

## Composés $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$ et $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ ( $R = \text{La}$ ou $\text{Nd}$ )

MARIE-PAULE PARDO, MARIE-FRANCE GARDETTE,  
ET JEAN FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité de Recherche Associée  
au C.N.R.S. n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques  
de Paris-Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06,  
France*

Received February 28, 1990

Les composés exempts d'oxygène de type  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  ( $R = \text{La}$  ou  $\text{Nd}$ ) sont étudiées au point de vue cristallographique, magnétique, et électrique. Ils sont orthorhombiques de groupe spatial *Pbcm*. La valeur de la teneur en cuivre est précisée. L'influence de la teneur en tellure est étudiée. Il existe une variation des paramètres entre les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ . Les composés du lanthane  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$  sont diamagnétiques, ceux du néodyme  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_{1,75}$  sont paramagnétiques. Tous ces composés présentent un comportement semi-conducteur.

The crystallographic, magnetic, and electric properties of the  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  type compounds ( $R = \text{La}$  or  $\text{Nd}$ ) are studied. They are orthorhombic with space group *Pbcm*. The value of the copper amount is accurately measured. The influence of the tellurium amount is studied. There is a variation of the parameters between  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  and  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ . The lanthanum compounds  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  and  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$  are diamagnetic. The neodymium compounds  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$  and  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_{1,75}$  are paramagnetic. All these compounds are semiconductors. © 1991 Academic Press, Inc.

Des composés, décrits sous la formule générale  $\text{Cu}_2\text{R}_4\text{Te}_7$  (soit  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ ), ont été observés dans les systèmes  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{R}_2\text{Te}_3$  formés avec les éléments légers des terres rares,  $R = \text{La}$  à  $\text{Sm}$  (1). Puis des composés de même type structural ont été décrits sous la formule générale  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  correspondant donc aux mêmes proportions relatives des cations, mais à une teneur en tellure plus importante que les premiers (2). Enfin une étude structurale faite sur un monocristal du dérivé du lanthane a conduit à la composition  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$  (3).

Nous montrerons dans ce qui suit qu'il existe effectivement deux séries de composés correspondant aux deux descriptions

de PARDO *et al.* (1, 2) qui seront présentées sous les formules générales  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ , de façon à être en accord avec la description structurale. Il nous est difficile d'expliquer la différence existant entre la formule donnée par l'étude structurale et les deux séries de formule ci-dessus, autrement que par une oxydation dont la réalité sera montrée dans un second article, mais dont le mécanisme reste imprécis.

La structure cristalline du composé  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$  est orthorhombique, de groupe spatial *Pbcm*, avec

$$a = 7,72 \text{ \AA} \quad b = 8,60 \text{ \AA} \quad c = 6,25 \text{ \AA}.$$

Si, dans cette structure, les atomes de terre rare présentent un environnement ha-

bituel, les atomes de tellure et de cuivre ont par contre des dispositions caractéristiques (fig. 1). La moitié des atomes de tellure est disposée en chaînes covalentes rectilignes parallèles à l'axe  $c$ , tandis que l'autre moitié ne comprend que des atomes indépendants les uns des autres. L'ensemble des atomes de tellure forme des tunnels de section pentagonale, parallèles à l'axe  $c$ . Ces tunnels se groupent en feuillets parallèles au plan  $ab$ , la cohésion entre les feuillets étant assurée par les atomes de terre rare. Les atomes de cuivre sont distribués de façon désordonnée sur des paires de sites tétraédriques situés à l'intérieur des tunnels. Les sites d'une même paire sont à trop courte distance l'un de l'autre (1,27 Å) pour pouvoir être simultanément occupés: leur taux moyen d'occupation ne peut donc être qu'inférieur ou, au plus, égal à 0,5, valeur correspondant à la composition  $\text{CuLaTe}_2$ . En réalité, le taux d'occupation observé est toujours très inférieur à cette valeur: dans les deux séries de formules proposées précédemment (1, 2), il est de 0,25. La valeur encore inférieure proposée dans l'étude structurale (3) égale à 0,14, provient sans doute de ce que le cristal utilisé a subi une oxydation spontanée au cours des mesures de diffraction.

