



HAL
open science

Localisation et corrélations électroniques en deux dimensions dans des nouvelles phases dérivées de 1T-VS₂

Hicham Moutaabbid

► **To cite this version:**

Hicham Moutaabbid. Localisation et corrélations électroniques en deux dimensions dans des nouvelles phases dérivées de 1T-VS₂. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066506 . tel-01526672

HAL Id: tel-01526672

<https://theses.hal.science/tel-01526672>

Submitted on 23 May 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (UMR 7590)
Sorbonne Universités - Université Pierre et Marie Curie
Ecole doctorale 397 : physique et chimie des matériaux

Localisation et corrélations électroniques en deux dimensions dans des nouvelles phases dérivées de $1T\text{-VS}_2$

Par Hicham Moutaabbid

Thèse de doctorat de physique et chimie des matériaux

Dirigée par Andrea Gauzzi

Présentée et soutenue publiquement le 22 septembre 2016

Devant un jury composé de :

M Alfonso San Miguel, Professeur Université Lyon1, ILM

Rapporteur

M Laurent Cario, Directeur de Recherches CNRS, IMN

Rapporteur

Mme Corinne Chaneac, Professeur UPMC, LCMCP

Examineur

Mme Claudia Decorse, Maître de conférences Université Paris Sud, ICMMO

Examineur

M Andrea Gauzzi, Professeur UPMC, IMPMC

Directeur de thèse

A mes chers parents

Sommaire

| | |
|--|----|
| Remerciements | 6 |
| Introduction | 9 |
| | |
| Chapitre I : La compétition métal-isolant dans les sulfures 2D de métal de transition..... | 13 |
| I. La Transition de Mott | 13 |
| II. La localisation de Anderson-Altshuler | 14 |
| III. Compétition métal-isolant dans les dichalcogénures de métaux de transition | 16 |
| III.1 Structure cristalline des dichalcogénures 2D MX_2 | 16 |
| III.2 Structure électronique des composés MX_2 – Propriétés semimétalliques..... | 18 |
| III.3 Le contrôle du rapport U/t dans les dichalcogénures | 19 |
| | |
| Chapitre II : Méthodes expérimentales | 21 |
| IV. Techniques de synthèse | 21 |
| IV.1 La stabilisation de phases métastables | 21 |
| IV.1.1 Aspects thermodynamiques..... | 21 |
| IV.1.2 Aspects cinétiques | 22 |
| IV.2 Synthèse à l'état solide..... | 24 |
| IV.3 Synthèse sous hautes pression (HP-HT) de phases métastables | 25 |
| IV.3.1 La presse Paris-Edimbourg | 25 |
| IV.3.1.1 Principe de fonctionnement..... | 26 |
| IV.3.1.2 Assemblage HP | 26 |
| IV.3.1.3 Régulation de la température et de la pression..... | 27 |
| IV.3.2 Développement expérimental: Le module multienclume cubique..... | 30 |
| IV.3.2.1 Motivations..... | 30 |
| IV.3.2.2 Description | 31 |
| IV.3.2.3 Le défi technologique..... | 34 |
| IV.3.2.4 Conception de la cellule HP cubique | 34 |
| IV.3.2.5 Calibration de pression au bismuth et au tellure de cadmium | 35 |
| IV.4 Méthodes de caractérisation des propriétés structurales | 37 |
| IV.4.1 Diffraction des rayons X sur poudres et sur monocristaux | 37 |
| IV.4.2 Microscopie électronique à balayage et EDX | 38 |
| IV.4.3 Microscopie électronique à transmission | 38 |
| IV.5 Mesures de propriétés physiques : Magnétisation et transport | 39 |

| | | |
|--|--|----|
| IV.5.1 | Magnétisation | 39 |
| IV.5.2 | Mesure de résistivité électrique à basse température | 39 |
| Chapitre III : Contrôle de la stœchiométrie et de la phase métallique dans $1T-VS_2$ | | 41 |
| V. | CDW et état métallique dans VS_2 | 41 |
| V.1 | Métastabilité structurale | 41 |
| V.2 | High-pressure control of vanadium self-intercalation and enhanced metallic properties in $1T-V_{1+x}S_2$ single-crystals..... | 42 |
| Chapitre IV : Le fermion semi-lourd 2D $(Cu_{2/3}V_{1/3})(VS_2)_2$ | | 49 |
| Chapitre V : $Sr_3V_5S_{11}$: un isolant de Mott ou d'Anderson ? | | 71 |
| Conclusions et perspectives | | 83 |
| Bibliographie | | 86 |
| Résumé | | 95 |

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie grâce à la collaboration de plusieurs collègues.

Je désire remercier chaleureusement Andrea Gauzzi, Professeur de l'Université Pierre et Marie Curie qui a dirigé ma thèse dans l'équipe "Design et Etude de Matériaux aux propriétés Remarquables" de l'IMPMC qu'il a créée et animée depuis 2013.

Je voudrais témoigner ma gratitude à M. Bernard Capelle, ancien Directeur de l'IMPMC, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour son encouragement à débiter cette thèse qu'il a suivie personnellement en acceptant le tutorat de celle-ci.

Mes remerciements vont également à M. Guillaume Fiquet, nouveau Directeur de l'IMPMC qui a permis la continuité de ce travail de thèse, et à François Guyot, Professeur au Museum National d'Histoire Naturelle qui a également participé à la discussion scientifique sur les sulfures de métaux de transition.

Geneviève Loupias Professeur émérite à l'UPMC, est remerciée pour ses corrections sur le manuscrit, ainsi que toutes les discussions scientifiques de qualité tout au long de la thèse, notamment sur l'intercalation du graphite par des métaux.

Je remercie très sincèrement MM. le Professeur Alfonso San Miguel et Laurent Cario, Directeur de recherches au CNRS pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et, ensemble avec Mesdames Professeur Corinne Chaneac et Claudia Decorse, Maître de Conférences, pour faire partie du Jury de thèse.

Mes remerciements vont également à Abhay Shukla Professeur UPMC, ancien Directeur de l'école doctorale Physique et Chimie des Matériaux, et à Christian Bonhomme, nouveau directeur pour m'avoir accepté à l'école doctorale.

Ce travail a été possible grâce à la collaboration et aux compétences de Ludovic Delbes et Benoît Batiste (plateforme DRX de l'IMPMC), Lise-Marie Chamoreau (plate-forme DRX de l'IPCM), Imène Estève et Sébastien Charron (plateforme MEB-FIB), Christophe Bellin, Paola Giura, Yann Le Godec, Yannick Klein, Olexander Kurakevych, Dario Taverna, Amine Sellam, mon prédécesseur en thèse, et Matteo d'Astuto. Je remercie tous ces collègues aussi pour avoir partagé avec moi leur enthousiasme au cours de ces 5 années.

Merci aux collègues Julien Philippe, Frédéric Bergame, Gérard Hamel (conception du module DIA sur la presse PE-V7), Marc Morand et l'atelier avec Stefano Lun Kwong Leon, Ismael Saindou, Nicolas Dumesnil, Philippe Rosier qui m'ont permis de résoudre les

problèmes mécaniques et électriques. Ainsi, j'ai pu profiter des compétences en forts courants de Norbert Saint Martin.

Je dois beaucoup à Stefan Klotz et Alain Polian qui m'ont fait part de leur expérience des études sous pression et qui ont corrigé ce manuscrit de thèse avec rigueur, et à Alain Soyer et Frédéric Datchi, pour leur aide en cristallographie et en diffraction des rayons X.

Egalement, mes remerciements vont à François Gendron, ancien Directeur de l'UFR Physique qui m'a formé au transfert d'hélium sur les magnétomètres MPMS de la plateforme basse température. Aussi, je remercie Simon Ayrignac pour son aide dans le traitement de données.

Je remercie Jean-Louis Robert, Directeur de recherches CNRS pour toutes les discussions scientifiques notamment sur la synthèse des sulfures de fer et les synthèses hydrothermales et, ensemble avec Blair Lebert, pour ses corrections pertinentes sur ce manuscrit de thèse.

Je remercie William Sacks, responsable du Master SMNO pour m'avoir confié un enseignement de TP durant cette thèse, ce qui la rendue encore plus enrichissante.

Mesdames Emeline Debost-Abada, Danielle Emery-Thomas, Ouafa Faouzi, Antonella Intili, Ali Dhibi et Danielle Raddas sont remerciées pour leur patience et leur aide administrative.

Finalement, je remercie du fond du cœur toute ma famille pour m'avoir soutenu pendant cette période étudiante à l'Université Pierre et Marie Curie.

Introduction

Durant les dernières années, la recherche exploratoire de nouveaux composés a conduit à la découverte de propriétés électroniques remarquables, citons la supraconductivité à haute température critique dans les cuprates¹, les pnictures² et les chalcogénures de fer³, la magnétorésistance colossale dans les oxydes de manganèse, les mises en ordre de charge, de spin ou orbitale⁴ dans les manganites⁵ et autres oxydes de métaux de transition, ou encore la transition de Mott-Anderson⁴. La compréhension et la maîtrise de ces propriétés en vue d'applications constituent un défi majeur, en raison des effets de corrélations électroniques amplifiées par la dimensionnalité réduite et la présence d'électrons d ou f ⁶. Pour ces matériaux complexes, une comparaison fiable entre modèle et expérience est rarement obtenue et l'étude de systèmes modèles est donc un objectif prioritaire.

Un aspect qui reste sujet à controverse est le rôle des corrélations électroniques sur la stabilité de l'état métallique à deux dimensions (2D). L'objectif de cette thèse est de contribuer à clarifier cet aspect par une étude des propriétés métalliques dans de nouvelles phases 2D de sulfures de métaux de transition en utilisant le dopage électronique comme paramètre de contrôle. Nous avons focalisé notre travail sur le composé simple $1T\text{-VS}_2$ et sur ses dérivés. L'intérêt de ces composés est la structure électronique *semi-métallique* permettant de modifier la force des corrélations électroniques en variant la densité de porteurs par un dopage chimique ou par un effet de champ.

Cette thématique a eu un fort regain d'intérêt il y a une dizaine d'années, après la découverte des propriétés uniques des monocouches de graphite, qualitativement différentes de celles du bulk, qui ont fait l'objet d'une activité de recherche intense, récompensée par le prix Nobel en 2006. Suite à ces études, durant les dernières années, la famille des dichalcogénures 2D MX_2 (M métal de transition, X = S ou Se) a fait l'objet de recherches prometteuses en vue d'applications dans le domaine de l'(opto-)électronique⁷. Ces matériaux sont intéressants également pour leur flexibilité mécanique qui permettrait la réalisation de l'« electronic paper ». Dans plusieurs composés MX_2 , des propriétés électroniques remarquables comme la supraconductivité ou l'onde de densité de charge et des propriétés optiques telles que le gap direct sont modulables en dopant électroniquement les couches, par intercalation chimique ou par effet de champ, ou en variant la dimensionnalité du système par exfoliation^{8,9,10,11}.

Par exemple, le MoS₂ massif est semiconducteur de gap indirect (1,29 eV)¹², alors que sa monocouche est également semiconductrice mais de gap direct (1,8 eV)¹³.

Afin d'explorer le potentiel de recherche fondamentale et appliquée associé à cette thématique, dans cette thèse nous nous focalisons sur le système 1T-VS₂, qui a suscité un fort intérêt en vertu de la possibilité de clivage par exfoliation⁷ et dont les propriétés métalliques sont bien adaptées pour la réalisation de supercapacités et des batteries^{14,15,16,17}. Il est surprenant que les nanostructures (nanofleurs et nanofeuillets) de VS₂ montrent du ferromagnétisme^{18,19} alors que le VS₂ massif ne montre aucun ordre magnétique à longue distance²⁰. Récemment, des nanostructures de VS₂ de grande surface effective assurant une activité électrocatalytique intense et de forte conductivité électronique ont été utilisées comme biocapteurs électrochimiques sensibles pour la détection spécifique des séquences d'ADN²¹, ou en catalyse²², notamment pour les réactions efficaces d'évolution de l'hydrogène (HER)²³.

D'autre part, à cause de sa métastabilité, VS₂ est un composé peu étudié par rapport à ses homologues, citons le composé isoélectronique et isostructural 1T-TaS₂²⁴, et des questions fondamentales comme la stabilité de la phase métallique et la présence d'une onde de densité de charge, restent sujettes à controverse. Pour répondre à ces questions, dans ce travail, nous avons suivi les deux étapes suivantes :

A. Nous avons étudié des monocristaux de VS₂ synthétisés par une nouvelle voie qui permet de s'affranchir des effets de dopage extrinsèques induits par les techniques traditionnelles de synthèse fondées sur les solvants organiques.

B. Nous avons comparé les propriétés de VS₂ avec celles de deux nouvelles phases dérivées, (Cu_{2/3}V_{1/3})(VS₂)₂ et Sr₃V₅S₁₁, également synthétisées sous haute pression, où la couche VS₂ est intercalée avec une couche réservoir de charge.

La comparaison des propriétés structurales et de transport de ces trois phases démontre la possibilité de contrôler la stabilité de la phase métallique dans ces composés. De plus, nous avons pu mettre en évidence la présence de fortes corrélations électroniques induites par des états localisés dans (Cu_{2/3}V_{1/3})(VS₂)₂ et l'observation d'un effet Kondo²⁵ à basse température créé par ces états, totalement inattendus pour un composé contenant des électrons *d*.

De plus, ces composés sont bien adaptés à des calculs *ab initio*, notamment par des méthodes fonctionnelles de densité, en vertu des corrélations modérées par rapport aux oxydes. Cela est dû à l'ionicité réduite du soufre (les électronégativités de Pauling de S et O sont 2,5 et 3,5 respectivement) et donc à une répulsion coulombienne réduite entre électrons *d* par rapport à celle des oxydes²⁶, ce qui favorise l'état métallique. Une simplification ultérieure

pour la compréhension des propriétés physiques est une structure électronique simple ($3d^1$), la faiblesse des effets de couplage spin-orbite en raison du modeste Z du vanadium et l'absence de supraconductivité ou d'ordre magnétique.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante. Dans le chapitre I, après une introduction du sujet, nous décrivons l'état de l'art concernant le rôle des corrélations électroniques sur la transition métal-isolant (TMI) dans un système 2D^{4,27,28}. Nous commençons par aborder le sujet dans le cas d'un gaz d'électrons 2D sans et avec corrélations électroniques. Ensuite, nous abordons le cas des corrélations, responsable de la TMI⁴, dans des systèmes complexes. Finalement, nous introduisons comme système modèle le composé lamellaire $1T\text{-VS}_2$ et illustrons les questions ouvertes liées à cette étude sur le comportement métallique ou isolant et sur la présence (absence) d'onde de densité de charge^{9,29,20}. Dans le chapitre II, nous décrivons les méthodes expérimentales spécifiques développées et utilisées dans ce travail. La première partie est consacrée aux techniques de synthèse, la deuxième aux méthodes de caractérisation des propriétés structurales et la troisième aux mesures physiques. Ensuite, une quatrième partie décrit ma contribution au développement expérimental de deux types de configurations à enclumes opposées et multi-enclumes DIA^{30,31} de la presse Paris-Edimbourg^{32,33}.

Les chapitres III-V sont consacrés aux résultats originaux obtenus dans ce travail de thèse, concernant la croissance sous haute pression et l'étude de monocristaux de nouvelles phase métastables, notamment la phase précurseur $1T\text{-VS}_2$ (chapitre III) et les phases dérivées $(\text{Cu}_{\frac{1}{3}}\text{V}_{\frac{1}{3}})(\text{VS}_2)_2$ (chapitre IV) et $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$ (chapitre V).

Finalement, en conclusion, les questions ouvertes et les perspectives seront abordées.

Chapitre I : La compétition métal-isolant dans les sulfures 2D de métal de transition

I. La Transition de Mott

La théorie classique des bandes développée durant les années 1930 décrit de manière satisfaisante les propriétés électroniques des métaux simples et des isolants en termes de remplissage de bandes d'énergie. La théorie est fondée sur l'approximation des électrons indépendants, valable dans la limite où l'énergie cinétique de l'électron domine l'énergie de répulsion Coulombienne entre électrons. Cette approximation est en général valable pour des hautes densités électroniques, n , en 3D et pour des orbitales s ou p , où la distribution de charge est isotrope ou presque. Mott³⁴ mit en évidence l'existence d'une valeur seuil de n , au-delà de laquelle un état métallique est stabilisé par l'effet d'écran électrostatique. Pour des densités faibles n et dans les systèmes 2D ou 1D contenant les orbitales d ou f fortement directionnels, comme le prototype de système corrélé NiO^{35,36} la répulsion Coulombienne devient comparable à l'énergie cinétique. Un célèbre modèle, dû à Hubbard³⁷, paramétrise la compétition entre énergie cinétique et répulsion Coulombienne dans un réseau de sites i contenant n électrons en moyenne, en fonction du rapport t/U entre la probabilité de saut, t , d'un électron d'un site i au site voisin $i+1$, et de la répulsion Coulombienne $U = E(d_i^n - d_{i+1}^n) - E(d_i^{n+1} - d_{i+1}^{n-1})$ associée (Figure I.1). Pour un réseau carré, l'Hamiltonien du modèle de Hubbard³⁷ à une dimension en seconde quantification s'écrit :

$$H = - \sum_{i \neq j, \sigma} t_{i,j} c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad (1)$$

où t est l'intégrale de saut entre les sites voisins $\langle i,j \rangle$ et mesure la largeur de bande, U est la répulsion sur site, i, j sont les indices des sites, n représente l'occupation du site, $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow est l'indice de spin de l'électron, et $c_{i,\sigma}$ et $c_{j,\sigma}^\dagger$ sont les opérateurs de création (d'annihilation) d'un électron sur un site.

A l'heure actuelle, le modèle de Hubbard est exactement soluble seulement à 1D³⁸, alors que pour des systèmes 2D, seuls les calculs numériques ont permis une description approximée de l'état fondamental^{39,40}.

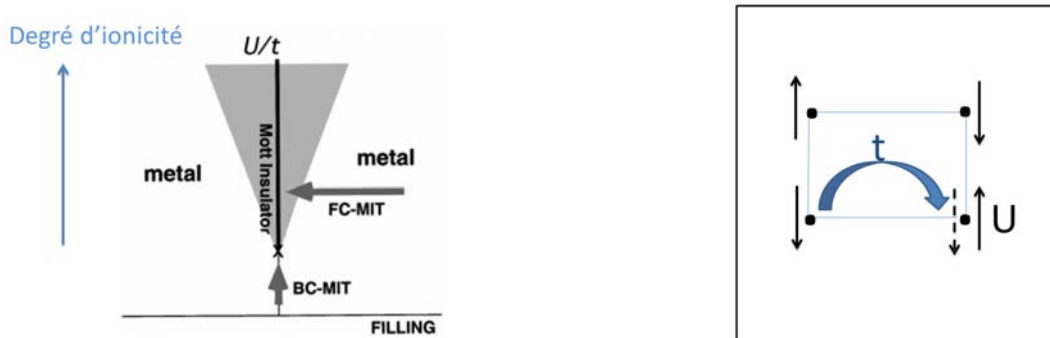


Figure I.1: A gauche, le diagramme de phase métal-insolant fondé sur le modèle de Hubbard en fonction de U/t et du remplissage n d'après réf⁴. Le paramètre U/t correspond qualitativement au degré d'ionocité. A droite, illustration du processus de saut d'un électron d'un site au site voisin dans un réseau carré.

En général, U augmente avec le degré d'ionocité des liaisons chimiques. U est donc maximale pour les oxydes et minimale pour les tellurures⁴ (voir Figure I.1). Par exemple, $U \sim 5.5$ eV dans NiS, qui est métallique, alors que $U = 7.5$ eV dans le prototype de système corrélé NiO⁴¹, qui est AFM et isolant.

II. La localisation de Anderson-Altshuler

Un deuxième mécanisme de localisation qui n'est pas prévu par la théorie des bandes est induit par le désordre et la dimensionnalité réduite, selon la théorie développée pour la première fois par Anderson⁴² et ensuite par plusieurs auteurs⁴³. La prédiction fondamentale de la théorie d'Anderson est qu'un désordre infinitésimal est suffisant pour localiser un gaz d'électrons en 2D. Cet effet a été observé expérimentalement dans des couches minces amorphes, par exemple de Si et Ge dopé en métal de transition⁴⁴. Dans des films d'alliage amorphe Ge_{100-x}Pd_x⁴⁵, la transition d'Anderson a été révélée pour une concentration critique du désordre, x_c . D'autres systèmes 2D désordonnés, comme par exemple des films de bore amorphe dopé au V ou Zr (V_xB_{100-x}, Zr_xB_{100-x}) sont venus éclairer la phénoménologie de la TMI⁴⁶. Par exemple, la TMI dans V_xB_{100-x} apparaît pour une valeur critique du dopant comprise dans la gamme $2.9 < x < 3.7$.

