behavior, the latter of formula $\text{CuB}^{4+}\text{B}'^{4+}\text{S}_4$ are metallic conducting and temperature-independent paramagnetic. The semiconductor and paramagnetic thiospinel $\text{CuCo}_{0.5}\text{Sn}_{1.5}\text{S}_4$ contains Co^{2+} and Sn^{4+} .

Introduction

Les spinelles sulfurés CuB_2S_4 obtenus à partir d'éléments de la première série de transition ($B = \text{Ti, V, Cr, Co}$), et dans lesquels le cuivre est en site tétraédrique, sont des conducteurs de type métallique (1) (Tableau I).

On admet que dans ces composés le cuivre est monovalent, comme le montrent les études de spectroscopie X (2) et de spectroscopie photoélectronique (3) effectuées sur CuCr_2S_4 , ainsi que l'absence d'effet Jahn-Teller. Dans CuCr_2S_4 , le chrome étant trivalent (4), il y a un défaut de charge sur le soufre; l'existence d'un trou par formule explique les propriétés magnétiques et électriques (conduction de type p) des spinelles CuCr_2X_4 ($X = \text{S, Se, Te}$). On est alors conduit à admettre les mêmes états de valence pour CuV_2S_4 et CuCo_2S_4 , qui présentent aussi des conductions de type p.

* Laboratoire Associé au CNRS n° 254, Laboratoire de Chimie Minérale B.

† Groupe d'Electronique et de Physique des Matériaux.

Pour CuTi_2S_4 (conduction de type n), le schéma de bande proposé par Lotgering et Van Stapele (5), qui fait intervenir principalement l'état de valence 4 pour le titane (bande Ti^{3+} très faiblement occupée), rend le mieux compte des propriétés électriques et magnétiques observées (5, 6). La conduction métallique observée par Trichet (7) sur CuZr_2S_4 peut s'expliquer par un schéma de bande du même type.

Nous nous proposons d'étudier les propriétés de spinelles quaternaires obtenus par substitution, dans les sites octaédriques, de l'élément de transition trivalent par un élément de transition existant à l'état tétravalent, de manière à obtenir des spinelles du type $\text{Cu}^+\text{B}^{3+}\text{B}'^{4+}\text{S}_4^{2-}$. Un certain nombre de ces spinelles ont été obtenus par Hahn (8), d'autres par Lotgering et Van Stapele (5).

Préparation

Les spinelles sont obtenus à partir des éléments (pureté 99,99%), soit à partir de ZrS_2 obtenu par action du soufre sur le zirconium spongieux pour les composés contenant du zirconium (7), soit à partir de

TABLEAU I

	a ($\pm 0,003 \text{ \AA}$)	d_{exp} ($\pm 0,05$)	d_{calc}	Température de préparation ($^{\circ}\text{C}$)
CuTiZrS ₄	10,236	4,02	4,09	800
CuTiSnS ₄	10,244	4,35	4,42	670
CuVTiS ₄	9,924	3,91	3,95	800
CuVZrS ₄	10,209	4,07	4,13	850
CuVSnS ₄	10,124	4,53	4,62	770
CuCrTiS ₄	9,950	3,91	3,93	800
CuCrZrS ₄	10,163	4,19	4,23	800
CuCrSnS ₄	10,178	4,48	4,56	700
CuCoTiS ₄	9,744	4,21	4,28	700
CuCo _{0,5} Sn _{1,5} S ₄	10,293	4,75	4,86	670

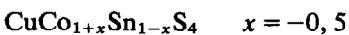
VS obtenu par action du soufre sur des grains de vanadium pour les composés contenant du vanadium.

La réaction se fait par chauffage, en tube de silice scellé sous vide, pendant 72 hr. Ce premier traitement est suivi d'un recuit de même durée après broyage en atmosphère inerte.

Le Tableau I donne les températures de préparation, les paramètres de la maille cristalline, et les densités expérimentales et théoriques des spinelles étudiés.

Les diagrammes de diffraction X effectués sur poudres et monocristaux sont caractéristiques de spinelles purs, sans raies ou taches de diffraction supplémentaires.