Dans le présent mémoire, nous décrivons les propriétés des phases type  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  non oxydées. Dans un second mémoire, nous montrerons la très profonde influence de l'oxydation spontanée à l'air.

### Préparation et étude cristallographique

La préparation et la manipulation de ces composés exigent de grandes précautions, afin d'obtenir des produits exempts d'oxygène ayant des propriétés cristallographiques cohérentes.

Les produits sont préparés par union directe des éléments mis en proportions voulues dans une ampoule de silice scellée sous vide. Le chauffage est effectué en deux étapes: deux jours à 550°C, puis deux jours

à 800°C. Le mélange de phases obtenu est rapidement pulvérisé et chauffé à nouveau: deux jours à 800°C, quatre heures à 1050°C, et enfin une semaine à 800°C. Il est terminé par une trempe.

Les diffractogrammes de rayons X peuvent être effectués sans précautions particulières, à condition d'opérer immédiatement après l'ouverture des tubes, car l'oxydation n'est pas sensible au bout de deux ou trois heures.

Les paramètres valent, après affinement,

	$\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$	$\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$	$\text{Cu}_{0,5}\text{SmTe}_2$
$a(\text{Å})$	7,723	7,622	7,59
$b(\text{Å})$	8,564	8,365	8,31
$c(\text{Å})$	6,323	6,257	6,20

Par contre, si la pellicule de produit destinée à l'examen cristallographique reste ex-

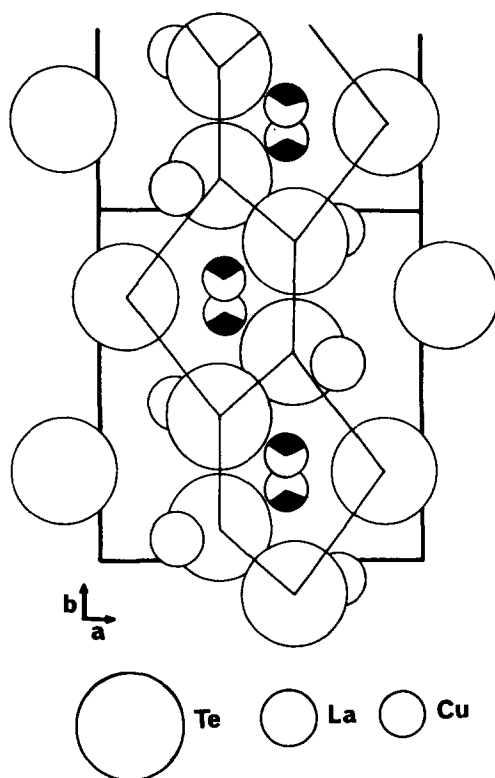


FIG. 1. Projection de la structure de  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$  sur le plan (001).

posée vingt quatre heures à l'air, les paramètres sont nettement modifiés.

Dans les cas du cérium et du praséodyme, des composés du même type existent. N'ayant pu cependant obtenir des produits rigoureusement purs, sans doute en raison de réactions d'oxydo-réduction, nous n'avons pas essayé d'en préciser les paramètres.

### Influence de la teneur en cuivre

En raison de la teneur en cuivre anormalement basse,  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$ , déduite de l'étude structurale, nous avons tenté de montrer l'existence d'un domaine d'homogénéité  $\text{Cu}_{0,5\pm x}\text{RTe}_2$  pour  $R = \text{La}$  ou  $\text{Nd}$ . Nous n'avons observé aucune variation des paramètres de part et d'autre de la composition  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$ . De plus, pour la composition  $\text{Cu}_{0,4}\text{RTe}_2$  apparaissent déjà sur les diffractogrammes les réflexions caractéristiques des composés  $\text{RTe}_2$ . Et lorsque la teneur en cuivre diminue encore jusqu'à la composition  $\text{Cu}_{0,28}\text{LaTe}_2$ , les proportions de  $\text{LaTe}_2$  deviennent très importantes, quelles que soient les conditions expérimentales de synthèse; en particulier, la présence d'une trace d'iode dans les ampoules, afin de faciliter la combinaison des trois éléments, ne modifie pas les résultats.