Dans les années 80, les études théoriques d'Altshuler et collaborateurs^{47,48} ont généralisé les premiers résultats d'Anderson au cas d'électrons en interaction. Ces travaux ont montré que les interactions stabilisent l'état métallique et que la localisation en 2D a lieu seulement dans le régime de fort désordre. Ces prédictions furent confirmées expérimentalement une dizaine d'année plus tard, par Kravchenko et collaborateurs⁴⁹ en

étudiant l'évolution de la résistivité électrique en fonction du dopage dans des transistors à effet de champ (FET) de type n -Si MOS (Métal Oxyde Semiconducteur). Ces MOSFET constituent un système modèle de liquide de Fermi en 2D, où la répulsion Coulombienne est contrôlée par la densité des porteurs et, donc, par le dopage n . En accord avec le critère de Mott, Kravchenko et ses collaborateurs ont prouvé l'existence d'une TMI, qui se manifeste par la divergence de la masse effective, pour une valeur critique de dopage, n_c ⁵⁰.

Le diagramme de la Figure I.3 illustre qualitativement les zones de stabilité des états métallique ou isolant en fonction des deux paramètres de contrôle principaux, n et le désordre. A noter que n contrôle directement la force des interactions entre électrons, pilotée par le rapport entre l'énergie de répulsion coulombienne et l'énergie cinétique. Dans un modèle de Hubbard, ce rapport est exprimé par le ratio U/t ^{51,52}. La faible densité électronique correspond à un isolant d'Anderson de ratio $U/t \gg 1$ alors que pour un métal $U/t \ll 1$.

Ces considérations nous guiderons pour tenter de maîtriser les propriétés métalliques ou isolantes des dichalcogénures 2D de métaux de transition qui font l'objet de cette thèse. Nous allons donc compléter ces notes d'introduction en appliquant le scénario de Mott-Anderson au cas spécifique de ces composés.

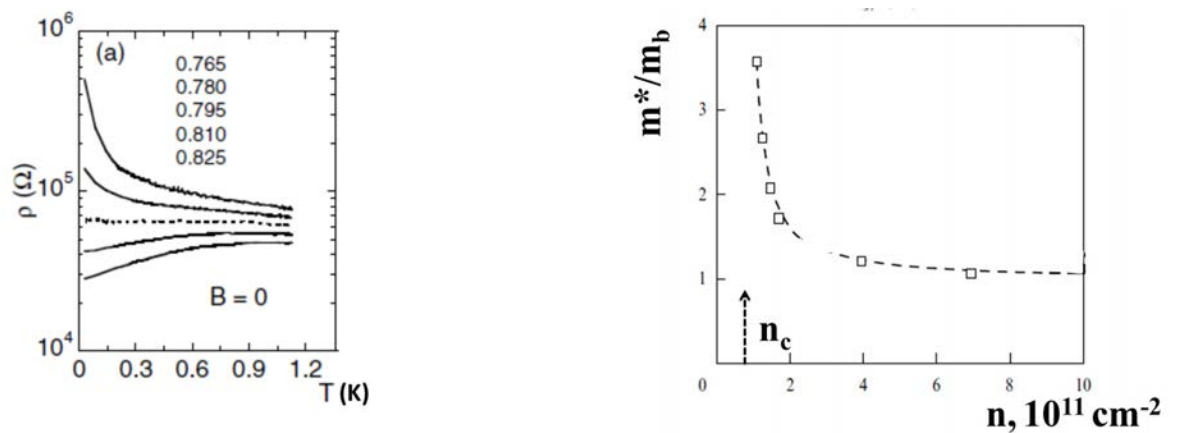


Figure I.2: A gauche, la dépendance en température de la résistivité d'un Si MOSFET à différentes densités électroniques près de la TMI à champ magnétique nul. Les densités d'électrons sont indiquées en 10^{11} cm^{-2} selon A. A. Shashkin *et al.*⁵³. A droite, la renormalisation de la masse effective en fonction de la densité d'électrons n dans un gaz d'électrons 2D (Silicium MOSFET)⁵⁴. Les lignes en pointillés sont un guide visuel. La forte augmentation de la masse effective m^* par rapport à la masse effective de bande, m_b , observée pour une densité critique n_c correspond à la transition métal-isolant (d'après Shashkin *et al.*⁵⁵).

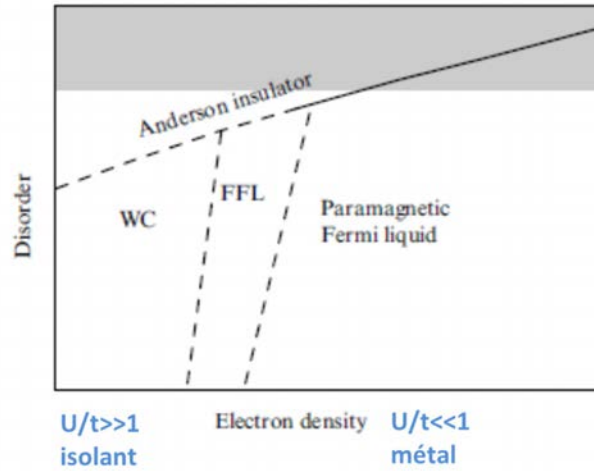


Figure I.3: Diagramme de phase schématisé de la TMI en fonction de n et du désordre où WC désigne l'état de crystal de Wigner, FFL Ferromagnétique Fermi Liquid, obtenu par des calculs numériques standards de Fixed-Node- Diffusion Monte Carlo (FN-DMC) d'après Attacalite *et al.*⁵².

En effet, les dichalcogénures de métaux de transition (TMD), qui forment des structures lamellaires pour les métaux appartenant aux colonnes III-VI, constituent un système modèle pour l'étude de la TMI à cause des propriétés quasi-2D, le caractère semi-métallique et les corrélations électroniques modérées. Ces propriétés sont illustrées dans la section ci-dessous.

III. Compétition métal-isolant dans les dichalcogénures de métaux de transition

III.1 Structure cristalline des dichalcogénures 2D MX_2

Dans ce paragraphe, nous rappelons l'état de l'art concernant la compétition entre états métallique et isolant dans les dichalcogénures lamellaires de métaux de transition (Layered Transition Metal Dichalcogenides, LTMD) décrits par la formule MX_2 , où M désigne un métal de transition et X est le chalcogène S ou Se.

La structure typique de ces composés est donnée par l'empilement de couches $X-M-X$ où le métal est complexé avec deux chalcogènes (Figure II.1.1).

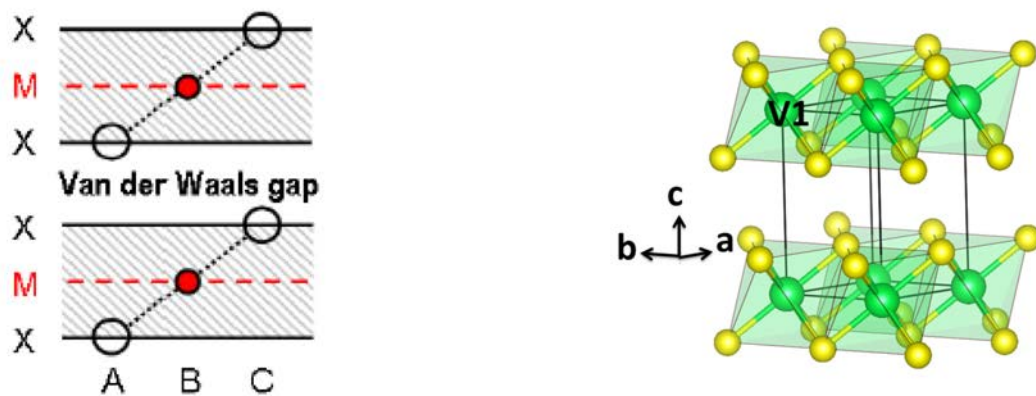


Figure II.1.1: (Gauche) Vue schématique selon la direction (001) du polytype $1T$ - MX_2 (structure de type CdI_2) obtenue par empilement ABC (Wilson *et al.*)⁵⁶. (Droite) Maille élémentaire de $1T$ - VS_2 ⁵⁷.

La caractéristique 2D marquée de ces systèmes est due à une liaison faible de type van der Waals entre les plans MX_2 et à des liaisons fortes de type covalent intra-plan⁵⁸. Plus particulièrement, nous discuterons des sulfures de métaux de transition M où l'arrangement de couches S- M -S le plus courant est de type A-B-A (structure de type $2H$) ou A-B-C (structure de type $1T$). La symétrie de la structure cristalline est hexagonale $P6_3/mmc$, avec deux couches par maille ($2H$), ou trigonale $P\bar{3}m1$ avec une couche par maille ($1T$), respectivement⁵⁶ (Tableau II.1.1).

| Group IV (d^0) | Group V (d^1) | Group VI (d^2) |
|--------------------|-------------------|-------------------------|
| TiS ₂ | VS ₂ | CrS ₂ |
| 2H | 1T | Unstable (misfit layer) |
| ZrS ₂ | NbS ₂ | MoS ₂ |
| 2H | 2H | 2H |
| HfS ₂ | TaS ₂ | WS ₂ |
| 2H | (1T, 2H, ... etc) | 2H |

Tableau II.1.1 : Polytypes des composés MS_2 des groupes IV, V et VI des métaux de transition selon Wilson *et al.*⁵⁶.

En général, la phase $1T$ est favorisée en vertu d'une énergie de Madelung plus faible, cependant la phase $2H$ devient plus stable quand le degré de remplissage, n , de la couche d augmente de 1 à 2⁵⁹. En conséquence, il se trouve que le polymorphe $2H$ est observé dans NbS₂, MoS₂ et WS₂ et le $1T$ pour $M = Ti, Zr, Hf$ et V . En augmentant davantage n , ces structures 2D sont déstabilisées au profit des structures 3D de type pyrite (FeS₂). Notamment, le composé CrS₂ n'a jamais été stabilisé alors que le diséléniure $1T$ -CrSe₂ et le $1T$ -VS₂ sont métastables et ils ont été synthétisés par dé-intercalation du K ou Li à partir des phases stables

KCrSe₂⁶⁰ et LiVS₂⁵⁷, respectivement. Par conséquent, les composées du V et du Cr ont été relativement peu étudiées. Notre motivation pour les étudier dans cette thèse est l'importance d'une compréhension approfondie des mécanismes de formation de phases en compétition, notamment la supraconductivité et l'onde de densité de charge (CDW). Il serait par exemple intéressant de comprendre pourquoi cette compétition est toujours présente dans tous les systèmes MX_2 pour $M = Nb, Ta, Ti, Mo$ ^{61,62,63,64} alors que, dans les composés du V et du Cr, seulement la CDW a été observée.

| | IVB | VB | VIB |
|----|---|---|---|
| 3d | TiSe ₂ : T _c = 1,8K@4GPa T _{CDW} = 200K ⁶⁵ | VS ₂ : T _{CDW} = 305K ^{57,29} VSe ₂ : T _{CDW} = 110K ⁶⁶ | CrS ₂ : aucune phase connue CrSe ₂ : AFM |
| 4d | ZrS ₂ : SC ⁶⁷ | NbSe ₂ : T _c = 7,2K T _{CDW} = 33K ⁶⁸ | MoS ₂ : SC ⁶⁹ |
| 5d | HfS ₂ : SC ⁷⁰ | TaS ₂ : T _c = 0,8K, T _{CDW} = 78K ⁷¹ TaS ₂ (HP): T _c = 2,5K ⁷² TaSe ₂ : T _{CDW} = 122K | WS ₂ : SC ⁷³ |

Tableau II.1.2 : Portion du tableau périodique montrant la compétition entre états semiconducteurs, métalliques, supraconducteurs (SC) ou CDW du système MX_2 pour différents M et X . T_c et T_{CDW} désignent la température critique de la transition supraconductrice ou de CDW. HP désigne la mesure *in situ* sous haute pression, SC semi-conducteur, AFM Antiferromagnétique. Les références littéraires sont indiquées en exposant.

III.2 Structure électronique des composés MX_2 – Propriétés semimétalliques

Un autre aspect intéressant de tous ces systèmes est la compétition entre phases métalliques ou semi-conductrices selon la température ou le dopage des plans^{74,75}. Par contre, dans $1T-V_{1+x}S_2$, la question de la stabilité de la phase métallique et de la phase CDW en fonction de la concentration x des ions V localisés dans le site interstitiel entre plans VS₂ reste sujette à controverse⁷⁶ (Tableau II.1.2). La raison de cette compétition est la caractéristique semi-métallique de la structure électronique des composés 2D MX_2 . Dans le cadre d'un modèle ionique, cette caractéristique est due au splitting des niveaux d par le champ cristallin. Dans le cas de la structure $1T$, la Figure II.1.2 montre l'éclatement des orbitales d_z^2 , $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} et $d_{xz,yz}$ avec un gap important entre le doublet $d_{x^2-y^2}$, d_{xy} et $d_{yz,xz}$ ⁷⁷ induit une réduction importante de la densité d'état (DOS) au niveau de Fermi⁷⁸. Ce *dip* de la densité d'états est bien visible dans la structure de bandes du $1T-VS_2$ calculée *ab initio* par DFT⁷⁹. La DOS calculée au niveau de Fermi, $D(E_F) = 3,2$ états eV⁻¹ maille⁻¹, est proche de celle calculée par

Mulazzi et al.⁷⁶ et comparable à celle estimée à partir de la mesure de la susceptibilité magnétique ($D(E_F) = \chi_0/\mu_B^2 = 8 \text{ états eV}^{-1} \text{ maille}^{-1}$)⁷⁹.

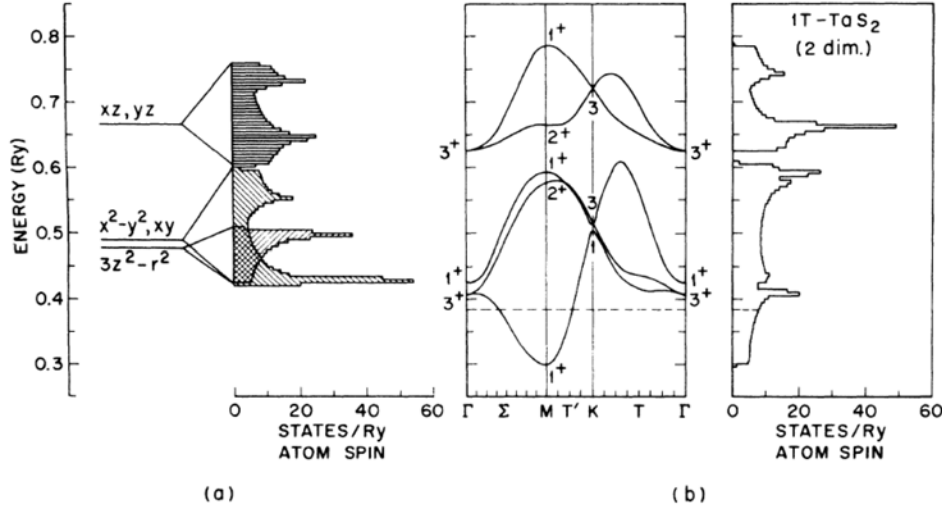


Figure II.1.2: (a) : Schéma du splitting des niveaux d par le champ cristallin pour 1T-TaS₂; (b) Structure de bande tight binding et densité d'états. D'après Mattheiss⁸⁰.

Ce caractère semi-métallique offre l'opportunité de modifier efficacement la densité des porteurs par dopage électronique et de favoriser ainsi la phase isolante, métallique ou CDW, comme démontré par Morosan *et al.* dans Cu_xTiSe₂⁸¹. Typiquement, le dopage est réalisé par intercalation chimique d'un métal dans le site interstitiel entre les couches MX₂, comme Cu dans Cu_xTiSe₂ ou V dans 1T-V_{1+x}S₂⁸², ou par un effet de champ⁸³.

III.3 Le contrôle du rapport U/t dans les dichalcogénures

Le ratio U/t , qui joue un rôle fondamental pour la stabilité de la phase métallique, diminue progressivement en allant des oxydes aux séléniures. Cela est dû au fait que le recouvrement entre l'orbitale d du métal et l'orbitale p du chalcogène X^{58,84,85,86} (et donc t), augmente avec la taille des orbitales p ($3p$ pour X=S et $4p$ pour X=Se). De plus, le degré d'ionicté se réduit progressivement en allant des oxydes aux séléniures. (donc U augmente). Ces deux facteurs expliquent la transition d'un état isolant de Mott pour X = O à un métal pour X = Se dans la série de vanadates LiVX₂, (où X = O, S, Se). LiVS₂ se situe dans une zone intermédiaire intéressante pour étudier la TMI⁸⁷. La compétition entre un état métallique et un état isolant stabilise un état fondamental particulier, dit *valence bond solid* (VBS). Cet état est apparenté à celui de la CDW car il consiste en la mise en ordre des orbitales d qui

provoque une trimérisation des ions V dans le plan VS_2 et l'ouverture d'un gap dans la densité d'états⁸⁷ (Figure II.1.3).

La transition métal-VBS dans $LiVS_2$ confirme l'instabilité électronique latente du système $1T-VS_2$, ce qui nous motive à rechercher dans ce système des états électroniques non conventionnels stabilisés par la compétition métal- CDW observée précédemment. Pour réaliser cet objectif, dans ce travail, nous utiliserons l'intercalation chimique et l'insertion entre plans VS_2 de blocs de réserve de charge, comme illustré dans le paragraphe suivant.

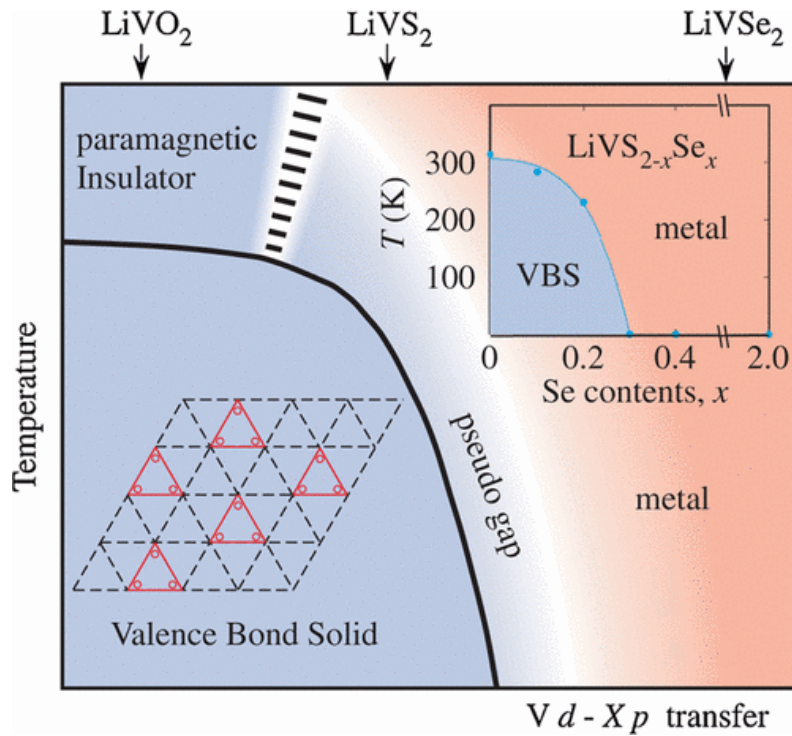


Figure II.1.3: Diagramme de phase du système $LiVX_2$ en fonction de la température et du paramètre de transfert, t , selon Katayama *et al.*⁸⁷. Encart de gauche : schéma de l'état VBS dans le réseau triangulaire de $LiVS_2$ (ronds rouges). Encart de droite : diagramme de phase proche de la transition VBS.

Chapitre II : Méthodes expérimentales

Ce travail de thèse repose essentiellement sur la croissance cristalline de phases connues et de nouvelles phases lamellaires métastables, élaborées à haute température et sous pression de plusieurs GPa. Cette synthèse de phases métastables, gouvernée par les aspects thermodynamiques et cinétiques est importante pour ce travail de thèse. Ces conditions extrêmes ont demandé des études expérimentales et des développements techniques sur la presse Paris Edimbourg (PE). Nous avons réussi à stabiliser ces phases métastables dans les conditions standards de température et de pression afin de déterminer leurs structures cristallines et leurs propriétés physiques remarquables.

Dans la première Partie II.1., nous aborderons les techniques de synthèse utilisées pour la synthèse à l'état solide de V_5S_8 et l'élaboration de nouvelles phases métastables à hautes pressions et hautes températures (HP-HT) des composés $V_{1+x}S_2$, $(Cu_{0,7}V_{0,3})V_2S_4$ et $Sr_3V_5S_{11}$. Puis, dans la Partie II.2., je décrirai les méthodes utilisées (diffraction, microscopie et spectroscopie EDX) pour l'étude structurale, et je finirai par les propriétés physiques (magnétisation et transport) dans la Partie II.3. Dans la Partie II.4., j'exposerai les développements techniques actuels qui permettent de mieux réguler la température dans la configuration des enclumes opposées. Le développement du module multi-enclumes cubiques (DIA) permettra d'augmenter le volume d'échantillon dans le futur.

IV. Techniques de synthèse

IV.1 La stabilisation de phases métastables

IV.1.1 Aspects thermodynamiques

Une phase est définie thermodynamiquement stable lorsque l'enthalpie libre de réaction ΔG est positive⁸⁸ :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \text{ et } \Delta H = \Delta U + p\Delta V \text{ avec } \Delta S(T, P) \quad (1)$$

A cause de la présence du terme entropique ΔS qui dépend de la température T et de la pression P , une phase est stable seulement dans un domaine limité en T, P . En particulier, les phases les plus désordonnées sont favorisées à haute température.