Dans le cas des thiospinelles quaternaires contenant de l'étain, l'étude radio-cristallographique nous a permis de montrer que la phase spinelle n'existe que dans un certain domaine de composition:



Pour ce dernier composé, de même que pour les thiospinelles obtenus en remplaçant Co par Mn, Fe, Ni, une étude structurale est en

cours afin de préciser la distribution des cations dans les différents sites. Il existe des composés oxygénés de ce type à structure spinelle (9): $\text{Li B}_{0,5}^{2+}\text{B}'_{1,5}{}^{4+}\text{O}_4$.

Nous n'avons pu obtenir de spinelle quaternaire contenant cobalt et zirconium.

Dispositif expérimental

Les susceptibilités magnétiques ont été déterminées par la méthode de Faraday dans un domaine de température compris entre 70 et 300°K.

Les mesures électriques ont été effectuées sur des échantillons se présentant sous forme de pastilles cylindriques de poudre non frittées, comprimées sous une pression de 3 t/cm² (compacité de l'ordre de 90%). Les pastilles ont un diamètre de 6 mm et une épaisseur de l'ordre de 1 mm. La gamme de température de mesure va de 100 à 300°K.

Pour les mesures de conductivité, nous avons utilisé la méthode préconisée par Van Der Pauw (10), les contacts sur la pastille étant réalisés par l'intermédiaire de laque d'argent.

Les mesures de pouvoir thermoélectrique ont été effectuées à l'aide d'un dispositif expérimental mis au point au laboratoire (11).

Résultats et discussion

Le Tableau II donne les résultats des mesures magnétiques et électriques.

1. Mesures magnétiques

Les spinelles CuTiZrS_4 et CuTiSnS_4 présentent un très faible paramagnétisme indépendant de la température.

Les composés contenant du chrome (CuCrZrS_4 , CuCrSnS_4) sont paramagnétiques dans le domaine de température étudié (Fig. 1). Les constantes de Curie déduites des courbes $1/\chi = f(T)$ conduisent à des moments magnétiques effectifs de $3,89 \mu_B$ (CuCrZrS_4) et $3,90 \mu_B$ (CuCrSnS_4); ces valeurs sont proches de la valeur théorique $3,87 \mu_B$ correspondant à un moment de spin seul des trois électrons célibataires de Cr^{3+} . Pour CuCrTiS_4 , étudié par Lotgering et Van Stapele (5), on obtient un résultat comparable: $C = 1,84$ conduit à un moment effectif de $3,83 \mu_B$. Ces résultats sont compatibles avec une distribution de charge correspondant à $\text{Cu}^+ \text{Cr}^{3+} \text{B}^{4+} \text{S}_4^{2-}$

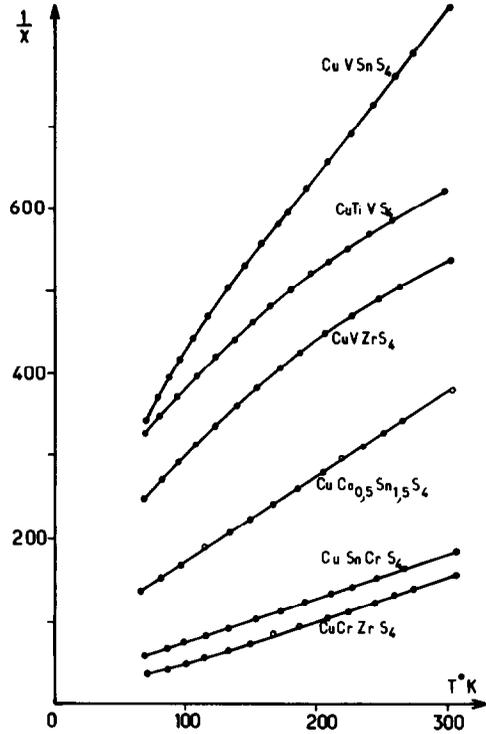


FIG. 1. Variation de la susceptibilité magnétique des thiospinelles, $1/\chi = f(T)$.