De la même façon, les compositions  $\text{Cu}_{0,6}\text{RTe}_2$  conduisent à des mélanges de phases, dont  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  sans variation de paramètres.

### Influence de la teneur en tellure

Cette influence n'a été étudiée que pour les éléments des terres rares ne possédant qu'une unique valence.

Les dérivés du néodyme ont fait l'objet d'une observation approfondie, facilitée par leur oxydabilité plus faible que celle des dérivés du lanthane.

Pour le néodyme, une nette variation des paramètres est observée par passage de la composition  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$  à la composition

$\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_{1,75}$ :

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
$\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$	7,622	8,365	6,257	398,9
$\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_{1,75}$	7,676	8,436	6,262	405,5
$\Delta 0/00$	+7,1	+10,8	—	+16,5

Il ne semble pas exister de domaine d'homogénéité entre ces deux compositions qui serait manifesté par une évolution progressive des paramètres. La discontinuité observée conduit à admettre la présence de deux phases distinctes, possédant la même structure de base, mais qui pourraient se différencier l'une de l'autre par leur surstructure. Il n'a cependant pas été possible de mettre en évidence, sur les diagrammes de diffraction de rayons X de poudres, les réflexions supplémentaires attribuables à un tel phénomène.

La comparaison des paramètres cristallins des deux combinaisons formées montre que la diminution de la teneur en tellure est associée à une augmentation du volume de la maille, due à un net accroissement des paramètres  $a$  et  $b$ . Le paramètre  $c$  reste constant, et nous reviendrons ultérieurement sur l'interprétation de cette anisotropie des variations.

Pour le lanthane, les synthèses conduisent souvent à des produits contenant un peu de  $\text{LaTe}_2$ . Cependant, deux séries de composés sont mises en évidence, sans que l'on puisse affirmer l'existence de compositions intermédiaires. Par analogie avec les phases formées par le néodyme nous leur attribuons les compositions  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$ . Leurs paramètres valent

	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$V(\text{Å}^3)$
$\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$	7,723	8,564	6,323	418,2
$\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$	7,727	8,601	6,328	420,6
$\Delta 0/00$		+4,3		+5,6

Dans ce cas, seul le paramètre  $b$  varie, mais de façon moins importante qu'avec le néodyme, et l'on note encore une augmen-

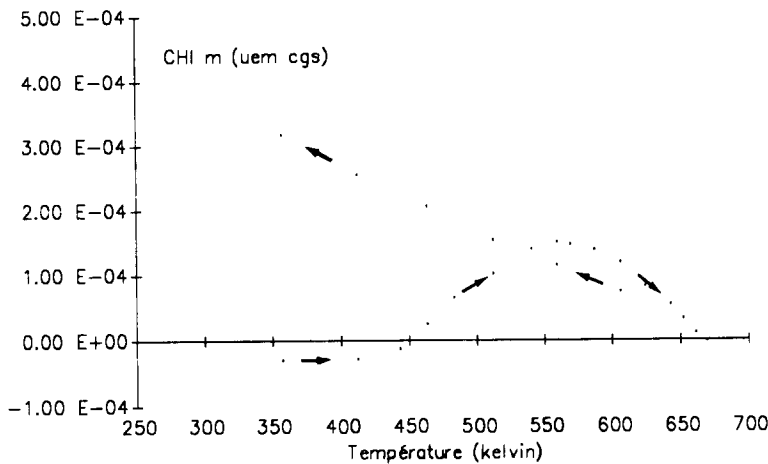


FIG. 2. Mesure de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  en fonction de la température.

tation du volume de la maille par diminution de la teneur en tellure. Le fait que la variation soit plus faible avec le lanthane qu'avec le néodyme peut résulter de ce que le cation lanthane est nettement plus volumineux que le cation néodyme et s'oppose ainsi à la diminution de volume de la charpente anionique qui l'entoure. Mais il peut provenir également d'écarts à la stoechiométrie que nous n'avons pu évaluer. De semblables phénomènes de non-stoechiométrie sont en effet plus fréquemment observés dans les chalcogénures des premiers éléments des lanthanides et s'atténuent dans les suivants.