En outre, à haute pression, les phases les plus denses ($V_I > V_{II}$) sont favorisées (Figure I.1.1.1).

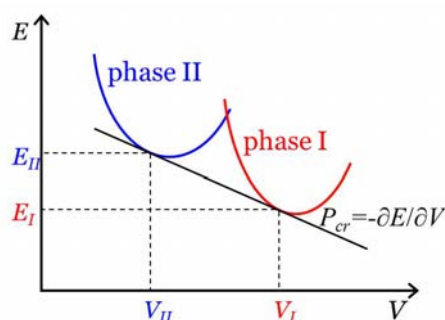


Figure I.1.1.1: Description schématique des conditions de stabilité thermodynamique de deux phases I et II en compétition à $T = 0$ K (avec la phase II plus dense (V_{II} plus faible)). La tangente commune au minimum d'énergie interne est égale à la pression critique de la transition de la phase I à II.

L'intérêt des techniques de synthèse HP-HT repose sur la possibilité de stabiliser des phases denses, typiquement réalisées par des hautes coordinations et par des liaisons chimiques courtes. Ceci est le cas des composés sulfurés où la compressibilité du soufre est élevée. Un autre avantage de cette technique est de maintenir les réactifs en volume clos dans une cellule étanche sous pression et de mieux contrôler ainsi la composition nominale⁸⁴.

IV.1.2 Aspects cinétiques

Une phase métastable, cinétiquement stable ou thermodynamiquement instable dans les conditions normales (P, T), peut exister quand sa conversion en une autre phase se déroule à une vitesse de réaction k négligeable (ratio E_a/RT élevée) qui dépend de la température et de l'énergie d'activation E_a suivant l'équation d'Arrhenius (Figure I.1.2.1)⁸⁸.

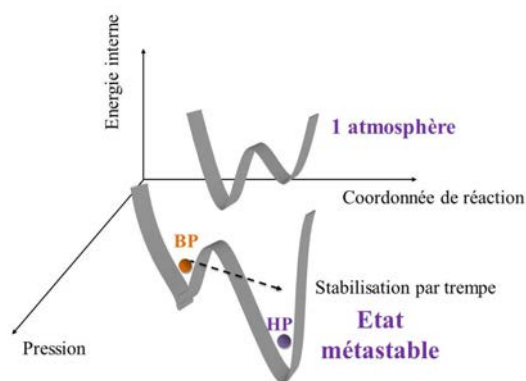


Figure I.1.2.1: L'effet cinétique est illustré par la barrière énergétique entre deux minimums d'énergie interne correspondant à des états stables ou métastables suivant la pression P (B Basse, H Haute). La flèche en pointillés indique la stabilisation par une trempe.

Sous pression élevée, il existe plusieurs états métastables qui peuvent être atteints en franchissant une faible barrière d'énergie. C'est ce potentiel de nombreuses phases métastables qui peuvent être stabilisées par trempe, qui nous a motivés pour rechercher de nouvelles phases via l'utilisation des hautes pressions.

Compte-tenu de ces paramètres, nous nous sommes fondés sur le diagramme complexe du soufre (Figure I.1.2.2) qui présente une phase liquide et quatre phases cristallines (orthorhombique, trigonale, rhomboédrique et tétragonale). Similaire à la synthèse solvothermale où le volume est clos, la phase liquide du soufre (plus réactive que celle solide) est cinétiquement plus apte à favoriser la croissance cristalline des sulfures de métaux de transition dans la gamme de pression 0-6 GPa (compatible avec le dispositif de presse Paris-Edimbourg (PE) à notre disposition). Le soufre supercritique permet d'augmenter considérablement les distances de diffusion. Les paramètres qui régissent cette synthèse solvothermale sont de nature thermodynamique (pression P, température de croissance cristalline, gradient thermique) et cinétique (la nature chimique des réactifs et du solvant, le temps de réaction, la vitesse des rampes thermiques). Considérant que la pression contrôle la solubilité des réactifs en conditions de température modérée⁸⁹, un objectif de la thèse sera donc de déterminer les conditions cinétiques favorisant la formation de cristaux depuis la phase liquide du soufre sous haute température et haute pression.

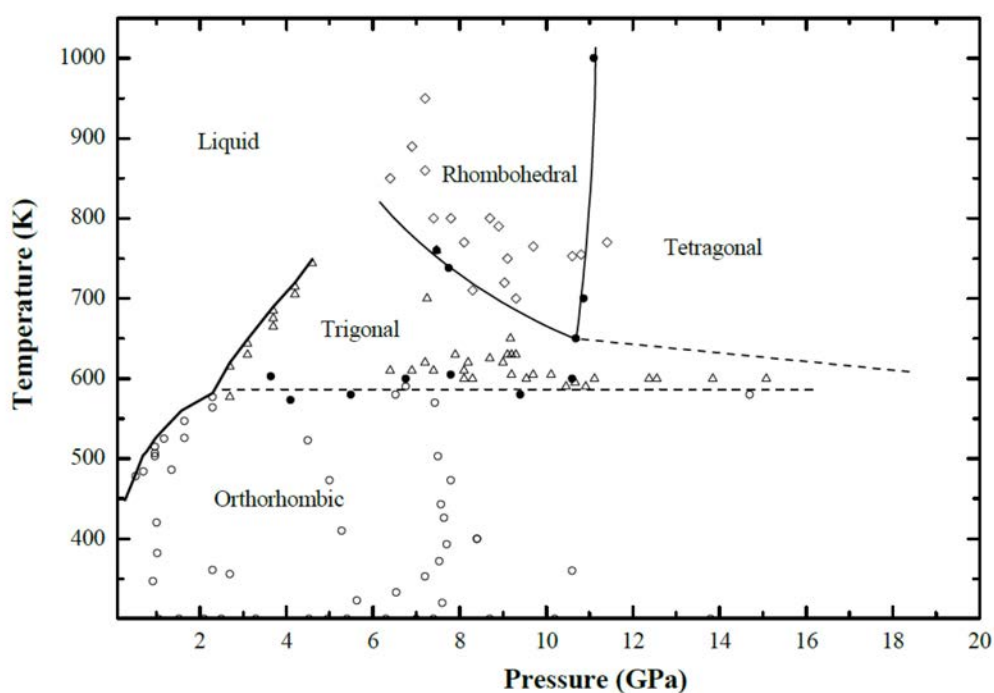


Figure I.1.2.2 : Diagramme de phase du soufre selon Crapanzano *et al*^{90,91} (2006).

IV.2 Synthèse à l'état solide

Le but de cette première partie des synthèses de phases à base de $1T-VS_2$ consiste à élaborer un précurseur stable et monocristallin de composition chimique V_5S_8 à l'abri de l'oxygène et de l'humidité. La synthèse de monocristaux de V_5S_8 (2cm de longueur) par transport chimique à l'iode a été décrite par Bensch et Koy⁹², cependant j'ai utilisé et modifié la voie de synthèse de $V_{1+x}S_2$ selon Poddar *et al.*⁹³ sans utilisation d'iode.

Le mélange de poudre est broyé fermement dans un mortier en agate pendant 15 minutes et pressé en pastilles compactes (diamètre 13mm, épaisseur 2mm) sous 10 tonnes, puis introduit dans un tube en silice (Ellipse, diam 20 mm, longueur 19 cm, épaisseur 2mm), mis sous un vide secondaire de l'ordre de 10^{-5} mbar N_2 et scellé à la flamme oxyacétylène (Figure I.2.1a).

. Les pastilles compactées (Figure I.2.1b) sont traitées à 115°C pendant 5 heures, à 446°C pendant 10 heures et finalement à 750°C pendant 3 semaines dans un four à moufle Thermolyne. Un tel profil thermique permet d'éviter les explosions du tube de silice qui est sous pression de soufre gazeux en excès. Les échantillons sont trempés dans l'eau afin d'éviter la formation de phases parasites stables à plus basse température (Figure I.1.2c).

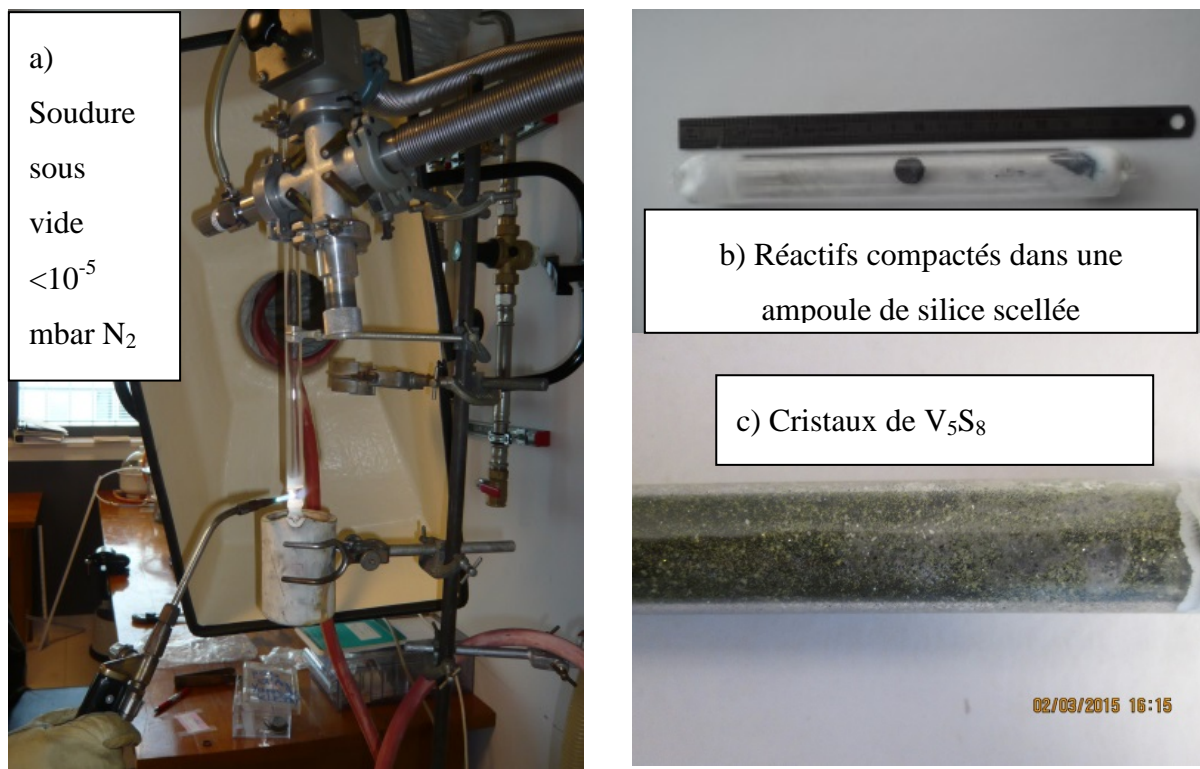


Figure I.2.1: a) Soudure oxyacétylénique sous vide secondaire des ampoules de silice. b) Pastille comprimée des réactifs à l'intérieur d'une ampoule de silice scellée sous vide secondaire. c) Cristaux de V_5S_8 de dimension $400\mu\text{m}$ de longueur.

Les échantillons (poudres noires ou cristaux noirs) sont analysés par diffraction des rayons X, respectivement sur poudres ou sur monocristal, pour en vérifier la structure et la pureté. Ces poudres/ cristaux ont été utilisés dans la préparation des phases sous hautes pression et température.

IV.3 Synthèse sous hautes pression (HP-HT) de phases métastables

Le but des synthèses HP-HT est d'utiliser les techniques des hautes pressions et hautes températures, décrites ci-dessous, sur des précurseurs stables synthétisés dans la partie précédente I.2. pour tenter de stabiliser des phases métastables à base de $1T-VS_2$.

IV.3.1 La presse Paris-Edimbourg

Cette presse de quatre colonnes a été conçue et développée au Département des Hautes Pressions (Paris VI) par J.M. Besson, G. Hamel et G.Weil^{32,94} en collaboration avec l'Université d'Edimbourg (U.K.) pour les expériences de diffraction de neutrons puis adaptée

aux expériences de diffraction de rayons X dans les années 90. Le modèle VX³³, constitué de deux colonnes, ne pèse que 60 kg pour une poussée de 250 tonnes avec un diamètre de piston de 114 mm. Grâce à son faible encombrement et sa grande ouverture angulaire³³, cette presse est optimisée pour les mesures *in situ* sur les grands instruments (centres de rayonnement synchrotron, sources de neutrons).

IV.3.1.1 Principe de fonctionnement

Une pression hydraulique, générée par un compresseur à huile (Sanchez Technologies), exerce une pression sur un piston qui pousse un système d'enclumes opposées de type Bridgman en appui sur la culasse (figure I.3.1.1). La force uniaxiale transmise aux enclumes permet de pressuriser le joint placé entre les enclumes et contenant l'échantillon. Le noyau des enclumes est fait d'un matériau très dur (WC, diamant fritté ou c-BN fritté) supporté par une frette en acier 35NCD16 (819 AW Aubert et Duval).



Figure I.3.1.1: Photo de gauche: La presse Paris-Edimbourg VX3 (Besson⁹⁵ et al. et Klotz et al.³³) IMPMC, UPMC, Paris. Les deux colonnes sont larges. L'accès à l'enclume se fait par le trou de la culasse. L'optimisation du pot de presse a été réalisée par une modélisation par éléments finis, de manière à minimiser les déformations au niveau du joint d'étanchéité et de la bague de centrage. Photo de droite: Enclume CW frettée de diamètre 3,5mm pour joint biconique de diamètre 10 mm fixée à un refroidisseur et à une arrivée de courant. Les formes de l'enclume du joint contenant l'échantillon sont conçues pour assurer une pression quasi-hydrostatique dans la partie intérieure du joint. Celui-ci est posé sur l'enclume de droite.

IV.3.1.2 Assemblage HP

La capsule est usinée en BN hexagonal de haute pureté (volume de 22 mm³). Les hautes températures y sont générées par effet Joule, grâce à un four en graphite situé autour de l'échantillon (repère 7 dans la Figure I.3.1.2). Une forte intensité de courant (jusqu'à $I_{\text{maximum}} = 400$ A) est appliquée entre les deux enclumes opposées et traverse les contacts électriques (en acier inoxydable 304L) qui alimentent le four en graphite Mersen nuance 20/20. Ces

contacts sont situés de part et d'autre du joint et entourent la céramique (Macor, Goodfellow) qui assure l'isolation électrique et thermique du joint par rapport aux enclumes.

Les matériaux constituant les joints doivent avoir un comportement plastique sous pression pour conserver l'ouverture angulaire entre les enclumes à température ambiante. Cependant, à haute température, la pression doit être transmise dans de bonnes conditions hydrostatiques au niveau de l'échantillon. En outre, les joints (pyrophyllite ou silicate d'aluminium hydroxylé $\text{Al}_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) doivent être isolants électriquement puisque les enclumes en carbure de tungstène (WC) sont des conducteurs électriques et thermiquement isolants afin d'éviter la surchauffe des enclumes. La forme du joint (biconique) est optimisée pour que la contrainte s'approche le plus possible d'une pression hydrostatique⁹⁶. Le joint de pyrophyllite peut s'insérer dans un anneau de téflon qui limite son extrusion et permet d'atteindre des pressions plus élevées^{96,97}.

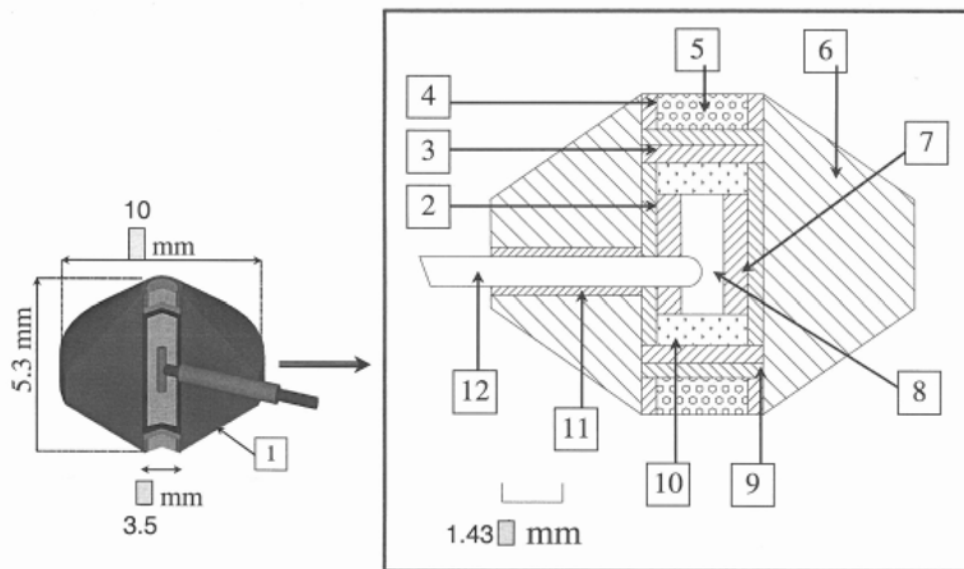


Figure I.3.1.2: Schéma: Vue de l'échantillon et de son environnement (D'après la Thèse de doctorat Le Godec⁹⁶). **1** : joint de pyrophyllite de diamètre 10 mm; **2** : four graphite; **3** : rondelle graphite; **4** : contact électrique en acier inox 304L; **5** : rondelle en céramique Macor; **6** : joint de pyrophyllite de diamètre 10 mm; **7** et **10**: creuset en h-BN; **8** : échantillon; **9** : disque molybdène; **11** : gaine en acier inox ; **12** : thermocouple type K.

IV.3.1.3 Régulation de la température et de la pression

Pour mesurer et réguler précisément le paramètre « température », nous avons utilisé une source d'alimentation Direct Current (DC) ou une source d'alimentation Alternative Current (AC) via un gradateur de puissance Eurotherm TE 10P (230V-32A) dans la figure I.3.1.3.1 Cette dernière présente les avantages suivants : puissance plus élevée que celle DC, découplage du réseau électrique grâce à un transformateur (Société SNT –Duriez 230V-40A)

et fonctionnement pour différentes charges résistives (four graphite) et/ou capacitives (four graphite fissuré).

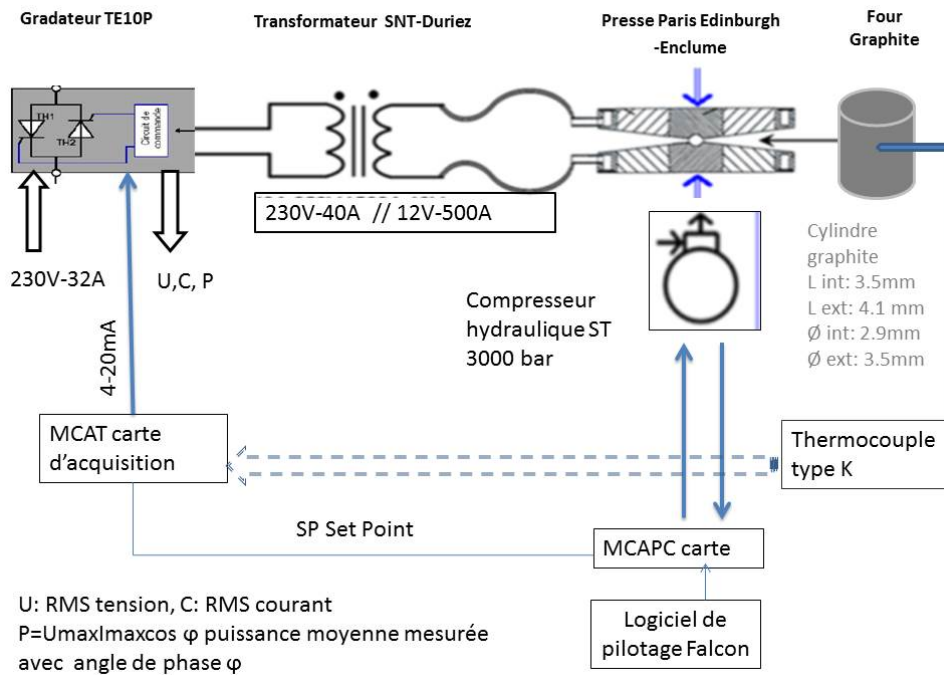


Figure I.3.1.3.1: Montage électrique développé pour une mesure précise de la température par une régulation automatique par PID via un logiciel de pilotage Falcon (Sanchez Technologies) d'après la thèse d'Amine Sellam⁸⁴, IMPMC, Université UPMC, Paris, 2009.