TABLEAU II^a

	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$		$\alpha(\mu\text{V/K})$		E_a (eV)	Comportement magnétique
	300°K	100°K	300°K	100°K		
CuTi_2S_4	$4 \cdot 10^{-4}$ (a)		-11,8 (a)			P.I.T.
CuV_2S_4	$6 \cdot 10^{-4}$ (a)		5,2 (a)			P.I.T.
CuCr_2S_4	$9 \cdot 10^{-4}$ (a)		16 (a)			ferromagn.
CuCo_2S_4	$4 \cdot 10^{-4}$ (a)		12,7 (a)			P.I.T.
CuZr_2S_4	$8 \cdot 10^{-4}$ (b)	$6 \cdot 10^{-4}$ (b)	-15	-8		P.I.T.
CuTiZrS_4	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	-2	1		P.I.T.
CuTiSnS_4	$6 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	-20	-5		P.I.T.
CuVTiS_4	$1,6 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	-1	-11	$5 \cdot 10^{-3}$	paramagn.
CuVZrS_4	$8 \cdot 10^{-2}$	0,73	-6	-16	$4 \cdot 10^{-2}$	paramagn.
CuVSnS_4	1	16	25	21	$6 \cdot 10^{-2}$	paramagn.
CuCrTiS_4	0,5	9	150	70	$5 \cdot 10^{-2}$	paramagn.
CuCrZrS_4	$2,22 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^4$	250	230	0,13	paramagn.
CuCrSnS_4	$1,3 \cdot 10^3$		410		0,14	paramagn.
CuCoTiS_4	$1,3 \cdot 10^{-2}$ (c)		110 (c)			bas spin
$\text{CuCo}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}\text{S}_4$	7	150	-170	-130	$7 \cdot 10^{-2}$	paramagn.

^a (a) Bouchard (1); (b) Trichet (7); (c) Lotgering (5);

^b m = métallique; s.c. = semiconducteur.

($B' = \text{Ti, Zr, Sn}$), les ions B'^{4+} et Cu^+ étant diamagnétiques. Les températures de Curie paramagnétiques sont: 4°K pour CuCrTiS_4 , 25°K pour CuCrZrS_4 , -40°K pour CuCrSnS_4 . Ces valeurs positives pour les deux premiers composés sont caractéristiques d'interactions ferromagnétiques à basse température.

Contrairement à CuV_2S_4 (P.I.T.), les spinelles quaternaires contenant du vanadium ont une susceptibilité magnétique variant avec la température, bien que la loi de Curie-Weiss ne soit pas respectée (Fig. 1); un comportement similaire a été observé pour les sulfures de vanadium dans le domaine de composition $\text{VS-V}_5\text{S}_8$ (12).

CuCoTiS_4 présente un paramagnétisme indépendant de la température, le cobalt trivalent étant à l'état de bas-spin (t_{2g}^6). $\text{CuCo}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}\text{S}_4$ est paramagnétique (Fig. 1). Sa susceptibilité suit la loi de Curie-Weiss, $\theta = -65^\circ\text{K}$, le moment magnétique effectif de $3,92 \mu_B$ est compatible avec la valeur théorique correspondant au moment de spin seul pour les trois électrons célibataires de Co^{2+} . Ceci conduit à admettre une distribution de charge du type $\text{Cu}^+\text{Co}_{0,5}^{2+}\text{Sn}_{1,5}^{4+}\text{S}_4^{2-}$.

2. Mesures électriques

Les résultats de nos mesures (Tableau II) montrent que tous les spinelles quaternaires étudiés sont des semiconducteurs, à l'exception de CuTiZrS_4 (métallique).

A l'intérieur d'une même famille CuBB'S_4 , pour un même élément B , le caractère semiconducteur s'accroît quand on passe, pour l'élément B' , de Ti à Zr , puis à Sn . Ce comportement a déjà été observé sur les disulfures des mêmes éléments (13, 14).