### Stabilité thermique

Dans la première description de ces phases (I), il a été montré que leur domaine d'existence en fonction de la température est relativement restreint. Par exemple, le dérivé du lanthane et celui du néodyme, obtenus sous la composition  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ , subissent des décompositions péritectiques respectivement à 900 et 965°C, et se décomposent lors de recuits à basse température, audessous respectivement de 500 et de 650°C. Les conditions de préparation décrites plus haut, qui font intervenir de longs

recuits à 800°C, sont en accord avec cette observation. De même les mesures magnétiques décrites ci-après montreront qu'un produit de composition globale " $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$ ", initialement diamagnétique, présente à partir de 450 K un paramagnétisme croissant avec la température jusque vers 660 K, dû à la décomposition de l'échantillon normalement instable à ces températures.

### Propriétés magnétiques

Les produits de compositions globales  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{LaTe}_{1,75}$  ont un même comportement diamagnétique, avec une susceptibilité constante entre 77 et 380 K. Suivant les échantillons étudiés, les valeurs de la susceptibilité sont peu différentes les unes des autres et comprises entre  $\chi_g = -1.10^{-7}$  et  $-6.10^{-7}$  CGS. Ce diamagnétisme persiste, comme il est dit plus haut jusqu'à 450 K: il ne s'agit pas alors d'une transition brutale, mais de l'apparition progressive de produits de décomposition, paramagnétiques (Fig. 2). Le diamagnétisme observé n'est donc pas attribuable à un antiferromagnétisme. Signalons que dans le composé de formule analogue  $\text{CuLa}_2\text{O}_4$ , mais de structure différente, un antiferro-

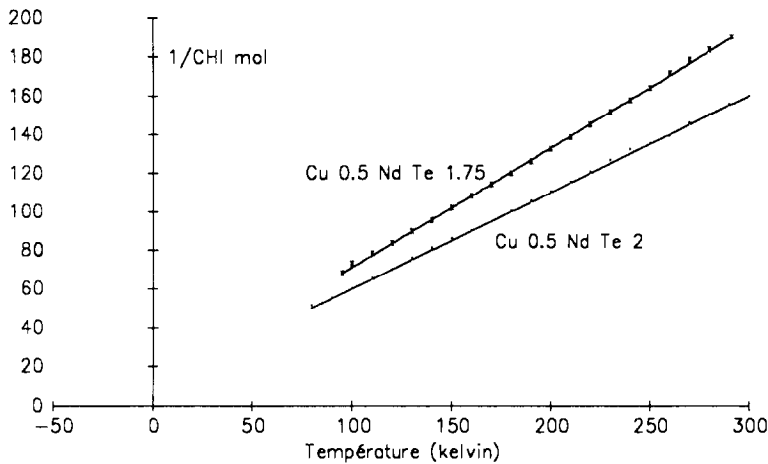


FIG. 3. Mesure de la susceptibilité magnétique de  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_{1,75}$  en fonction de la température.

magnétisme est observé à basse température, et cesse, suivant l'importance des défauts en oxygène entre 50 et 250 K (4), donc à des températures très inférieures à celles que nous avons utilisées.

Les dérivés du néodyme présentent un comportement paramagnétique:

	$\chi_m$ mesurée	$\mu$ mes.	$\mu$ calc.
$\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_2$	$6,460 \times 10^{-6}$	4,00	3,96
$\text{Cu}_{0,5}\text{NdTe}_{1,75}$	$5,277 \times 10^{-6}$	3,70	3,70

Les moments ont été calculés dans l'hypothèse d'ions cuivre divalents dans le premier composé, et monovalents dans le second, et d'ions néodyme trivalents (Fig. 3).