Pendant cette thèse, nous avons ultérieurement développé le circuit électrique AC (12 V-500 A) qui alimente la charge (four graphite $L = 3,5\text{mm}$, $\varnothing_{int} = 3,0\text{mm}$, $\varnothing_{ext} = 3,5\text{mm}$) et qui a été conçu à l'IMPMC en collaboration avec la société Sanchez Technologies (ST) qui a développé le logiciel de pilotage de la régulation de pression (voir compresseur hydraulique ST de 3000 bar d'huile dans la Figure I.3.1.3.2) et de température via une carte d'acquisition⁸⁴. La température a été mesurée par un thermocouple type K précisément et calibrée en fonction de la puissance électrique AC à la charge soumise à différentes pressions. Nous avons utilisé cette courbe de calibration de puissance en fonction de la température pour les synthèses de routine. De plus, nous avons mesuré précisément l'inertie thermique de la cellule de haute pression chauffée par le four de graphite mais qui est finalement négligeable dans les conditions choisies (chute de température de 500°C en moins d'une seconde).

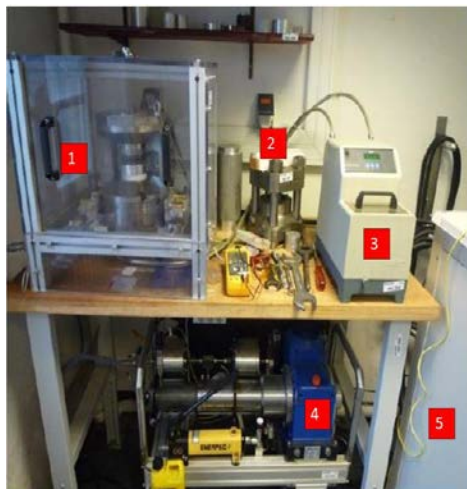


Figure I.3.1.3.2: Installation HP-HT sur Presse Paris-Edimbourg^{95,33} (PE) avec régulation PID de la température de l'échantillon située à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, Université UPMC, 2014. **1** : PE deux colonnes, **2** : PE quatre colonnes, **3** : Réfrigérant à eau qui alimente les enclumes, **4** : Compresseur Sanchez à huile (3000 bars), **5** : Deux alimentations électriques DC Delta Elektronica ou AC Eurotherm ont été utilisées suivant les expérimentations désirées.

Afin de réaliser des synthèses de routine, les courbes de calibration de température (T) en fonction de la puissance (P) sur la presse PE VX3 ont été mesurées de 1 à 3 GPa pour deux alimentations électriques différentes DC (équation 1) et AC (équation 2) (Figure I.3.1. 3.3). Nous avons fitté les points expérimentaux sur un modèle linéaire avec un bon coefficient de corrélation R^2 d'environ 0,99.

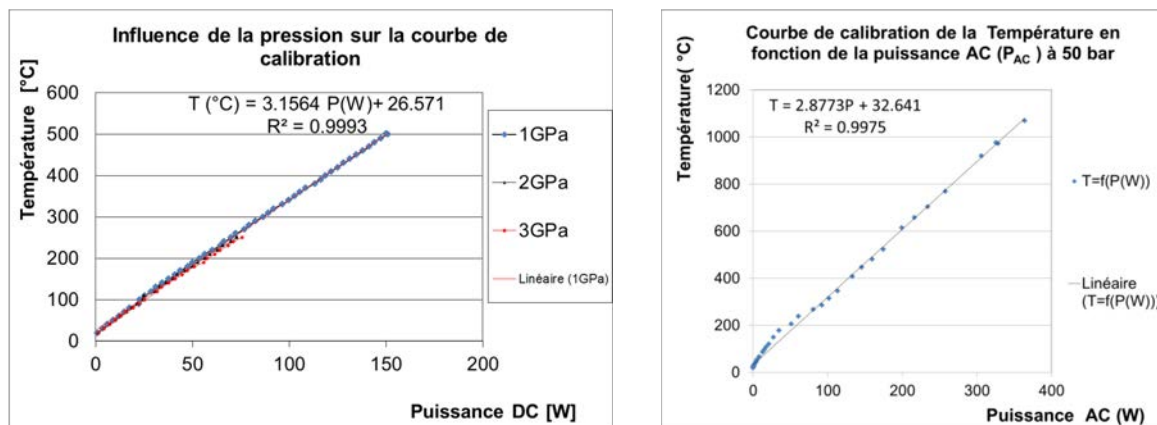


Figure I.3.1.3.3: À gauche, courbe de calibration réalisée de 1 à 3 GPa avec une source électrique DC pour une cellule de diamètre 10 mm en pyrophyllite. À droite, la courbe de calibration est réalisée avec une source électrique AC à une pression de 50 bars. La température est mesurée par un thermocouple de type K.

Profil Température-Pression de synthèse HP-HT

Actuellement, dans une cellule HP de diamètre 10 mm, le volume d'échantillon est limité à $\sim 20 \text{ mm}^3$. La charge de la cellule requiert d'éviter des espaces vides, afin d'éviter la fracture de l'assemblage pendant la pressurisation et de détériorer les enclumes. Pour minimiser ces problèmes, le contrôle automatique de la pression par une régulation de type

Proportionnel Intégral Dérivé (PID) est appliqué. La pressurisation assure le contact électrique entre les deux électrodes et évite la fuite du soufre dont la pression de vapeur est élevée. Les profils de la pression et de la température en fonction du temps (Figure I.3.1.4) ont été appliqués à toutes les synthèses HP-HT.

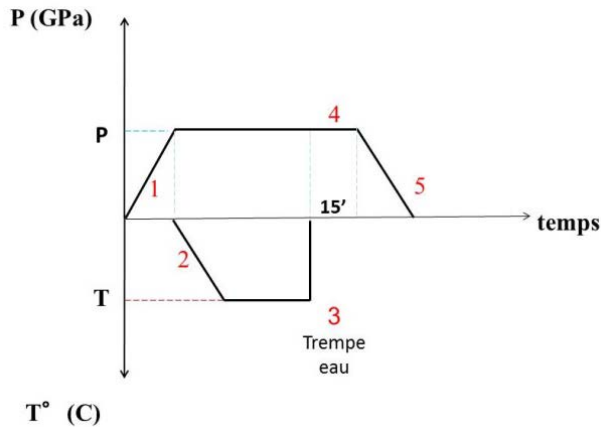


Figure I.3.1.4: Profil de synthèse HP-HT: 1-Augmentation de la pression, 2-Augmentation de la température, 3-Trempe à la température de l'eau, 4-Stabilisation de la pression, 5-Dépressurisation.

L'étape 1 de la Figure I.3.1.4 consiste à augmenter la pression P par une régulation de type Proportionnel Intégral Dérivé (PID) avec une rampe lente (< 1 GPa/h).

Une fois la pression P stabilisée, la température peut être augmentée avec une rampe. La trempe rapide de la température T à la température ambiante permet d'éviter une transition de la phase métastable à la pression P de synthèse (étape 3 de la Figure I.3.1.4) et donc de figer cette phase métastable. Lors de la récupération de cette phase à pression atmosphérique, nous vérifions qu'elle est bien stable dans les conditions standards de pression et température.

IV.3.2 Développement expérimental: Le module multienclume cubique

IV.3.2.1 Motivations

Pour obtenir des cristaux plus grands (typiquement de dimension > 500 μm), afin de réaliser la diffraction neutronique ou de mesurer les propriétés physiques, nous nous sommes orientés vers un module multienclumes (DIA) de plus grande dimension et compatible avec la presse PE. Le volume de l'échantillon peut atteindre au maximum 90 mm^3 soit un gain en volume d'un facteur 9. Nous espérons ainsi permettre la croissance cristalline sous HP-HT de monocristaux de grande taille, cependant nous nous heurtons à de nombreux défis technologiques liés à la gamme de pressions élevées (jusqu'à 7 GPa). Si la pression appliquée à l'échantillon est mesurable par une calibration en fonction de la pression d'huile (qui arrive

sur le piston de la presse), la mesure précise de la température à $\pm 0,1$ °C reste un défi technologique que connaissent bien les expérimentateurs de presses PE sur plusieurs points :

- l'introduction d'un thermocouple dans l'échantillon perturbe la cellule en créant une fuite thermique centrifuge.
- l'extrusion du thermocouple est maximale à cet endroit, le thermocouple ne mesure plus exactement la température de l'échantillon.

Pour construire précisément le diagramme de phase T-P des systèmes étudiés dans cette thèse, nous avons besoin de contrôler précisément le paramètre température et d'obtenir une mesure fiable. Par conséquent, nous avons continué le travail de la thèse d'Amine Sellam⁸⁴ sur la régulation par PID de la température de la cellule sous haute pression. Dans les parties suivantes nous décrivons les deux modules (à enclumes opposées et multienclumes DIA) de la presse PE que j'ai utilisés pour réaliser les synthèses HP-HT de phases métastables.

IV.3.2.2 Description

La presse V7 est la presse de plus grande capacité parmi les presses Paris-Edinburgh. Elle se compose de deux embases maintenues par quatre colonnes (figure I.3.2.2.1) et peut supporter une force de 450 tonnes. Est-ce que cette presse peut atteindre une pression réelle de plus de 4 GPa sur un échantillon de volume 90 mm^3 ?^{30,31}

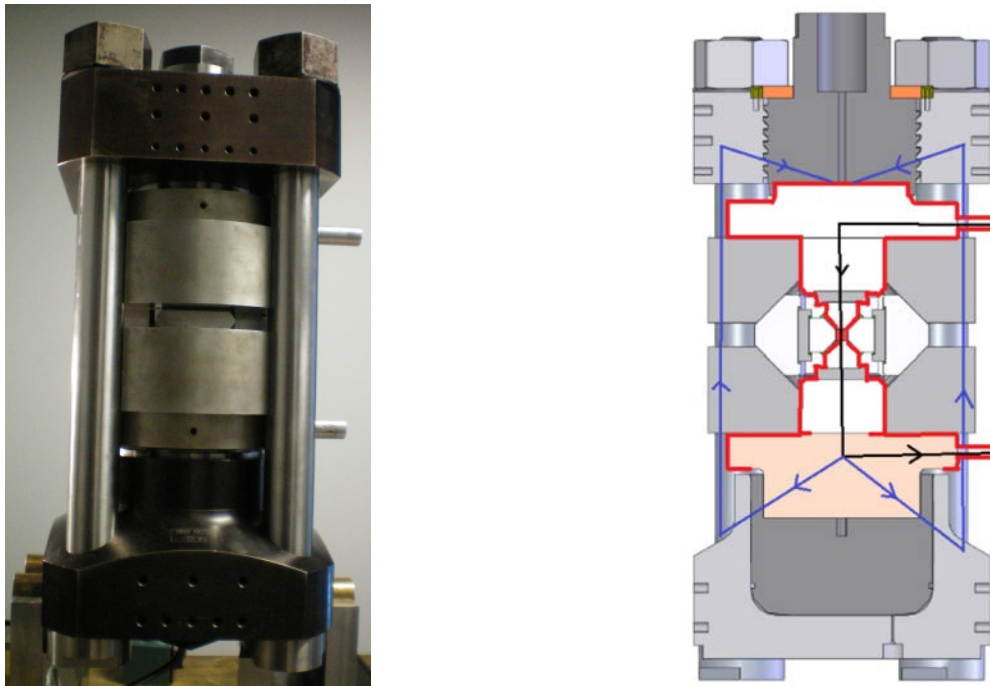


Figure II.3.2.2.1. : Presse Paris-Edinburgh V7-DIA (PE-DIA) (100kg, 450 tonnes de poussée, piston diamètre 150mm, T jusqu'à 100K)^{30,31}. Schéma de droite : Les lignes fléchées noires indiquent le sens du courant électrique, les lignes rouges l'isolation électrique et les lignes bleues le sens du courant dans les colonnes. IMPMC, UPMC, Paris, 2014.

Ce module DIA, conçu par Gérard Hamel, s'installe sur une presse PE-V7 (Figure I.3.2.2.2) qui se compose d'un piston, deux porte-enclumes et six enclumes en carbure de tungstène WK10 (dureté de 9 à l'échelle de Mohs) qui sont des cubes tronqués, de 8 mm de longueur de troncature.

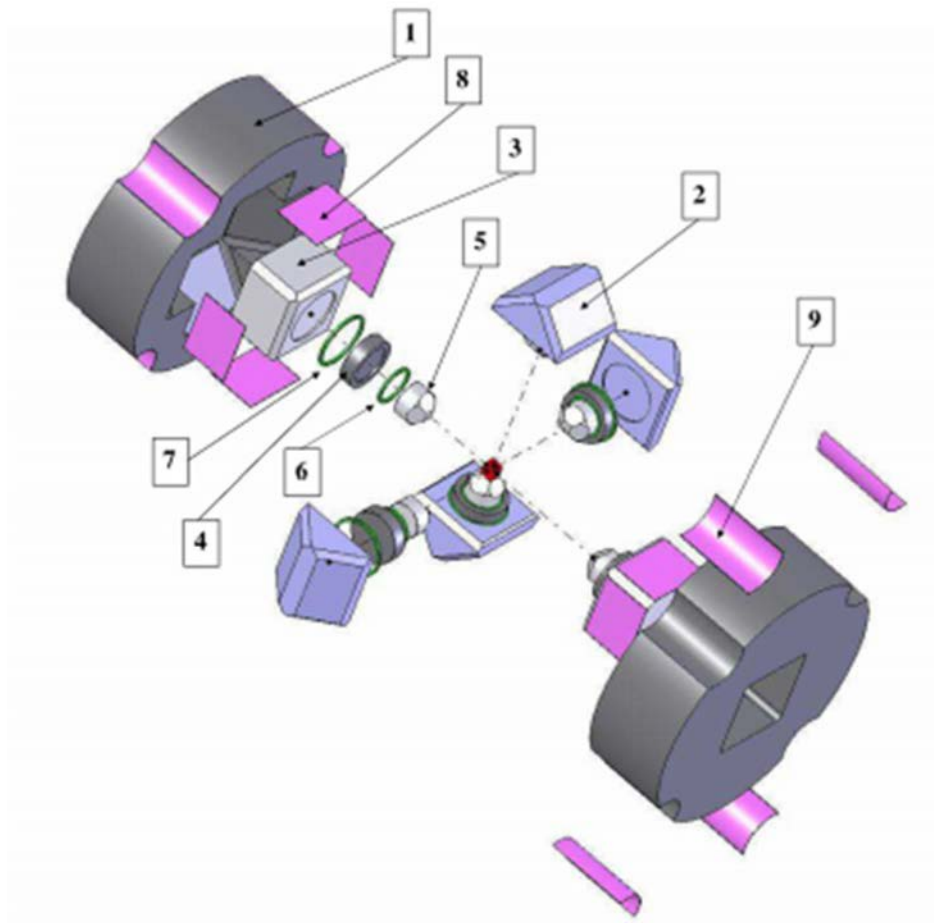


Figure I.3.2.2.2: Vue éclatée du module DIA-PE-V7 conçu par G. Hamel: Clamp (1), Glissières (2), Appuis verticaux (3) Appuis latéraux (4), Enclumes (5), Centreurs d'enclumes (6), Centreurs d'appuis (7), Isolants d'appui (8), Isolants de colonnes (9). L'échantillon est représenté par un cube rouge. Les enclumes sont en gris, les glissières en bleu et l'isolation électrique en violet.

Dans le principe, grâce à un compresseur hydraulique, l'huile arrive par le pot et pousse le piston du bas vers le haut, la partie supérieure étant fixe. De ce fait, les enclumes verticales sont directement en compression. Ainsi, plus les porte-enclumes se rapprochent, plus ils provoquent une compression des enclumes latérales au niveau du joint par glissement de ces dernières dans la forme en V prévue à cet effet.

Les échantillons, généralement de la poudre, sont introduits dans une cellule de pyrophyllite recuite (1000°C, 18h) de forme cubique de hauteur 11 millimètres et qui constitue un bon transmetteur de pression.

IV.3.2.3 Le défi technologique

L'inconvénient de ce module (composé d'un seul étage) est la difficulté d'alignement des enclumes avant compression. Sans contrôleur millimétrique, il est très difficile de vérifier la position/alignement exacte de chaque enclume. L'ajout des différentes parties lourdes du module sur les enclumes désaligne celles-ci.

Afin de maximiser la pression générée par le module DIA, très peu de place est prévue dans ce module pour le passage des contacts et l'isolation électrique. Nous avons testé plusieurs matériaux de différentes épaisseurs. Puis, nous avons réussi à isoler les quatre enclumes latérales du reste de la presse par du téflon ou du scotch kapton.

En outre, nous nous sommes heurtés à une longue stabilité de la pression mesurée et avons trouvé une solution en lubrifiant les glissières par un spray téflon sec.

La mesure de résistance par la technique des quatre pointes était difficile car les contacts ont été rompus plusieurs fois lors de la compression. La solution a été d'envoyer le courant directement dans les enclumes isolées électriquement par du kapton. Un fil conducteur traversant le cube de pyrophyllite permet le contact électrique jusqu'à l'échantillon.

IV.3.2.4 Conception de la cellule HP cubique

En se fondant sur notre expérience des cellules biconiques de 10 mm, nous avons conçu une nouvelle cellule HP-HT adaptée au module DIA, en favorisant le volume d'échantillon $\sim 90 \text{ mm}^3$ (D 4 x H 7,2mm) par rapport aux pressions maximales (Fig. I.3.2.4.1).

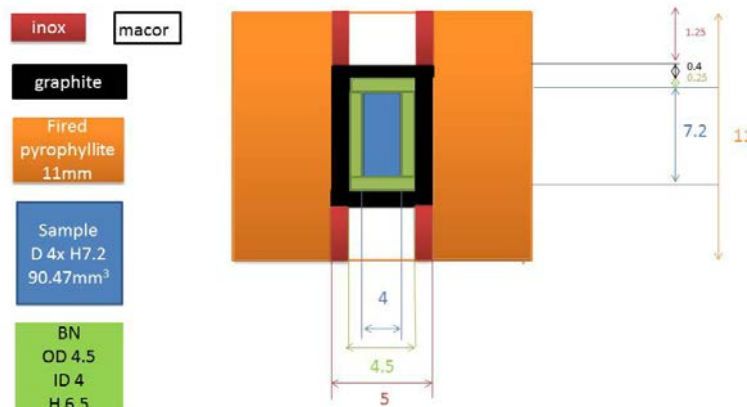


Figure I.3.2.4.1: Cellule complète pour module DIA TEL 8, cube pyrophyllite de 11mm, traité thermiquement, pour presse PE-V7.

Finalement, la mesure de résistance à quatre points sous pression est difficile car les contacts se rompent fréquemment lors de la montée en pression. Nous avons résolu ce problème en évitant certaines zones critiques comme par exemple les arêtes de la cellule où la pyrophyllite s'extrude fortement et en améliorant l'isolation électrique (Figure I.3.2.4.2).

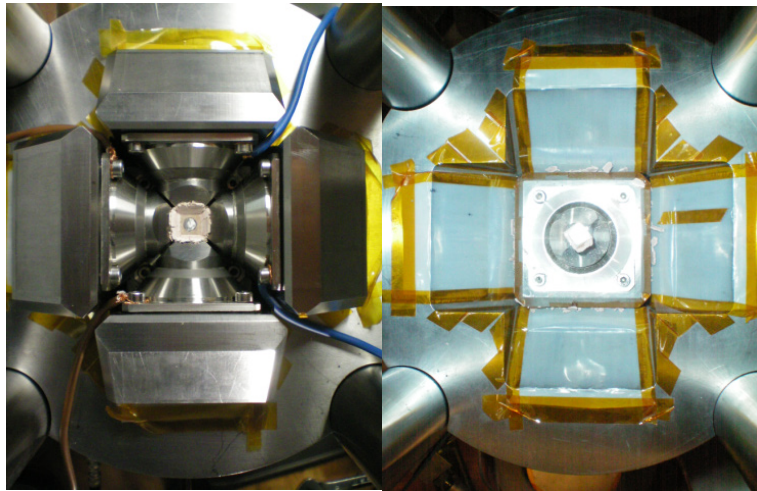


Figure I.3.2.4.2: Mesure de résistivité à quatre points dans un module PE-V7-DIA avec optimisation de l'isolation électrique par les isolants (ruban téflon en blanc et kapton en orange).

IV.3.2.5 Calibration de pression au bismuth et au tellure de cadmium

Pour calibrer la pression de la cellule à température ambiante, on se fonde sur la transition de phase I à II du bismuth (Bi) qui se situe à 2,5 GPa⁹⁸.

Cette transition apparaît sur les courbes de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre points (Figure I.3.2.5.1).

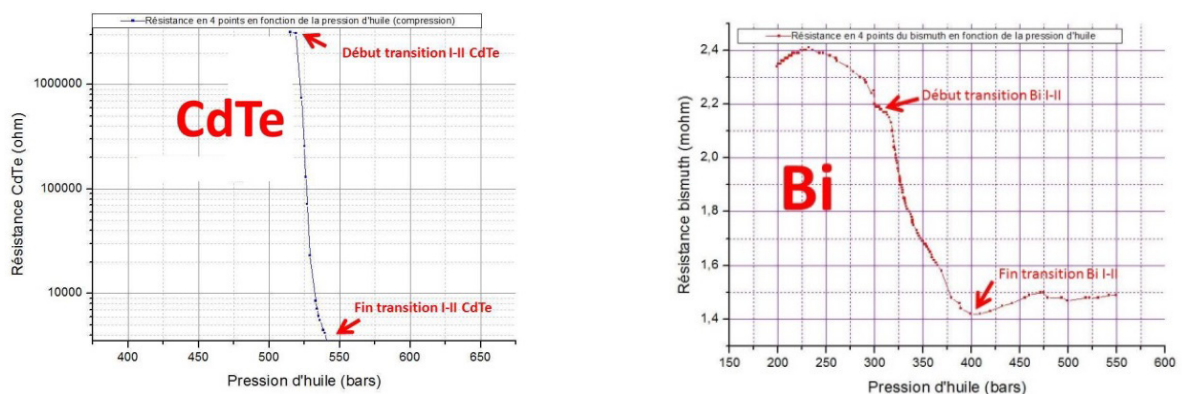


Figure I.3.2.5.1: Mesure de résistance à quatre points en fonction de la pression d'huile à température ambiante. A droite, la transition I-II du bismuth ($\varnothing 5 \times h4$ mm) se situe à 310 bars. A gauche, la transition I-II du CdTe ($\varnothing 5 \times h4$ mm) se situe à 520 bars.