L'ensemble de ces résultats peut être interprété sur la base des schémas de bande proposés par Lotgering et Van Stapele (5) pour les thiospinelles contenant du cuivre monovalent en site tétraédrique. Les propriétés des spinelles CuB_2S_4 sont alors déterminées par la position de la bande

étroite d du métal B . Dans le cas de CuV_2S_4 , CuCr_2S_4 , CuCo_2S_4 , où B est formellement trivalent, il y a recouvrement de la bande pleine B^{3+} du métal avec la bande de valence dont la partie supérieure, formée principalement d'orbitales p non liantes d'atomes de soufre, comporte un trou. Cela conduit à une conductivité métallique du type p . Pour CuTi_2S_4 , il y a recouvrement de la bande B^{3+} faiblement occupée du métal avec la bande de conduction, d'où une conductivité métallique de type n . Pour CuZr_2S_4 , nous admettons un schéma de bande du même type, qui est confirmé par nos mesures du pouvoir thermoélectrique.

A la lumière des schémas de bande proposés pour les spinelles ternaires, nous pouvons distinguer deux cas pour les spinelles quaternaires CuBB'S_4 que nous avons étudiés:

(1) B est dans un état de valence 3 et B' dans un état de valence 4; le composé est alors semiconducteur: CuVTiS_4 , CuVZrS_4 , CuVSnS_4 , CuCrTiS_4 (5), CuCrZrS_4 , CuCrSnS_4 (15), CuCoTiS_4 (5). Les propriétés magnétiques du spinelle sont alors celles de l'élément trivalent. Il est difficile de prévoir le signe des porteurs majoritaires. La valeur du pouvoir thermoélectrique que nous avons trouvée pour CuCrTiS_4 ($+150 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$ à 300°K) est différente de celle trouvée par Lotgering et Van Stapele (5) ($-250 \mu\text{V}/^\circ\text{K}$); ceci n'est qu'une contradiction apparente étant donné la discontinuité de la courbe $\alpha = f(x)$ pour $\text{CuCr}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{S}_4$ au voisinage de $x = 0$.

(2) B et B' sont formellement dans un état de valence 4. Ceci devrait conduire à un comportement métallique de type n et à un paramagnétisme indépendant de la température. C'est le cas pour CuTiZrS_4 . Mais nous avons toujours observé, pour CuTiSnS_4 , un caractère semiconducteur avec une très faible énergie d'activation. Une étude complète sur monocristal nous permettra peut-être d'expliquer cette anomalie.

Enfin, le caractère semiconducteur de type n et le paramagnétisme de $\text{CuCo}_{0,5}\text{Sn}_{1,5}\text{S}_4$ s'expliquent en faisant intervenir une bande étroite Co^{2+} remplie, située entre la bande de conduction et la bande de valence.

Bibliographie

1. J. BOUCHARD, P. A. RUSSO, ET A. WOLD, *Inorg. Chem.* **4**(5), 685 (1965).
2. M. M. BALLAL ET C. MANDE, *Solid State Commun.* **19**, 325 (1976).
3. J. C. TH. HOLLANDER, G. SAWATZKY, ET C. HAAS, *Solid State Commun.* **15**, 747 (1974).
4. C. COLOMINAS, Thèse Grenoble (1967).
5. F. K. LOTGERING ET R. P. VAN STAPELE, *J. Appl. Phys.* **39**(2) 417 (1968).
6. N. LE NAGARD, G. COLLIN, ET O. GOROCHOV, *Mater. Res. Bull.* **10**, 1279 (1975).
7. L. TRICHET, Thèse Nantes (1973).
8. G. STRICK, G. EULENBERGER, ET H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **357**, 338 (1968).
9. G. BLASSE, *Philips Res. Rep. Suppl.* (1964).
10. L. J. VAN DER PAUW, *Philips Res. Rep.* **13**, 1 (1958).
11. D. BIDEAU, J. P. TROADEC, *Rev. Phys. Appl.* **13**, 415 (1978).
12. A. B. DEVRIES ET C. HAAS, *J. Phys. Chem. Solids* **34**, 651 (1973).
13. L. E. CONROY ET K. C. PARK, *Inorg. Chem.* **7**, 459 (1968).
14. D. L. GREENAWAY ET R. NITSCHKE, *Colloq. Int. Centre Nat. Rech. Sci.* **157**, 447 (1967).
15. E. VON RIEDEL ET W. MORLOCK, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **438**, 233 (1978).