### Propriétés électriques

Les mesures de résistivité électrique ont été réalisées sur des pastilles frittées de section carrée et d'épaisseur faible. Des contacts d'indium sont soudés par ultrasons sur le pourtour de la pastille. Le courant d'excitation est généralement de 1 mA. Un système automatique piloté par un micro-ordinateur collecte des mesures sur une gamme de température allant de 4,2 à 400 K.

Lorsqu'on s'adresse à des échantillons

n'ayant pas subi d'oxydation au contact de l'air, tous présentent un comportement semi-conducteur. Pour le dérivé du néodyme comme pour celui du lanthane la résistivité varie peu suivant les échantillons: à la température ordinaire elle est comprise entre 0,8 et 20 ohm cm: lorsque la température décroît, la résistivité augmente, d'abord lentement et régulièrement jusque vers 50 K, puis ensuite de plus en plus rapidement (Fig. 4).

Nous montrerons ultérieurement que l'oxydation à l'air fait apparaître un comportement semi-métallique, accompagné d'une chute importante de la résistivité, qui devient environ 1000 fois plus faible.

Dans le cas du néodyme, la variation de la teneur en tellure n'entraîne pas de grands changements. La résistivité paraît diminuer très légèrement avec la teneur en tellure, mais les courbes de résistivité en fonction de la température gardent des allures identiques.

### Interprétation

Les dérivés du néodyme apportent les informations les plus précises.

La variation des paramètres entre les

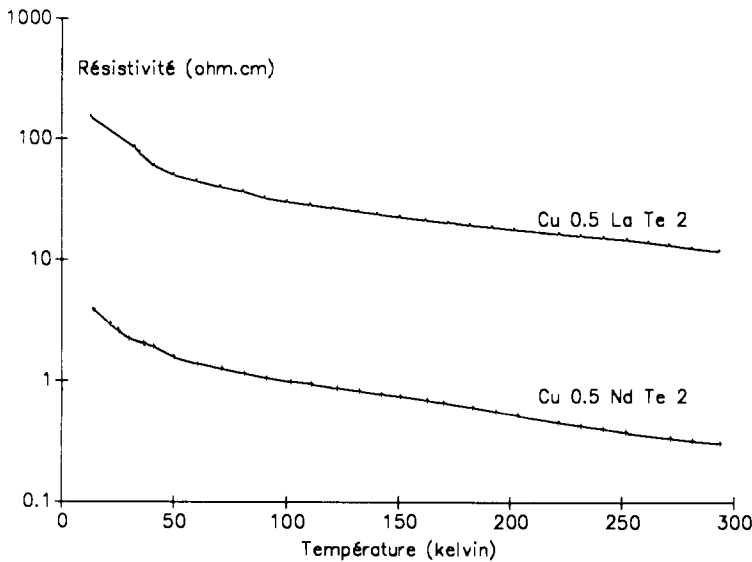


FIG. 4. Mesure de la résistivité de  $\text{Cu}_{0.5}\text{LaTe}_2$  et du  $\text{Cu}_{0.5}\text{NdTe}_2$  en fonction de la température.

compositions  $\text{Cu}_{0.5}\text{NdTe}_2$  et  $\text{Cu}_{0.5}\text{NdTe}_{1.75}$  est associée à une nette variation du moment magnétique, tandis que la résistivité reste pratiquement inchangée. La variation des paramètres, qui paraît discontinue, conduit à considérer l'existence de deux phases distinctes, qui présenteraient le même réseau de base, et éventuellement des surstructures distinctes. Les mesures magnétiques sont en accord avec la présence de cuivre monovalent dans  $\text{Cu}_{0.5}\text{NdTe}_{1.75}$  et de cuivre divalent dans  $\text{Cu}_{0.5}\text{NdTe}_2$ . Ceci revient à admettre que la charge formelle de chaque atome de tellure est égale à  $-2$ . Or, d'après l'étude structurale de Nguyen *et al.* (3), ces atomes de tellure sont de deux types, les uns A sous forme d'ions isolés  $\text{Te}^{2-}$ , les autres B sous forme de chaînes covalentes rectilignes, parallèles à l'axe  $c$ . Dans ces dernières, chaque atome est donc en moyenne également porteur de 2 charges négatives, ce qui peut s'interpréter par une hybridation  $5p6s$ .