Cette courbe nous permet d'observer cette transition de la phase I à II du bismuth par une chute de la résistance du matériau à partir d'une pression d'huile de 310 bars à température ambiante. Dans le cas de la transition de phase I à II du tellure de cadmium CdTe, la chute de résistance de plusieurs ordres de grandeur à partir d'une pression d'huile de 520 bars correspond à une pression réelle de 3,48 GPa⁹⁹ (Figure I.3.2.5.2).

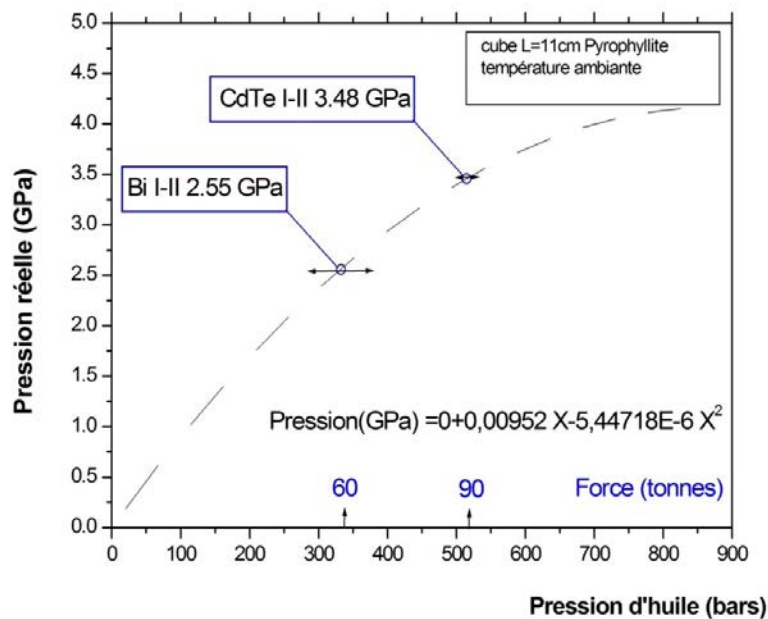


Figure I.3.2.5.2 : Courbe de calibration en pression du module PE-DIA à température ambiante, utilisant les deux calibrants compactés (ϕ 5 x h4 mm) Bi et CdTe dans un cube de pyrophyllite 11mm. La courbe en pointillés est un ajustement des points expérimentaux suivant un polynôme d'ordre 2. La barre d'erreur sur la pression d'huile est indiquée par une flèche à double sens.

Grâce à ces résultats préliminaires, un développement de ce module semble très prometteur pour les activités futures de synthèse de nouvelles phases sous haute pression. En plaçant astucieusement le thermocouple, une calibration de la pression à haute température pourra être réalisée permettant ainsi des synthèses HP-HT avec un volume d'échantillon conséquent de $\sim 100 \text{ mm}^3$. Cependant, la pression maximale de ce module est limitée à 5 GPa, comparable à celle que peut délivrer un dispositif HP automatisé de type piston-cylindre, mais sous des conditions quasi-hydrostatiques idéales.

IV.4 Méthodes de caractérisation des propriétés structurales

IV.4.1 Diffraction des rayons X sur poudres et sur monocristaux

Nos échantillons en poudre ont été analysés sur le diffractomètre Panalytical X'pert dans la géométrie Bragg-Brentano conventionnelle θ - θ , équipé avec un tube Cu $K_{\alpha} = 1,54056$ Å, qui permet de mesurer des réflexions de haut ordre et ainsi de sonder la structure du cristal sur les distances plus courtes. Pour les échantillons monocristallins, le diffractomètre 4 cercles Agilent (50 kV, 50 mA) a été utilisé avec une source Mo $K_{\alpha} = 0,71073$ Å (Figure I.4.1).



Figure I.4.1: A gauche, montage d'un cristal de VS_2 de dimension $0,11 \times 0,05 \times 0,045 \text{ mm}^3$ fixé sur une boucle pour collectionner les données de diffraction sur monocristal. A droite, diffractomètre des rayons X pour monocristal 4 cercles Agilent installé à la Plateforme diffraction-IMPIC.

L'échantillon de poudre est réparti uniformément sur une pastille monocristalline de silicium orientée $(100) \pm 0,5^\circ$ pour minimiser la contribution du porte-échantillon dans le diffractogramme. Les phases sont identifiées grâce aux bases de données des structures cristallines inorganiques (<http://icsd.fiz-karlsruhe.de> et l'International Centre Diffraction Database <http://www.icdd.com>).

Les échantillons monocristallins sont collés avec du vernis sur des supports. La collection des données se fait sur le diffractomètre Xcalibur-S équipé d'un détecteur CCD Sapphire3 et d'une source Mo K_{α} ($\lambda = 0,71073$ Å, monochromateur en graphite) à 293K. L'analyse des données de diffraction (réduction, affinement de maille, détermination de groupe d'espace, mise à l'échelle et correction d'absorption empirique ou analytique) se fait sur le logiciel CrysAlisPro¹⁰⁰.

Les structures des composés d'intercalation du VS_2 ont été résolues sur SIR2004¹⁰¹ et affinées sur Crystals¹⁰² en collaboration avec Alain Soyer.

IV.4.2 Microscopie électronique à balayage et EDX

Les échantillons ont préalablement été métallisés au carbone (~ 10-20 nm).

Pour ce travail, le microscope Electronique à Balayage Zeiss Ultra55 (source électronique type FEG-Schottky à canon à émission de champ) a été utilisé car il permet aussi l'analyse chimique (± 10 % atomiques) par Spectroscopie d'Energie Dispersive (EDS) QUANTAX. La teneur en soufre des échantillons complique les réglages du MEB et a contraint à

- (i) combiner différents détecteurs de type Everhart Thornley pour la détection des électrons secondaires (SE2) et
- (ii) varier les distances de travail WD (soit à 7,5 mm pour des analyses X (EDS) sur Bruker AXS ou soit entre $2 < WD < 7,5$ mm pour de l'imagerie).

Les analyses quantitatives ont été réalisées avec des témoins réels après avoir mesuré le courant de sonde sur le matériau de référence (Cu) et respecté le protocole suivant :

- tension d'accélération identique (15 kV)
- même géométrie : échantillon plan, poli, surface horizontale, distance de travail identique WD égale à 7,5 mm
- même constante de temps, même gamme d'énergie.

IV.4.3 Microscopie électronique à transmission

Pour détecter les pics de Bragg satellites qui sont caractéristiques de la transition CDW et pour sonder localement la structure/ composition chimique d'une cristallite nanométrique, nous avons choisi le TEM, en complément de la diffraction des Rayons X.

Nous avons utilisé un HRTEM JEOL 2100F à canon à émission de champ fonctionnant à 200 KeV de résolution $\sim 0,1$ Å permettant de résoudre les colonnes atomiques dans une petite cristallite. Cependant, l'épaisseur des échantillons est un facteur limitant cette technique et ne doit pas dépasser ~ 1000 Å.

IV.5 Mesures de propriétés physiques : Magnétisation et transport

IV.5.1 Magnétisation

Les mesures d'aimantation en fonction de la température dans la gamme de 2-300 K ont été réalisées sur les magnétomètres (5S et le Système de Mesure de Propriété Magnétique XL-7, MPMS Quantum Design). Les deux appareils sont équipés avec les aimants supraconducteurs en NbTi qui permettent des mesures avec les champs variables jusqu'à 5,5 et 7 T, respectivement. La sensibilité très basse $\times 10^{-8}$ emu à 0 T était nécessaire dans notre cas où la quantité d'échantillon (~ 10 mg) est faible.

Pour les mesures précises, les échantillons de poudre sont introduits dans des gélules de gélatine qui produisent une faible contribution diamagnétique. Pour les échantillons monocristallins, une bande de téflon a été utilisée pour fixer et orienter les cristaux sur une paille en plastique (faiblement diamagnétique) parallèle au champ magnétique. Pour une analyse rigoureuse des données, la contribution du téflon a été retirée. Les mesures courantes ont été d'abord exécutées sous champ nul (ZFC: Zéro Field Cooling) et sous champ (FC Field Cooling) pendant le refroidissement.

Le principe de la mesure est fondé sur l'oscillation de l'échantillon à une fréquence de 40 Hz près d'une bobine de détection (le pick-up) ce qui provoque une variation du voltage dans le gradientomètre. Le logiciel Multivu est capable de calculer des variations d'aimantation de moins de 10^{-6} emu.

IV.5.2 Mesure de résistivité électrique à basse température

Pour les études de transport de 2 K à 400 K, sous un champ magnétique de 0 à 9 T, des échantillons de surface mesurant $0,4 \times 0,15 \text{ mm}^2$ qui correspond aux plans *ab* et d'épaisseur de 0,03 to 0,08 mm ont été sélectionnés (Figure I.5.2). Cette mesure standard en quatre points demande de réduire la résistance des contacts électriques afin de mesurer la faible résistance ohmique des sulfures de vanadium. Pour cela, j'ai testé plusieurs résines époxy d'argent (Fournisseur Dupond 6828, Chemtronics ITW CW2400, Daizo NB7100) en tenant compte de :

- (i) la réactivité chimique de l'argent avec le soufre composant du cristal au-delà de 115°C (température de fusion du soufre)
- (ii) l'oxydation des cristaux sulfurés par l'air de l'étuve

(iii) la décomposition thermique de ces phases métastables ne permet pas d'utiliser des températures élevées ($> 150^{\circ}\text{C}$) pour durcir ces résines.

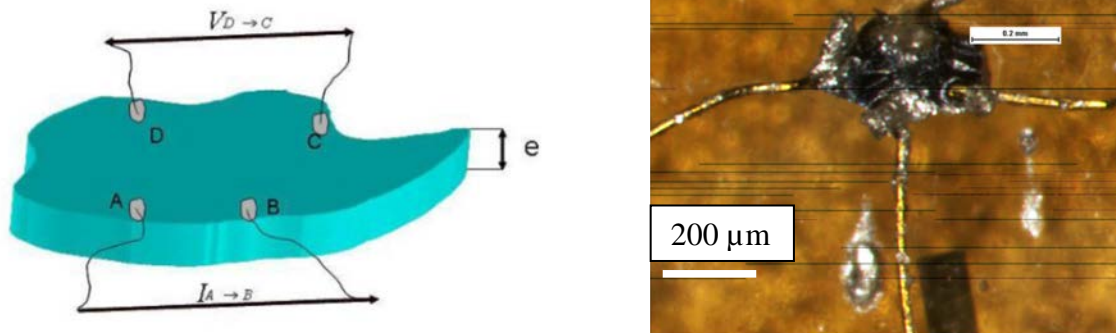


Figure I.5.2: Gauche, Illustration de la configuration van der Pauw d'un disque de géométrie arbitraire et d'épaisseur constante (e). Droite, Contacts de 4 fils d'or ($25\mu\text{m}$) sur un cristal de VS_2 et collés à la résine époxy d'argent sur un masque d'or déposé sur verre Schott D263T (monté sur un porte échantillon de Quantum Design). Des fils d'aluminium de $25\mu\text{m}$, doublement microsoudés depuis le puck jusqu'au masque d'or, assurent le contact électrique. Echelle blanche $0,2\text{ mm}$.

J'ai employé la configuration en barre ou de van der Pauw¹⁰³ suivant la géométrie des échantillons. La méthode van der Pauw consiste à mesurer les deux chutes de tension V_{AD} et V_{DC} à travers deux paires inéquivalentes de contacts AD et DC . La résistivité ρ de l'échantillon est proportionnelle à la valeur moyenne de résistance sous la condition que la taille du contact et de l'épaisseur de l'échantillon (e) soit petite par rapport à la dimension latérale de l'échantillon. Un facteur d'anisotropie f (de l'ordre de l'unité) prend en compte la déviation par rapport à une symétrie carrée des quatre contacts selon l'équation suivante :

$$\rho = \frac{\pi e}{\ln 2} \frac{R_{AD} + R_{DC}}{2} f\left(\frac{R_{AD}}{R_{DC}}\right)$$

Finalement, un courant typique de 1 mA a été utilisé pour les mesures de résistance AC ($\sim \text{m}\Omega$) d'échantillon représentatif d'une synthèse.

La chaleur spécifique C_p d'une trentaine de cristaux ($\sim 2\text{mg}$) disposés dans la graisse cryogénique Apiezon N a été mesurée suivant la méthode de relaxation $2\text{-}\tau$, en soustrayant la contribution de la graisse à basse température (addenda).

Chapitre III : Contrôle de la stœchiométrie et de la phase métallique dans 1T-VS₂

A ce jour, les propriétés de la phase métastable 1T-VS₂ sont relativement peu connues. En particulier, la question de la stabilité d'une onde de densité de charge et de la phase métallique reste sujette à controverse. Dans ce chapitre nous présentons les résultats d'une étude sur des monocristaux synthétisés sous haute pression qui permettent d'éclairer cette question.

V. CDW et état métallique dans VS₂ Méta-stabilité structurale

Comparé à des composés isoélectroniques et isostructuraux comme le 1T-TaS₂ qui a longtemps été étudié pour la compétition ou coexistence entre supraconductivité et CDW⁷², la littérature sur la phase 1T-VS₂ est limitée à cause de sa métastabilité²⁴. Par conséquent, plusieurs travaux sont limités à l'étude de la phase V_{1+x}S₂, stable à pression ambiante^{104,93}, contenant x atomes de V supplémentaires dans le site interstitiel dans le gap de van der Waals. La métastabilité de la phase stœchiométrique ($x = 0$)²⁴ est expliquée par des calculs *ab initio* effectués dans le cadre de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), appliqués aux dichalcogénures de métal de transition (TMD)^{105,106,107}. Il se trouve que le cas du V est particulier en considérant l'évolution des énergies des orbitales atomiques $3p$ et $3d$ des métaux de transition en fonction de Z . A partir du Sc ($Z = 21$), l'énergie du niveau $3d$ diminue au lieu d'augmenter selon la loi quadratique $\sim Z^2$ prévue par le modèle hydrogénoïde qui néglige les corrélations électroniques (Figure II). Dans le cas du V, l'écart d'énergie entre les orbitales $3p$ - $3d$ est maximale (200 eV) et l'oxydation complète du V (V⁴⁺) en occupant l'orbitale $3p$ du soufre devient alors énergétiquement défavorable. Cette circonstance est intéressante à étudier dans le cas présent des TMD car l'éclatement des états $3d$ en fonction de la symétrie du champ cristallin dépend des différentes structures en compétition. Des calculs *ab initio*¹⁰⁵ montrent que, au fur et à mesure que le remplissage des états $3d$ augmente, les structures 3D de type pyrite (FeS₂) sont favorisées. Dans ces structures, la formation de paires (S₂)²⁻ permet la réduction du métal, M⁴⁺ → M²⁺ (voir Ecole MICO, Laurent Cario, IMN, 2014). Compte-tenu de notre objectif de stabiliser les phases 2D MX₂, où l'état d'oxydation nominal du métal est M⁴⁺, dans ce travail nous avons utilisé l'effet bien connu des hautes pressions pour stabiliser ces états d'oxydation élevés^{108,109}.

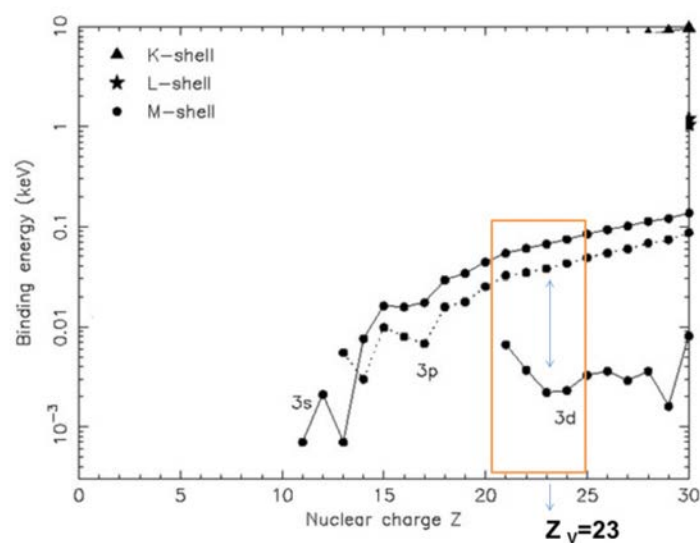


Figure II: Niveaux d'énergie des orbitales 3s, 3p et 3d pour un atome neutre (d'après Kaastra *et al*¹¹⁰).

La validité de cette stratégie a été confirmée par un travail de thèse précédent^{111,79} qui a permis de préparer des poudres de $1T-V_{1+x}S_2$ de haute pureté avec un taux faible de V interstitiel, $x=0.05$, sous une pression de 5 GPa. De plus, les techniques hautes pressions permettent une synthèse propre, sans solvants, et un bon contrôle de la composition chimique. Les objectifs du travail qui fait l'objet de ce chapitre sont la préparation de monocristaux pour permettre l'étude des propriétés de transport intrinsèques et l'effet de la pression de synthèse sur la stabilité de la phase.

Les résultats principaux concernant le composé $1T-V_{1+x}S_2$ ont été publiés dans l'article ci-dessous « High-pressure control of vanadium self-intercalation and enhanced metallic properties in $1T-V_{1+x}S_2$ », par Hicham Moutaabbid, Yann Le Godec, Dario Taverna, Benoit Baptiste, Yannick Klein, Geneviève Loupiaz, and Andrea Gauzzi, *J. Inorg. Chem.* 2016, **55**, 6481–6486.

V.2 High-pressure control of vanadium self-intercalation and enhanced metallic properties in $1T-V_{1+x}S_2$ single-crystals

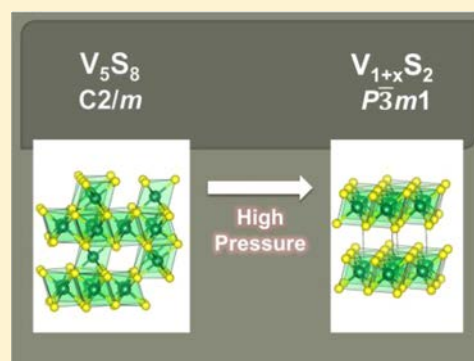
High-Pressure Control of Vanadium Self-Intercalation and Enhanced Metallic Properties in $1T\text{-V}_{1+x}\text{S}_2$ Single Crystals

Hicham Moutaabbid,* Yann Le Godec, Dario Taverna, Benoît Baptiste, Yannick Klein, Geneviève Loupiau, and Andrea Gauzzi*

Sorbonne Universités - UPMC, CNRS, IRD, MNHN, IMPMC, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

S Supporting Information

ABSTRACT: By means of high-pressure synthesis in the 4–6 GPa range, we report on the successful growth of high-quality $1T\text{-V}_{1+x}\text{S}_2$ single crystals with controlled concentration, $x = 0.09\text{--}0.17$, of self-intercalated V atoms in the van der Waals gap. A systematic X-ray diffraction and energy-dispersive X-ray spectroscopy study unveils a linear decrease of x with the synthesis pressure, $dx/dP = -0.042\text{ GPa}^{-1}$, suggesting that the stoichiometric ($x = 0$) phase is stable above 8 GPa. Transmission electron microscopy and electrical resistivity measurements show that, for all x values studied, the system is metallic up to 400 K, with no charge-density-wave order, contrary to the $x = 0$ composition. This finding clarifies the controversial electronic phase diagram of the $1T\text{-V}_{1+x}\text{S}_2$ system and unveils a connection between the charge-density-wave phase observed at $x = 0$ and the itinerant antiferromagnetic phase stable for $x > 0.25$.



I. INTRODUCTION

Electronic doping through chemical intercalation of atoms or molecules in the van der Waals gap of layered dichalcogenides MX_2 ($M = \text{transition metal}$; $X = \text{S or Se}$) is known to be an important control parameter of the electronic and transport properties of these compounds. Most notable is the possibility of altering the stability of the charge density wave (CDW) and superconducting states.^{1,2} The microscopic origin of the interplay between these states remains controversial, and the possibility of excitonic superconductivity, as originally proposed by Little and Ginzburg,^{3,4} has been evoked in the case of Cu_xTiSe_2 .⁵ More recently, interest in the field has been renewed after the discovery of superconductivity up to 100 K in the layered system FeSe ⁶ and related compounds. In addition, the development of novel techniques enabling tuning of the physical properties of 2D materials, such as exfoliation or electronic doping by the electric field or ionic solutions,^{7,8} has opened a new perspective for the applications of layered dichalcogenides in the electronics sector.