Dans le composé  $\text{Cu}_{0.5}\text{NdTe}_{1.75}$  lacunaire en tellure, la constance du paramètre  $c$  relativement à celui du composé non lacunaire  $\text{Cu}_{0.5}\text{NdTe}_2$  conduit à admettre que les

chaînes covalentes ne sont pas concernées par les lacunes, et que celles-ci ne se présentent que sur les sites  $\text{A}$  des ions  $\text{Te}^{2-}$  isolés, dont  $\frac{1}{4}$  ne seraient pas occupés.

Simultanément, l'accroissement notable des paramètres  $a$  et  $b$  en passant du dérivé saturé au dérivé insaturé en tellure, et conduisant à une augmentation de volume de 1.6%, s'interprète à la fois par les remplacement des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par des ions  $\text{Cu}^+$  nettement plus volumineux, et par la présence de lacunes sur les sites des ions  $\text{Te}^{2-}$  qui provoquent un relâchement des liaisons.

Un tel mécanisme structural décrivant le passage d'une composition à l'autre, laissant intact les chaînes covalentes de tellure et conservant l'équilibre des charges formelles anioniques et cationiques, est compatible avec le maintien de comportements semi-conducteurs sensiblement identiques.

Dans le cas du lanthane, pour lequel les conditions de synthèse se sont avérées plus délicates à maîtriser, on note également qu'une diminution de la teneur en tellure conduit à une augmentation de volume.

Cependant dans ce cas, seul le paramètre  $c$  augmente, alors qu'avec le néodyme, les deux paramètres  $a$  et  $c$  augmentent. Le fait que la variation essentielle concerne toujours le paramètre  $c$  conduit à une interprétation semblable à celle proposée ci-dessus. Nous verrons de plus, lors de l'étude de l'oxydation de ces phases, que le comportement des phases  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$  d'une part, et  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$  d'autre part, est identique pour le lanthane et le néodyme et confirme les interprétations ci-dessus. Au plan structural, les faits précédents peuvent s'interpréter comme suit.

Dans les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_{1,75}$ , soit  $\text{Cu}_{0,5}\text{R}(\text{Te}_A)_{0,75}(\text{Te}_B)$ , le cuivre est à l'état monovalent, la terre rare à l'état trivalent. Tous les atomes de tellure sont porteurs de 2 charges formelles négatives, qu'ils soient isolés (pour 0,75 d'entre eux) ou en chaîne

covalente rectiligne (pour 1 d'entre eux) présentant une hybridation  $5p6s$  des liaisons de chacun des atomes.

Dans les composés  $\text{Cu}_{0,5}\text{RTe}_2$ , soit  $\text{Cu}_{0,5}\text{R}(\text{Te}_A)(\text{Te}_B)$ , la charge formelle négative reste égale à 4, et le cuivre devient divalent.

### Bibliographie

1. M. P. PARDO ET J. FLAHAUT, *Bull. Soc. Chim.* **10**, 3-111 (1971).
2. M. P. PARDO ET NGUYEN HUY DUNG, *C. R. Acad. Sci. Sér. 2* **304**, 637 (1987).
3. NGUYEN HUY DUNG, M. P. PARDO, ET P. BOY, *Acta Crystallogr. Sect. C, Cryst. Struct. Commun.* **39** (1983).
4. T. FRELTOFT, J. E. FISCHER, G. SHIRANE, D. E. MONCTON, S. K. SINHA, D. VAKNIN, J. R. REMEIKA, A. S. COOPER, D. ET HARSHMANN, *Phys. Rev. Lett.* **B 36**, 826 (1987).