Among the various layered dichalcogenides hitherto reported, $1T\text{-V}_{1+x}\text{S}_2$ has attracted a great deal of interest for its 2D metallic properties, a prerequisite for numerous applications ranging from supercapacitors to moisture detectors.^{9,10} The stoichiometric ($x = 0$) phase of this compound remains little studied because of its thermodynamic metastability, as explained by ab initio calculations.¹¹ This phase has been hitherto achieved only by Li deintercalation of LiVS_2 ,^{12,13} while a significant amount x of V atoms in the interstitial site between adjacent layers is systematically found in samples prepared at ambient pressure from the V and S elements.^{15,17} The stable phase is $x = 0.25$ (or V_5S_8),¹⁶ where the ordering of the interstitial V atoms drives a monoclinic $C2/$

m distortion of the pristine trigonal $P\bar{3}m1$ layered structure, known as the $1T$ structure. Previous works^{14,18} have shown that high-pressure synthesis tends to reduce x down to $x = 0.05$.¹⁹ Interestingly, these $x = 0.05$ samples display very different properties as compared to the $x = 0$ deintercalated samples, namely a marked semimetallic behavior and no trace of CDW.

In order to elucidate the role of x on the ground state of $1T\text{-V}_{1+x}\text{S}_2$, in the present work we carried out a systematic study of the structural and transport properties of single crystals, with x in the 0.09–0.17 range, grown under high pressure using V_5S_8 single crystals as precursors. We show that this synthesis route enables one to vary x as a function of the pressure. The present results elucidate the controversial T – x phase diagram of this system and unveil a connection between the CDW phase observed at $x = 0$ and itinerant antiferromagnetism stable for $x > 0.25$.

II. SINGLE-CRYSTAL HIGH-PRESSURE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

We initially attempted to grow V_{1+x}S_2 single crystals from the elements following the same high-pressure synthesis route as that described in ref 19, which proved to be successful for the synthesis of $x = 0.05$ high-purity powders. Our attempts were not successful in the 600–900 °C and 4–5 GPa ranges, which suggests that kinetic reasons hinder single-crystal formation from the elements in this P – T region. Although we should not exclude that this route might be successful in a wider P – T

Received: March 4, 2016

Published: June 14, 2016

range, we followed the alternative route of sulfurizing V_5S_8 ($V_{1.25}S_2$, $x = 0.25$) single crystals under high pressure. The latter crystals are easily grown using a standard solid-state synthesis method, as described below. This two-step route is suggested by the observation that the $x = 0$ $1T$ phase is obtained by removing all $x = 0.25$ V atoms in the interstitial site between adjacent VS_2 layers in the $C2/m$ structure of V_5S_8 , which does not require any major structural change, as seen in Figure 1.

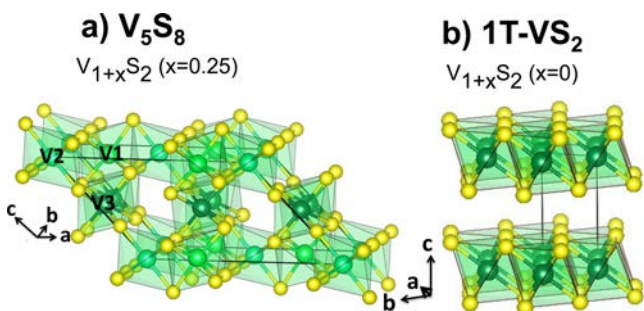


Figure 1. Monoclinic $C2/m$ (a) and trigonal $P\bar{3}m1$ (b) structures of V_5S_8 and VS_2 ($x = 0$). The S and V atoms are in yellow and green, respectively; black solid lines indicate the unit cell.

II.A. Solid-State Synthesis of the $V_{1.25}S_2$ Single-Crystal Precursor.

Metallic vanadium powder (Cerac, 99.7%, 325 mesh) and high-purity sulfur (Alfa Aesar, 99.9995%) were thoroughly mixed in a 1:2.1 (V/S) ratio and then heated first at 115 °C for 5 h, then at 446 °C for 10 h, and finally at 750 °C for 3 weeks.

II.B. High-Pressure Synthesis of $V_{1+x}S_2$ Single Crystals.

The as-grown V_5S_8 single crystals were used as precursors for high-pressure synthesis in a Paris-Edinburgh press in the 4–6 GPa range. A detailed description of the press and experimental procedure is given elsewhere.²⁰ In summary, a 3-mm-diameter BN capsule was filled with a 1:2.05 mixture of V_5S_8 single crystals and sulfur powder. This composition corresponds to full sulfurization of V_5S_8 , which corresponds to the target $x = 0$ composition. A first series of syntheses were performed at 5 GPa by varying the temperature in the 600–1700 °C range. Further syntheses were performed at 4 and 6 GPa at an optimized temperature of 1700 °C for single-crystal synthesis. For all syntheses, the capsule was kept at constant pressure and constant temperature for 2 h and then quenched to room temperature before the slow release of pressure at a rate of 1 GPa/h.

II.C. Structural Study. The crystal structure of the as-grown V_5S_8 and $V_{1+x}S_2$ single crystals was measured either in an Oxford Diffraction Xcalibur-S diffractometer (for $x = 0.13$) or in a Bruker AXS Kappa APEX II diffractometer (for $x = 0.09$ and 0.17). Both systems were equipped with a Mo $K\alpha$ radiation source ($\lambda = 0.71073$ Å), a graphite monochromator, and a charge-coupled detector. Correction for Lorentz and polarization effects, data reduction, cell refinement, space group determination, scaling, and empirical or analytical absorption corrections²¹ were performed using the *CrysAlisPro* software.²² Using the *Olex2* package,²³ the structures were solved using either the charge-flipping method, implemented in the *Superflip* program,²⁴ or direct methods, implemented in the *SHELXS-2013* package.²⁵ The final refinements were carried out using *SHELXL-2013* by full-matrix least-squares minimization and difference Fourier methods.

To investigate the possible presence of structural modulations, such as the CDW, the as-grown crystals were studied by means of transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL 2100F microscope operated at 200 keV energy. The samples were prepared by grinding the single crystals; the grains were then dissolved in ethanol using ultrasonic cleaning and deposited onto a TEM grid. The measurements were carried out at room temperature, on individual crystallites with ~ 1 μm lateral size. No alteration of the samples induced by the electron beam was detected.

II.D. Transport Properties. Temperature-dependent alternating-current electrical resistivity, $\rho(T)$, measurements were carried out in the 2–400 K range on five $V_{1.13}S_2$ single crystals using a commercial Physical Property Measurement System by Quantum Design. Electrical contacts in the van der Pauw configuration were made of 25 μm diameter Gold wire and silver epoxy cured at 120 °C for 6 h. Other compositions of $V_{1.09}S_2$ and $V_{1.17}S_2$ could not be measured because of the difficulty in achieving low-resistance ohmic contacts.

III. RESULTS AND DISCUSSION

III.A. Structural Properties. III.A.1. $V_{1.25}S_2$ Single Crystals.

The synthesis route described in the previous section reproducibly yielded submillimeter-sized V_5S_8 ($V_{1.25}S_2$, $x = 0.25$) single crystals, as shown in Figure 2, inset. The

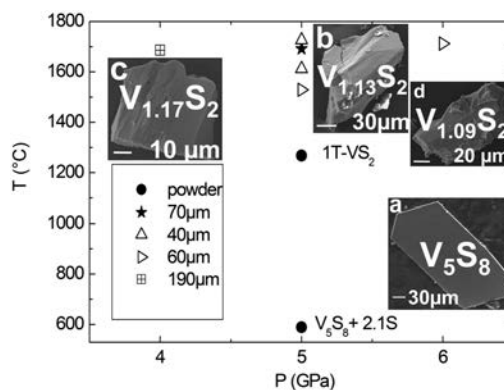


Figure 2. Pressure and temperature conditions for the synthesis of $1T-V_{1+x}S_2$ crystals. Inset: Scanning electron microscopy (SEM) images of representative single crystals: $V_{1.25}S_2$ (or V_5S_8) (a), $V_{1.13}S_2$ (b), $V_{1.17}S_2$ (c), $V_{1.09}S_2$ (d). The V_5S_8 platelike crystal is oriented perpendicular to the b axis, and the angle between edges corresponds to a β angle of 134° of the monoclinic unit cell.

composition was confirmed to be 5:8 within experimental error by means of energy-dispersive X-ray (EDX) spectroscopy using FeS_2 and metallic vanadium single crystals as standards. A structural refinement of the room temperature structure by means of X-ray diffraction (XRD) confirms the monoclinic $C2/m$ structure previously reported by de Vries et al.,²⁶ Kawada et al.,²⁷ and Bensch et al.¹⁶ with $a = 11.3766(10)$ Å, $b = 6.6488(2)$ Å, $c = 7.9146(7)$ Å, and $\beta = 134.461(16)^\circ$. The reliability factors are $R1 = 0.0310$ [$I > 2\sigma(I)$] and $wR2 = 0.0742$. The full results of the refinement are reported in the Supporting Information.

III.A.2. $V_{1+x}S_2$ Single Crystals. Figure 2 summarizes the results of the synthesis for various P – T conditions. At 5 GPa and below 1400 °C, only single-phase $1T-VS_2$ powders were obtained, as indicated by powder XRD analysis. At 600 °C, V_5S_8 and sulfur do not react. On the other hand, 40–100 μm

single crystals mixed with the powder matrix were formed at higher temperatures. We therefore explored the effect of pressure at the optimized temperature $T = 1700$ °C, and similar single crystals were obtained at 4 and 6 GPa as well. The largest crystals of 120–230 μm size were obtained at 4 GPa.

Individual single crystals were easily separated from the powder matrix. Four representative crystals of each batch were selected for an EDX study. For each crystal, the V/S ratio was determined by taking an EDX spectrum on 10 spots, which yielded average values of $x = 0.12(3)$, $0.15(4)$, and $0.20(1)$ for the 6, 5, and 4 GPa batches, respectively (Table 1). Note that

Table 1. EDX Data for Five Representative V_{1+x}S_2 Single Crystals with $x = 0.12(3)$, $0.15(4)$, and $0.20(1)$ Grown at 6, 5, and 4 GPa, Respectively, and Observed by Means of SEM

| crystal | 4 GPa | | 5 GPa | | 6 GPa | |
|-----------------------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
| | x | σ | x | σ | x | σ |
| 1 | 0.19 | 0.01 | 0.14 | 0.02 | 0.16 | 0.02 |
| 2 | 0.20 | 0.01 | 0.19 | 0.02 | 0.11 | 0.02 |
| 3 | 0.21 | 0.02 | 0.09 | 0.01 | 0.09 | 0.02 |
| 4 | 0.19 | 0.01 | 0.16 | 0.03 | 0.13 | 0.03 |
| mean | 0.20 | | 0.15 | | 0.12 | |
| standard deviation σ | 0.01 | | 0.04 | | 0.03 | |

the homogeneity of the V/S composition in each sample is within the resolution of the EDX technique ($\sim 1\%$); on the other hand, the homogeneity from sample to sample is somehow larger within 4% or better.

Figure 3 summarizes the results of EDX analysis. Note a linear reduction of x with increasing synthesis pressure, with a

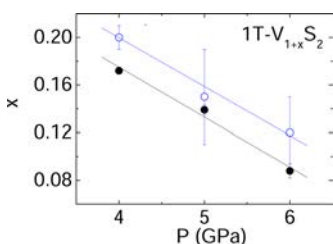


Figure 3. Dependence of the concentration x of interstitial V atoms on the synthesis pressure P for V_{1+x}S_2 single crystals obtained from single-crystal XRD refinement (solid circles) and EDX analysis (open circles). Solid lines are linear fits of the data.

suppression rate $dx/dP \sim -0.042/\text{GPa}$. This result is confirmed by the XRD structural refinements on selected single crystals from the same batches. All structural parameters of the trigonal space group $P\bar{3}m1$ were refined, including the occupancy factor, x , of the interstitial V2 site. We obtained $x = 0.09(5)$, $0.139(4)$, and $0.172(3)$ for the 6, 5, and 4 GPa crystals, respectively. As seen in Figure 3, these x values nicely confirm the linear x – P dependence obtained from EDX analysis, considering that the accuracy of both XRD and EDX analyses is estimated to be $\Delta x = \pm 0.02$. When this dependence is extrapolated to higher pressure, it is predicted that stoichiometric ($x = 0$) single crystals are stabilized at 8.5 ± 0.2 GPa.

Tables 2–4 summarize the results of the structural refinement for three single crystals selected from the 4, 5, and 6 GPa batches and analyzed by EDX spectroscopy. The full results of the refinements are given in the Supporting Information.

Table 2. Selected Structural Data Refined in the Trigonal $P\bar{3}m1$ Space Group and Refinement Parameters for Three V_{1+x}S_2 Single Crystals with $x = 0.09(5)$, $0.139(4)$, and $0.172(3)$ Grown at 6, 5, and 4 GPa, Respectively

| | | | |
|---|--|--|--|
| composition, x | 0.087(5) | 0.139(4) | 0.172(3) |
| fw | 120.15 | 122.11 | 123.72 |
| $a = b$ [Å] | 3.2470(3) | 3.2656(3) | 3.2703(5) |
| c [Å] | 5.6949(7) | 5.6894(5) | 5.7332(14) |
| $\alpha = \beta$ [deg] | 90 | 90 | 90 |
| γ [deg] | 120 | 120 | 120 |
| volume [Å ³] | 51.997(12) | 52.542(11) | 53.10(2) |
| Z | 1 | 1 | 1 |
| z coordinate of S | 0.2469(3) | 0.25272(16) | 0.2523.9(9) |
| ρ_{calc} [g/cm ³] | 3.837 | 3.859 | 3.869 |
| μ [mm ⁻¹] | 6.700 | 6.792 | 6.851 |
| $F(000)$ | 57.0 | 58.0 | 59.0 |
| cryst size [mm ³] | $0.05 \times 0.04 \times 0.03$ | $0.11 \times 0.05 \times 0.045$ | $0.06 \times 0.06 \times 0.05$ |
| 2θ range for data collection [deg] | 7.156–59.024 | 7.162–54.432 | 7.108–70.2 |
| index ranges | $-3 \leq h \leq 3$ $-4 \leq k \leq 4$ $-7 \leq l \leq 7$ | $-4 \leq h \leq 4$ $-4 \leq k \leq 4$ $-7 \leq l \leq 7$ | $-5 \leq h \leq 5$ $-5 \leq k \leq 5$ $-8 \leq l \leq 9$ |
| reflins collected | 938 | 561 | 1848 |
| indep reflins | 76 [$R_{\text{int}} = 0.0364$; $R_{\sigma} = 0.0168$] | 67 [$R_{\text{int}} = 0.0309$; $R_{\sigma} = 0.0199$] | 112 [$R_{\text{int}} = 0.0161$; $R_{\sigma} = 0.0090$] |
| data/restraints/param | 76/0/9 | 67/0/10 | 112/0/9 |
| GOF on F^2 | 1.070 | 1.107 | 1.166 |
| final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$] | $R1 = 0.0291$, $wR2 = 0.0697$ | $R1 = 0.0257$, $wR2 = 0.0514$ | $R1 = 0.0155$, $wR2 = 0.0342$ |
| final R indexes [all data] | $R1 = 0.0327$, $wR2 = 0.0709$ | $R1 = 0.0212$, $wR2 = 0.0470$ | $R1 = 0.0181$, $wR2 = 0.0349$ |
| largest diff peak/hole [$e/\text{Å}^3$] | 0.96/–0.44 | 0.47/–0.53 | 0.48/–0.43 |

Table 3. Refined Anisotropic Thermal Parameters U_{ij} for the Same V_{1+x}S_2 Single Crystals of Table 2^a

| | | composition, x | | |
|-------------------|----|------------------|----------|-----------|
| | | 0.087(5) | 0.139(4) | 0.172(3) |
| U_{eq} | V1 | 9(6) | 21.7(4) | 21.66(18) |
| | V2 | 22.8(7) | 16(2) | 8.5(8) |
| | S1 | 12.7(76) | 12.9(4) | 11.38(14) |
| $U_{11} = U_{22}$ | V1 | 7(7) | 16(3) | 27.1(2) |
| | S1 | 9.5(7) | 11.5(4) | 9.03(17) |
| | V2 | 25.8(8) | 27.8(3) | 8.6(10) |
| U_{33} | V1 | 12(9) | 11.1(6) | 10.8(3) |
| | S1 | 19.1(10) | 15.7(6) | 16.1(3) |
| | V2 | 16.9(9) | 16(4) | 8.3(13) |
| U_{12} | V1 | 3(3) | 13.5(3) | 13.53(12) |
| | S1 | 4.8(4) | 5.7(2) | 4.52(8) |
| | V2 | 12.9(4) | 8.0(13) | 4.3(5) |

^aThe equivalent isotropic parameter U_{eq} (Å²) is defined as one-third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor. Note the small values of the thermal parameters, which indicates a good degree of crystallinity.

From the data of Table 4, where the bond valence sum (BVS) results are reported, one notes that the valence of the interstitial V atom (site V2 in the van der Waals gap) remains constant, 4.2–4.3, within the x range studied. On the other hand, the valence in the VS_2 layer site (V1) decreases with x from 4.5 to 4.0. This trend is consistent with the fact that a smaller valence of the V ion in the V1 site is compensated for

Table 4. Bond Lengths and BVS²⁸ Obtained from the Structural Refinements of Tables 2 and 3

| | composition, x | | |
|-----------|------------------|-----------|-----------|
| | 0.088(6) | 0.139(4) | 0.172(3) |
| V1–S1 [Å] | 2.3434(9) | 2.3711(6) | 2.3788(5) |
| V1–V2 [Å] | 2.8474(4) | 2.8447(3) | 2.8666(7) |
| V2–S1 [Å] | 2.3647(9) | 2.3524(6) | 2.3622(5) |
| BVS (V1) | 4.5 | 4.1 | 4.0 |
| BVS (V2) | 4.2 | 4.3 | 4.2 |

by a larger concentration of V atoms in the V2 site, so the number of electrons transferred to the S atoms is roughly constant (e.g., 4.7–4.9) within the precision of the BVS method. This picture is consistent with the fact that high pressure tends to stabilize higher valence states of metal ions, thus providing a further explanation of the instability of the stoichiometric phase of VS₂ at ambient pressure.

In Figure 4, the x dependence of the cell parameters obtained in the present work is compared with those previously reported.

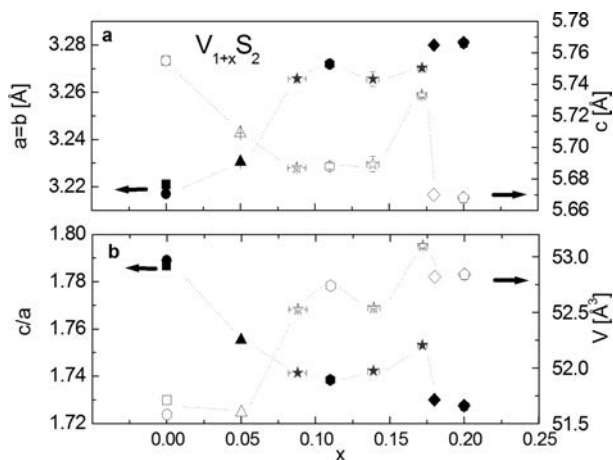


Figure 4. Dependence of the lattice parameters of 1T- $V_{1+x}S_2$ single crystals on the concentration, x , of interstitial V atoms. Previously published data are also shown for comparison. In the a (b) panel, open and full symbols denote the a and c parameters (volume cell and c/a ratio). Stars indicate the present data. References to previous work are as follows: squares, ref 2; circles, ref 12; triangles, ref 19; hexagons, ref 17; tilted squares, ref 15; pentagons, ref 26. If not shown, error bars are smaller than the symbol size. Dotted lines are a guide to the eyes.

Note that there is a good agreement within $\sim 1\%$ between the present single-crystal data and those obtained on powder samples synthesized either under high pressure^{19,17} or on Li-deintercalated single crystals.^{2,12,13}

Consistent with previous studies on isostructural selenides, such as $Ti_{1+x}Se_2$ ²⁹ or $V_{1+x}Se_2$,^{2,30} as well as other layered sulfides, such as Na_xNbS_2 ,³¹ the a axis is found to increase with x , while the c axis exhibits opposite behavior. The present results, extended to the $x = 0.09$ – 0.17 range, offer the opportunity of elucidating the T – x phase diagram of the 1T- $V_{1+x}S_2$ system and especially the controversial stability of the CDW. Evidence of a quasi-commensurate CDW below 305 K was previously reported on Li-deintercalated $LiVS_2$ powder¹² and single crystals¹³ with nominal $x = 0$ composition. A weak phonon instability in agreement with the observed CDW is indeed predicted by ab initio calculations.¹⁹ On the other hand, no evidence of CDW was found either in single-phase $x = 0.05$

powders synthesized under high pressure¹⁹ or in VS₂ nanosheets prepared by means of exfoliation of a VS₂·NH₃ precursor.⁹ The question then arises as to the role of the interstitial V atoms on the CDW stability. Within a rigid-band picture, one expects that the occupancy of the interstitial V site would increase the Fermi energy. Because of the semimetallic property of the calculated band structure, this would also increase the density of states. This simple picture does indeed account for the disappearance of the CDW induced by vanadium intercalation reported in the isostructural system $V_{1+x}Se_2$ at $x = 0.03$.³²

In order to elucidate this point in the case of $V_{1+x}S_2$, by means of both XRD and TEM, we checked for the presence of structural modulations in several $V_{1+x}S_2$ single crystals selected from the 4, 5, and 6 GPa batches. The XRD study was carried out on two crystals per batch, while the TEM study was limited to one crystal for each 4 or 5 GPa batch, corresponding to $x = 0.09(5)$ and $0.139(4)$. Similar to the case of $x = 0.05$ powders,¹⁹ we found no evidence of modulation at room temperature in any of these crystals, as seen in Figure 5. Taking into account

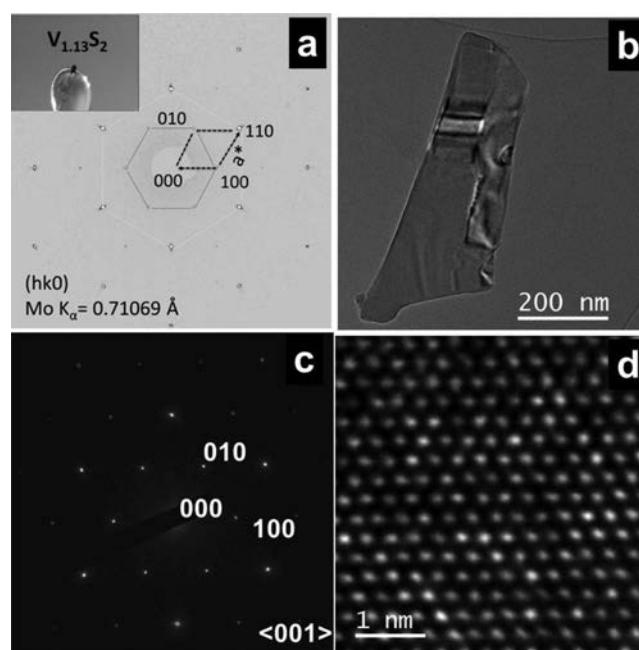


Figure 5. (a) XRD pattern taken on a $V_{1.13}S_2$ single crystal at 293 K. Note the absence of satellite peaks expected in the case of CDW. The inset shows a picture of the single crystal. (b) Room temperature TEM image of a $V_{1.13}S_2$ crystallite obtained by grinding the single crystal shown in panel a. (c and d) Electron diffraction pattern and high-resolution TEM image taken along the [001] direction on the crystallite shown in part b.

the previous results on the $x = 0$ and 0.05 samples, the present results suggest that the stability region of the CDW phase in $V_{1+x}S_2$ is very narrow around $x = 0$ and that a small amount of interstitial V atoms is sufficient to stabilize the homogeneous, non-CDW, phase. One may argue that the CDW phase is stabilized at low temperature. This possibility is excluded by a previous TEM study on $x = 0.05$ powders, giving no evidence of any structural modulation down to 94 K.¹⁹ This result indicates that the CDW phase is already completely suppressed for $x > 0.05$.

III.B. Electrical Properties of $V_{1+x}S_2$ Single Crystals. The above conclusion is confirmed by electrical resistivity, $\rho(T)$,

measurements on a representative $V_{1.13}S_2$ single crystal. These measurements are very sensitive to a CDW transition, which manifests itself as a marked anomaly in the $\rho(T)$ curve of $1T-V_{1+x}S_2$ single crystals¹³ for $x = 0$ as well as of other CDW transition-metal dichalcogenides, such as $1T-TaS_2$ ³³ and $2H-TaS_2$ ³⁴. On the contrary, the $\rho(T)$ curve of the present $x = 0.13$ single crystal (see Figure 6) shows a smooth semimetallic

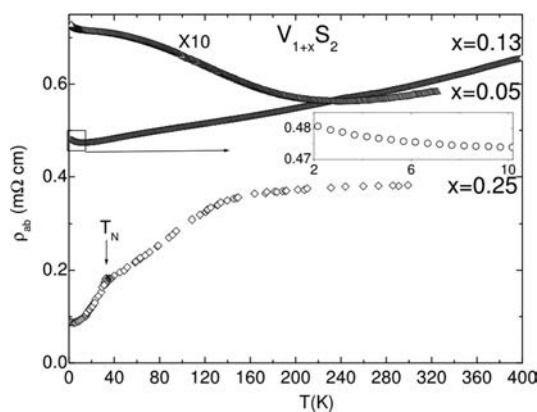


Figure 6. Open circles: resistivity curve, $\rho(T)$, of a representative $V_{1.13}S_2$ single crystal. For comparison, previously reported data on a $V_{1.05}S_2$ polycrystal¹⁹ (triangles) and on a $V_{1.25}S_2$ single crystal³⁵ (tilted squares) with the Néel temperature ($T_N = 32$ K) are also shown. Inset: Close-up of the $V_{1.13}S_2$ data showing a residual indication of weak localization.

behavior in the whole 2–400 K range measured with $\rho(300$ K) = 0.6 m Ω cm, a modest positive resistivity coefficient, $d\rho/dT$, and a large residual resistivity, $\rho(2$ K) = 0.48 m Ω cm, but no anomaly. Because of the difficulty in realizing low-resistance contacts on the present small crystals, this measurement was not successful on crystals with different x values. In spite of this, the present $\rho(T)$ data for $x = 0.13$ are sufficient to unveil a well-defined trend of $\rho(T)$ as a function of x by comparing the present data with those previously reported on $x = 0.05$ polycrystals¹⁹ and on $x = 0.25$ ³⁵ single crystals (see Figure 6). Even taking into account possible extrinsic effects in the polycrystalline data, the comparison clearly shows progressive enhancement of the metallic properties with increasing x . This indicates that the interstitial V atoms introduce extra carriers in the VS_2 layers. This scenario is supported by the fact that an upturn of the resistivity at low temperatures,¹⁵ characteristic of weak localization and visible in the $V_{1+x}S_2$ polycrystal¹⁹ for $x = 0.05$, is almost completely suppressed for $x = 0.13$.

IV. DISCUSSION AND CONCLUSIONS

In conclusion, we have successfully grown $1T-V_{1+x}S_2$ single crystals with $x = 0.09$ – 0.17 by sulfurizing V_5S_8 single crystals under high pressure. We have found a linear decrease of the concentration, x , of interstitial V atoms with increasing synthesis pressure, P , consistent with the fact that pressure tends to stabilize higher valence states of metal ions. Our BVS analysis confirms that the valence of the V atom in the VS_2 layers increases with P (and thus with decreasing x). According to the above x – P dependence, it is predicted that the stoichiometric ($x = 0$) phase is stable above 8 GPa. A systematic study of the structural and transport properties of the as-grown crystals shows that the CDW phase is absent for $x = 0.09$ – 0.17 , and a pronounced metallic behavior with no indication of any CDW anomaly is found for $x = 0.13$ up to 400

K. This result clarifies the controversy regarding the limited stability of the CDW phase in the $1T-V_{1+x}S_2$ system. Specifically, by comparing the present results with previous reports for $x = 0.05$ ¹⁹ and $x > 0.2$,³⁵ one notes that the CDW transition is readily suppressed by intercalation for $x = 0.05$. With increasing x , the ordering of the V atoms in the interstitial site occurring at $x = 0.25$ drives a monoclinic $C2/m$ distortion of the triangular lattice of the $1T$ structure. Concomitant to this distortion, antiferromagnetic (AFM) states are observed in V_5S_8 ($x = 0.25$) and V_3S_4 ($x = 0.5$), which suggests a link between the CDW and AFM order. This picture is supported by a similar observation reported on another layered sulfide with a triangular lattice, $AuCrS_2$.³⁶ Further studies may unveil whether this interplay is relevant to the occurrence of superconductivity in the metallic region of intercalated systems, such as Cu_xTiSe_2 , for $x > 0.04$.³⁷

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b00532.

Crystallographic data in CIF format of a $V_{1.17}S_2$ single crystal (CIF)

Crystallographic data in CIF format of a $V_{1.13}S_2$ single crystal (CIF)

Crystallographic data in CIF format of a $V_{1.08}S_2$ single crystal (CIF)

Crystallographic data in CIF format of a V_5S_8 single crystal (CIF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: moutaabbid@impmc.upmc.fr.

*E-mail: andrea.gauzzi@upmc.fr.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge Bernard Capelle and François Guyot for stimulating discussions and Imène Estève and Lise-Marie Chamoreau for their valuable assistance in the single crystal EDX and XRD analysis. They gratefully acknowledge financial support provided by the “Emergence Program” of the Pierre and Marie Curie University under contract EME1106.

■ REFERENCES

- (1) Wilson, J. A.; Di Salvo, F. J.; Mahajan, S. *Adv. Phys.* **2001**, *50*, 1171–1248.
- (2) Wieggers, G. A. *Physica B+C* **1980**, *99*, 151–165.
- (3) Little, W. A. *Phys. Rev.* **1964**, *134*, A1416–A1424.
- (4) Ginzburg, V. L. *Phys. Lett.* **1964**, *13*, 101–102.
- (5) Cercellier, H.; Monney, C.; Clerc, F.; Battaglia, C.; Despont, L.; Garnier, M. G.; Beck, H.; Aebi, P.; Patthey, L.; Berger, H.; Forró, L. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 146403.
- (6) Hsu, F.-C.; Luo, J.-Y.; Yeh, K.-W.; Chen, T.-K.; Huang, T.-W.; Wu, P. M.; Lee, Y.-C.; Huang, Y.-L.; Chu, Y.-Y.; Yan, D.-C.; Wu, M.-K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2008**, *105*, 14262–14264.
- (7) Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L.-J.; Loh, K. P.; Zhang, H. *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 263–275.
- (8) Huang, X.; Zeng, Z.; Zhang, H. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1934–1946.

- (9) Feng, J.; Sun, X.; Wu, C.; Peng, L.; Lin, C.; Hu, S.; Yang, J.; Xie, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17832–17838.
- (10) Feng, J.; Peng, L.; Wu, C.; Sun, X.; Hu, S.; Lin, C.; Dai, J.; Yang, J.; Xie, Y. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1969–1974.
- (11) Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Toulhoat, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9*, 11107.
- (12) Murphy, D. W.; Cros, C.; Di Salvo, F. J.; Waszczak, J. V. *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 3027–3031.
- (13) Mulazzi, M.; Chainani, A.; Katayama, N.; Eguchi, R.; Matsunami, M.; Ohashi, H.; Senba, Y.; Nohara, M.; Uchida, M.; Takagi, H.; Shin, S. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82*, 075130.
- (14) Katsuta, H.; McLellan, R. B.; Suzuki, K. *J. Phys. Chem. Solids* **1979**, *40*, 1089–1091.
- (15) Poddar, P.; Rastogi, A. K. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, *14*, 2677.
- (16) Bensch, W.; Koy, J. *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *206*, 221–223.
- (17) Nakano-Onoda, M.; Yamaoka, S.; Yukino, K.; Kato, K.; Kawada, I. *J. Less-Common Met.* **1976**, *44*, 341–344.
- (18) Yokoyama, M.; Yoshimura, M.; Wakihara, M.; Somiya, S.; Taniguchi, M. *J. Solid State Chem.* **1985**, *60*, 182–187.
- (19) Gauzzi, A.; Sellam, A.; Rousse, G.; Klein, Y.; Taverna, D.; Giura, P.; Calandra, M.; Loupias, G.; Gozzo, F.; Gilioli, E.; Bolzoni, F.; Allodi, G.; De Renzi, R.; Calestani, G. L.; Roy, P. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2014**, *89*, 235125.
- (20) Klotz, S.; Hamel, G.; Frelat, J. *High Pressure Res.* **2004**, *24*, 219–223.
- (21) Clark, R. C.; Reid, J. S. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1995**, *51*, 887–897.
- (22) *CrysAlisPro* CCD and *CrysAlisPro Red*; Oxford Diffraction: Oxford, U.K., 2009. *CrysAlisPro*; Agilent Technologies: Oxfordshire OX5 1QU, U.K., 2009.
- (23) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A. K.; Puschmann, H. *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- (24) Palatinus, L.; Chapuis, G. *J. Appl. Crystallogr.* **2007**, *40*, 786–790.
- (25) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (26) Devries; Jellinek; Devries, A. B.; Jellinek, F. *Rev. Chim. Minérale* **1974**, *11*, 624–636.
- (27) Kawada, I.; Nakano-Onoda, M.; Ishii, M.; Saeki, M.; Nakahira, M. *J. Solid State Chem.* **1975**, *15*, 246–252.
- (28) Brown, I. D. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6858–6919.
- (29) Bernusset; Jeannin; Bernusset, P.; Jeannin, Y. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1962**, *255*, 2973.
- (30) Nakahira, M.; Hayashi, K. *Mater. Res. Bull.* **1978**, *13*, 1403–1408.
- (31) Liao, Y.; Park, K.-S.; Xiao, P.; Henkelman, G.; Li, W.; Goodenough, J. B. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 1699–1705.
- (32) DiSalvo, F. J.; Waszczak, J. V. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1981**, *23*, 457–461.
- (33) Thompson, A. H.; Gamble, R. F.; Revelli, J. F. *Solid State Commun.* **1971**, *9*, 981–985.
- (34) Hu, W. Z.; Li, G.; Yan, J.; Wen, H. H.; Wu, G.; Chen, X. H.; Wang, N. L. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *76*, 045103.
- (35) Nozaki, H.; Ishizawa, Y.; Saeki, M.; Nakahira, M. *Phys. Lett. A* **1975**, *54*, 29–30.
- (36) Carlsson, S. J. E.; Rousse, G.; Yamada, I.; Kuriki, H.; Takahashi, R.; Lévy-Bertrand, F.; Giriat, G.; Gauzzi, A. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *84*, 94455.
- (37) Morosan, E.; Zandbergen, H. W.; Dennis, B. S.; Bos, J. W. G.; Onose, Y.; Klimczuk, T.; Ramirez, A. P.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Nat. Phys.* **2006**, *2*, 544–550.

Chapitre IV : Le fermion semi-lourd 2D ($\text{Cu}_{\frac{1}{3}}\text{V}_{\frac{2}{3}}\text{VS}_2$)

Dans le chapitre précédent dédié au système V_{1+x}S_2 , nous avons étudié l'effet du V occupant le site interstitiel dans le gap de van der Waals sur les propriétés structurales et électroniques de $1T\text{-VS}_2$. En contrôlant la concentration x de ces atomes interstitiels par la pression de synthèse, nous avons pu élucider le diagramme de phase T - x . Un résultat marquant de notre étude est que le caractère métallique du système augmente avec x et qu'il existe un lien possible entre la mise en ordre des atomes V interstitiels observée pour $x > 0.25$ et la formation d'une phase antiferromagnétique métallique encore peu étudiée.

Dans ce chapitre, nous étudions l'effet d'un autre atome interstitiel, Cu, sur les propriétés de $1T\text{-VS}_2$. Une première motivation de notre travail est que l'insertion de Cu dans le site interstitiel du composé $1T\text{-TiSe}_2$, isostructurale de $1T\text{-VS}_2$, induit l'apparition de la supraconductivité¹¹². Une autre motivation est que la valence formelle du Cu interstitiel est $1+$, bien inférieure à celle ($4+$) du V. Par conséquent, nous pouvons espérer que l'effet de dopage dans Cu_xVS_2 sera bien différent de celui dans V_{1+x}S_2 . Dans ce travail de thèse, nous avons pu synthétiser des monocristaux de composition approchée $x = 0.5$ (ou CuV_2S_4). Il est intéressant de noter que la structure de cette phase, de type NiAs-défectueuse, est la même que V_{1+x}S_2 pour $x=0.5$ (c.a.d. V_3S_4). Dans cette structure, qui peut être obtenue en transformant la structure spinelle cubique sous haute pression (cf. figure IV), les atomes dans le site interstitiel (Cu ou V) forment des chaînes intercalées entre les plans VS_2 . Il s'agit d'une structure très intéressante car ces chaînes forment un sous-reseau 1D susceptible de doper les plans métalliques voisins via un transfert de charge. L'efficacité du dopage dépendra de la valence et de l'affinité électronique de l'atome interstitiel par rapport à celles du V dans le plan. Dans le cas de V_3S_4 , par exemple, une phase remarquable pour la coexistence des propriétés métalliques et d'un ordre antiferromagnétique, a été observée¹¹³.

La phase CuV_2S_4 qui fait l'objet du présent chapitre présente des caractéristiques tout à fait différentes. Tout d'abord, aucun ordre magnétique n'est observé. Deuxièmement, la phase métallique est caractérisée par une dépendance quadratique de la résistivité $\sim T^2$. Cela met en évidence des propriétés de liquide de Fermi où le mécanisme de transport est dominé par la diffusion électron-électron. De plus, l'importance du coefficient A de ce terme quadratique, du coefficient de Sommerfeld, γ , de la chaleur spécifique électronique et de la susceptibilité de Pauli, χ_0 , montre une renormalisation significative de la masse de l'électron de l'ordre de ~ 10 . La grandeur de cet effet est intermédiaire entre celle observée dans les métaux de transition et

celle des fermions lourds. Cela nous suggère d'adopter la dénomination de fermion semi-lourd, en suivant la nomenclature adoptée pour le composé LiV_2O_4 , qui présente un effet de renormalisation comparable¹¹⁴. Une autre propriété remarquable de CuV_2S_4 est un écart du régime de liquide de Fermi observé à basse température ~ 20 K, qui consiste en un minimum prononcé de la résistivité et de la chaleur spécifique, supprimée par un champ magnétique. Il s'agit d'une anomalie expliquée par une transition Kondo dans le cas d'impuretés diluées. Cette transition, typique dans les alliages contenant des impuretés magnétiques ou dans les fermions lourds contenant des électrons f , est, à notre connaissance, inattendue pour un sulfure. Ce résultat est expliqué par l'occupation partielle du site Cu^{1+} dans les chaînes par des ions magnétiques V^{3+} . Cette situation ouvre la voie à l'étude de l'effet Kondo dans un régime de corrélations électroniques modérées qui permet une description théorique plus fiable par rapport au cas des fermions lourds. Nous pensons donc que le composé CuV_2S_4 est donc un système adapté pour étudier la transition entre régime de liquide de Fermi et régime Kondo, un sujet controversé à cause de l'inapplicabilité de la théorie perturbative.

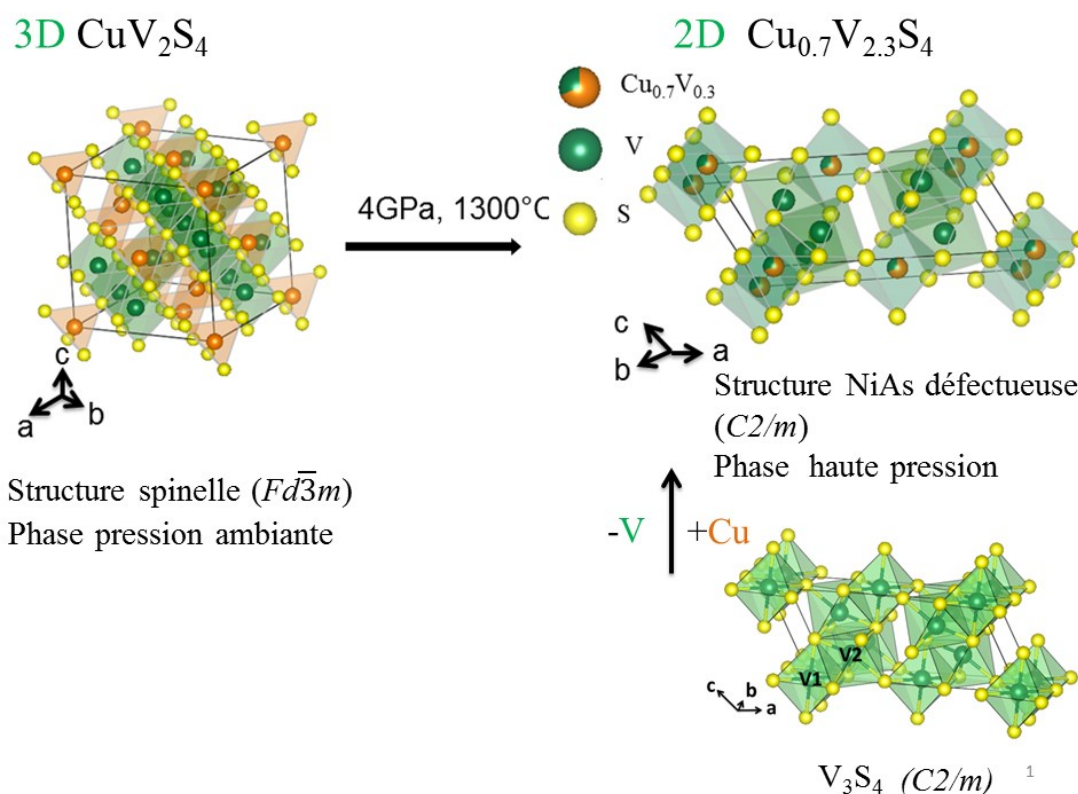


Figure IV : Transition structurale de $(\text{Cu}_{\frac{2}{3}}\text{V}_{\frac{1}{3}})(\text{VS}_2)_2$ induite par la pression. La structure spinelle¹¹⁵ (groupe d'espace $Fd\bar{3}m$) stable à pression ambiante se transforme dans la structure NiAs défectueuse¹¹⁶ (groupe d'espace $C2/m$). Dans la structure spinelle (figure de gauche), le cuivre (en orange) se situe sur un site tétraédrique et le vanadium (en vert) est en position octaédrique, alors que dans la phase NiAs défectueuse (figure de droite), le cuivre et le vanadium occupent un site octaédrique¹¹⁷. La structure V_3S_4 (groupe d'espace $C2/m$) discutée dans le chapitre précédent correspond à une substitution des atomes de Cu de $(\text{Cu}_{\frac{2}{3}}\text{V}_{\frac{1}{3}})(\text{VS}_2)_2$ par des atomes de V.

A l'heure actuelle, seule la composition $x \approx 0.3$ a pu être synthétisée. Des synthèses avec d'autres dopages ($x = 0.2$ et 0.4) n'ont pas encore permis de stabiliser la phase.

Publications

Une partie des résultats concernant le composé $(\text{Cu}_{\frac{2}{3}}\text{V}_{\frac{1}{3}})(\text{VS}_2)_2$ ont été publiés dans l'article: "Crystallographic and magnetic properties of $(\text{Cu}_{\frac{2}{3}}\text{V}_{\frac{1}{3}})(\text{VS}_2)_2$ single crystals with the layered defect NiAs structure synthesized under high pressure", Y. Klein, H. Moutaabbid, A. Soyer, M. D'Astuto, G. Rousse, J. Vigneron, A. Etcheberry, A. Gauzzi, dans le *Journal of Solid State Chemistry*, **184** (2011) 2333–2338.

Un deuxième article ci-dessous intitulé: "Kondo behavior in the two-dimensional d -electron heavy-fermion $(\text{Cu}_{\frac{2}{3}}\text{V}_{\frac{1}{3}})\text{V}_2\text{S}_4$ ", H. Moutaabbid, Y. Klein, V. Hardy, G. Loupias, and A. Gauzzi, a été complété et sera prochainement soumis à « *Physical Review Letters* ».



Crystallographic and magnetic properties of $(\text{Cu}_{1-x}\text{V}_x)\text{V}_2\text{S}_4$ ($x \approx 0.3$) single crystals with the layered defect NiAs structure synthesized under high pressure

Y. Klein^{a,*}, H. Moutaabbid^a, A. Soyer^a, M. D'Astuto^a, G. Rousse^a, J. Vigneron^b, A. Etcheberry^b, A. Gauzzi^a

^a Institut de Minéralogie et Physique des Milieux Condensés, Université Pierre et Marie Curie, CNRS UMR 7590, Campus Jussieu, 4 place Jussieu 75005 Paris, France

^b Institut Lavoisier Versailles, Université de Versailles Saint-Quentin, CNRS UMR 8180, Bâtiment Lavoisier, 45 avenue des Etats-Unis 78035 Versailles Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 April 2011

Received in revised form

22 June 2011

Accepted 26 June 2011

Available online 2 July 2011

Keywords:

Transition metal sulfide

Defect NiAs structure

Single crystal

Magnetic susceptibility

ABSTRACT

We report on the reproducible growth of $(\text{Cu}_{1-x}\text{V}_x)\text{V}_2\text{S}_4$ single crystals of sizable dimensions (~ 0.3 mm) and homogeneous composition ($x \approx 0.3$) by means of high-pressure synthesis. The refinement of single crystal X-ray diffraction data indicates that the crystal structure is of the monoclinic defect NiAs-type, which consists of a stacking of VS_2 layers with CdI_2 -type structure and chains of edge-sharing $(\text{Cu}_{1-x}\text{V}_x)\text{S}_6$ octahedra. Layers and chains form a network of face-sharing octahedra with no Cu–V intra-chain ordering. A combined X-ray photoelectron spectroscopy and bond valence sum analysis indicates that the valence of the V and Cu ions are $3+$ and $1+$, respectively. Magnetic susceptibility measurements unveil the coexistence of a large Pauli-like and of a small Curie-like paramagnetic contributions, with no evidence of any long range order down to 2 K. This result suggests a picture of predominantly itinerant $3d$ V electrons with significant electron–electron correlations.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Structural phase transitions driven by pressure or temperature occur more frequently in transition metal sulfides than in their oxide counterparts owing to the amphoteric properties of sulfur and of the less ionic character of the chemical bonds in sulfides. As a result, chemical bonds in sulfides are more compressible, which favors changes of atomic coordination of the transition metals. These changes typically alter the width of the electronic bands and even the topology of the electronic structure. This point is illustrated by comparing the family of oxyspinels $MM'_2\text{O}_4$ with its sulfospinel counterpart $MM'_2\text{S}_4$ (M, M' transition metals) which crystallize in the cubic space group $Fd\bar{3}m$. While the former compounds generally are antiferromagnetic semiconductors, the latter ones exhibit a wide range of physical properties. In the $M=\text{Cu}$ family, CuRh_2S_4 undergoes a metal–insulator transition at $T_{MI} \approx 226$ K [1,2], CuRh_2S_4 is superconducting with $T_C \approx 4.8$ K [3], CuCr_2S_4 is ferromagnetic with $T_C \approx 420$ K [4,5] and CuV_2S_4 displays a charge density wave (CDW) transition responsible of two sharp anomalies in the magnetic and transport properties at 55 and 90 K, respectively [6].

Such diversity of properties is enhanced by the polymorphism of sulfospinels $MM'_2\text{S}_4$, which may adopt an alternative monoclinic defect NiAs-type structure (space group $C2/m$) in addition to the above spinel structure. The stability of these two competing structures depends on the size and electronic configuration of the two M and M' metals [7–9]. As shown in Fig. 1, the alternative structure consists of a stacking of pseudo-hexagonal $M'S_2$ layers with a distorted CdI_2 -type structure alternated with chains of edge-sharing MS_6 octahedra. This structure can also be described as a stacking of MS_2 and $M'S_2$ layers where half of the M sites are unoccupied, which forms empty channels along the b -axis. A variety of interesting physical phenomena have been observed in $MM'_2\text{S}_4$ compounds with defect NiAs-type structure, such as magnetic orderings in FeV_2S_4 [10], NiCr_2S_4 [11], and AMo_2S_4 ($A=\text{Fe}$ or Co) [12], a first-order metal–metal transition in NiV_2S_4 [13], and a spin-glass behavior in $\text{V}_x\text{Cr}_{3-x}\text{S}_4$ ($0.4 \leq x \leq 1$) [14]. In CuV_2S_4 , the structural transition from spinel- to defect NiAs-type occurs at high temperature or pressure and the latter phase can be stabilized upon quenching from high temperature [8]. While the spinel phase of CuV_2S_4 has been widely studied, little is known about the defect NiAs-type phase, as only polycrystalline samples have been synthesized. The unit cell parameters are the only structural data available [8] and no physical property data have been hitherto reported. It is the aim of this paper to explore the stability conditions of the defect NiAs-type phase of $(\text{Cu}_{1-x}\text{V}_x)\text{V}_2\text{S}_4$ under

* Corresponding author. Fax: +33 1 4427 3785.

E-mail address: yannick.klein@impmc.upmc.fr (Y. Klein).

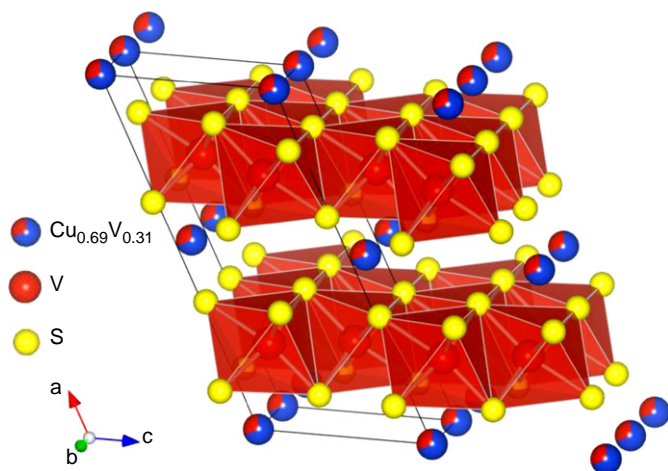


Fig. 1. Crystallographic structure of $(\text{Cu}_{0.69}\text{V}_{0.31})\text{V}_2\text{S}_4$. For clarity, the octahedral environment of $(\text{Cu}_{0.69}\text{V}_{0.31})$ site is not shown.

high pressure and to study the structural and magnetic properties of single crystals for $x \approx 0.3$. Our study is motivated by the possibility of electronic doping of the VS_2 layers through heterovalent substitutions at the Cu site, which may lead to electronic phase transitions.

2. Experimental

The title compound was obtained by studying the quaternary phase diagram Ca–Cu–V–S. Powders of CaS (Sigma, 99.9%), copper metal (Alfa Aesar, 99%), vanadium metal (Cerac, 99.7%) and pure sulfur (Sigma, 99.98%) were intimately mixed in a ratio of 1:3:4:11 and finely grounded in an agate mortar. The powders were then loaded in a 3.2 mm cell for high-pressure synthesis using a Paris-Edinburg VX3 hydraulic press, as described in detail elsewhere [15,16]. The powders were kept at 1000–1600 °C under quasi-hydrostatic conditions of 4–6 GPa during a time ranging from 1.5 to 20 h. The sample was subsequently quenched to room temperature by keeping the pressure constant. Note that the heated volume is very small ($\sim 100 \text{ mm}^3$) and the anvils are cooled by a system of water circulation, thus the quenching to room temperature is practically instantaneous. After the quenching, pressure was slowly released at a rate of 0.5 GPa/h.

The as-prepared samples consist of a mixture of black-turquoise single crystals and mixed with gray-colored polycrystalline powder. X-ray diffraction indicates that this powder is formed by CaS and various copper sulfides, such as CuS and CuS_2 . Several single crystals could be easily selected from the powder matrix and observed by means of polarized optical microscopy. The best crystals with fairly regular parallelepiped shape and $0.6 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$ size were reproducibly obtained after 1.5 h synthesis at 1300 °C and 4 GPa.

The temperature-dependent dc magnetization (M) of the crystals in the 2–300 K range was measured using a commercial Quantum Design Magnetic Property Measurement System (MPMS) equipped with a 5 T superconducting magnet. In order to enhance the signal intensity, about 30 crystals of the same batch – corresponding to a mass of 2.6 mg – were positioned with the ab -planes parallel to the magnetic field on the sample holder using a small amount of N-type Apiezon grease. The contribution of the sample holder and grease were measured independently and subtracted from raw data. Both zero-field-cooling (ZFC) and field-cooling (FC) measurements were performed in a longitudinal field ranging from 100 to 3000 oersted.

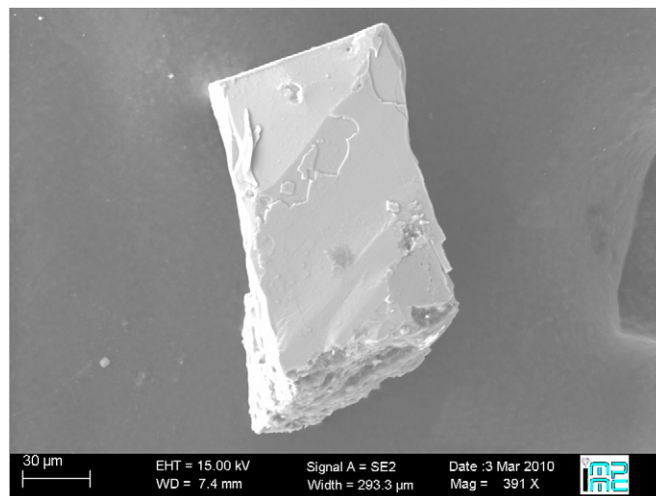


Fig. 2. A typical crystal that has been used for single crystal X-ray diffraction.

The crystal structure was studied on a representative $0.15 \times 0.08 \times 0.03 \text{ mm}^3$ single crystal (Fig. 2) by means of single crystal X-ray diffraction (XRD) using a commercial Oxford Xcalibur-S diffractometer (50 kV, 50 mA) equipped with a Mo $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) and a four-circle goniometer. The CrysAlis software [17] was employed for the control of the diffractometer and for data collection and analysis. The crystal structure was solved and refined using the SIR2004 and Crystals programs, respectively [18,19]. The microstructure and composition of a dozen crystals grown under the same conditions were studied by means of a commercial Field Emission Scanning Electron Microscope (Ultra 55 Zeiss) operated at 15 kV equipped with an energy dispersive spectroscopy (EDS) Bruker AXS 125 eV.

In order to determine the formal valence states of V, Cu and S, we carried out a systematic X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) study on a representative crystal using a commercial XPS K-Alpha system (Thermo) equipped with an Al $K\alpha$ (1486.5 eV) X-ray monochromatized source with a band pass of 50 eV and an energy resolution of 0.6 eV. Typical base pressure in the vacuum chamber during the measurements was 5×10^{-10} Torr or better. The crystal samples were positioned on indium foils to ensure a good thermal and electrical contact with the sample holder. Binding energies were calibrated using a gold single crystal. The spot size of the X-ray beam impinging the sample surface was 50 μm .

Ambient temperature energy scans were performed to analyze the Cu $2p$, S $2p$ and V $2p$ levels. Considering the photon energy (1486.5 eV) and the average binding energies (BE) of these levels, the mean escape depth, λ , of the photoelectrons is estimated to be 10 \AA for Cu $2p$ line and 20 \AA for S $2p$ and V $2p$ lines [20]. Therefore, considering that 95% of the total intensity originates from a layer of thickness 3λ , we conclude that the thickness of the layer probed in our measurement, is 6–7 times the distance between adjacent VS_2 layers and our XPS spectra is expected to reasonably reflect the bulk properties.

3. Results and discussion

The scanning electron micrograph of a representative sample is shown in Fig. 2. To verify the reliability of the EDS analysis, this analysis has been performed on a dozen single crystals and in about ten different spots on the surface for each crystal. For each crystal, the largest standard deviations from the average concentrations were 1%, 2% and 3% for Cu, V and S, respectively, but typical values

were much less, which shows the homogeneity of the crystals. The analysis also indicates that the majority of the samples exhibit the following ratios $[Cu]/[S] \sim 0.19 \pm 0.03$ and $[V]/[S] \sim 0.55 \pm 0.03$, which shows the compositional homogeneity of crystals of the same batch and the reproducibility of the results from run to run. No traces of calcium were found in any crystal. On the other hand, all synthesis carried out without using CaS as precursor yielded a mixture of polycrystalline powders and no trace of single crystals. This result suggests that CaS should play a role as a catalyst in the single crystal growth. This possibility is supported by our previous observation that CaS is found in the powder matrix.

Table 1
Crystal data and conditions of data collection.

| Crystallographic data | |
|--|--|
| Symmetry | Monoclinic ($C2/m$, No. 12) |
| Cell parameters | $a = 12.756(3) \text{ \AA}$, $b = 3.2933(6) \text{ \AA}$, $c = 5.8344(14) \text{ \AA}$ $\beta = 116.06(3)^\circ$ |
| $V (\text{\AA}^3)$ | 220.2(1) |
| Z | 2 |
| Calculated density (g cm^{-3}) | 4.371 |
| Data collection ($T = 293 \text{ K}$) | |
| Crystal size (mm^3) | Approx. $0.15 \times 0.08 \times 0.03$ |
| Source of radiation | Mo $K\alpha$ with graphite monochromator |
| Diffractometer | Oxford Xcalibur S diffractometer |
| Detector | KM4CCD/Sapphire |
| Frames acquired | 2133 (in 21 scans) |
| Scan step size (deg.) | 1 |
| Measured reflexions | 2677 |
| Max h, k, l | 16, 4, 7 |
| Absorption coefficient (mm^{-1}) | 9.804 |
| Structure solution | |
| Programs used | Crysalis Pro (Oxford, Data processing) SIR2004 (structure solution) Crystals (refinement) |
| Reflexion used in the refinement | 286 |
| No. of refined parameters | 22 |
| Largest diff. peak and hole ($e \text{ \AA}^{-3}$) | 3.65 |
| Reliability factor R | 0.0515 ($I > 3\sigma(I)$) |
| Weighted reliability factor wR | 0.0567 ($I > 3\sigma(I)$) |

The indexing of the single-crystal X-ray diffraction spots unambiguously suggests a monoclinic $C2/m$ space group with lattice parameters $a = 12.756(3) \text{ \AA}$, $b = 3.2933(6) \text{ \AA}$, $c = 5.8344(14) \text{ \AA}$, and $\beta = 116.06(3)^\circ$, as shown in Table 1. Using the results of the above EDS analysis, the crystal structure could be successfully solved in a straightforward manner using the SIR2004 software. The refined structural parameters are reported in Table 2. We first considered a simple structural model corresponding to the CuV_2S_4 composition (see Fig. 1), where the V ions occupy the fourfold $4i$ layer site, the Cu ions occupy the twofold $2a$ chain site and the S atoms occupy two distinct $4i$ sites. The structural refinement using this model yielded a residual factor, $R = 5.7\%$ with an anomalously high value for the thermal factor U of the Cu site. We explained this anomaly in terms of an excess of electron density on this site. A modified model with a Cu lacunar site, i.e. $\text{Cu}_{1-x}\square_x\text{V}_2\text{S}_4$ did improve the quality of the refinement but did not match the Cu/V cation ratio measured by EDS. We therefore refined the occupancy of this site by assuming a partial substitution of Cu for V. This model yielded a good quality refinement with $R = 5.2\%$. The refinement indicates a partial substitution level of 30% for the chain site, in agreement with the EDS results. In order to increase the reliability of the refinement, an isotropic thermal factor was refined for this site, whilst the anisotropic thermal factors were refined for the other sites occupied by only one atom type. Indeed, for these sites, the refinement of the occupancy factors did not lead to any significant deviation from stoichiometry, so these factors were kept fixed. This result supports a previous report suggesting the preferential site occupancy of the M and M' cations in the $MM'_2\text{S}_4$ structure when the difference in atomic numbers of the two cations is sufficiently large [21]. According to this report, the light (heavy) cation V (Cu) tends to occupy the CdI_2 -type layer (chain) site, respectively. The structural parameters of the refined structure and selected bond lengths are reported in Tables 2 and 3. Note the VS_2 layers in the bc -plane with a distorted CdI_2 -type structure, which consists of an edge-sharing network of VS_6 octahedra. The Cu/V site also has an octahedral coordination and form chains of edge-sharing octahedra running between adjacent VS_2 layers. Contrary to the case of the binary compound VS_2 , where the V–V bond distances take a unique value of 3.221 \AA [22], in our case the VS_2 layers are strongly

Table 2
Atomic positions and thermal displacement parameters (\AA^2).

| Atom | Site | x | y | z | Occ | | |
|-------|---------------------------------------|-------------|-----------|-----------|----------|-----------|----------|
| Cu(1) | $2a$ | 0 | 0 | 0 | 0.69(6) | | |
| V(1) | $2a$ | 0 | 0 | 0 | 0.31(6) | | |
| V(2) | $4i$ | 0.74483(11) | 0 | 0.7060(3) | 1 | | |
| S(1) | $4i$ | 0.36053(17) | 0 | 0.0248(3) | 1 | | |
| S(2) | $4i$ | 0.11617(17) | 0 | 0.4550(4) | 1 | | |
| Atom | U_{iso} or U_{eq}^* | U_{11} | U_{22} | U_{33} | U_{12} | U_{13} | U_{23} |
| Cu(1) | 0.035(5) | – | – | – | – | – | – |
| V(1) | 0.012(10) | – | – | – | – | – | – |
| V(2) | 0.0201 | 0.0241(8) | 0.0150(7) | 0.0232(8) | 0 | 0.0122(6) | 0 |
| S(1) | 0.0185 | 0.0267(10) | 0.0111(9) | 0.0191(9) | 0 | 0.0115(7) | 0 |
| S(2) | 0.0187 | 0.0260(10) | 0.0112(9) | 0.0207(9) | 0 | 0.0118(7) | 0 |

* U_{eq} is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor

Table 3
Selected interatomic distances (\AA).

| | | | | | | | | |
|-------------|----------------|----------|-----------|----------------|----------|-----------|----------------|----------|
| Cu(1)–S(1) | ($\times 4$) | 2.475(2) | V(2)–S(1) | ($\times 2$) | 2.437(2) | V(2)–V(2) | ($\times 2$) | 3.293(1) |
| Cu(1)–S(2) | ($\times 2$) | 2.406(2) | V(2)–S(1) | | 2.475(3) | V(2)–V(2) | ($\times 2$) | 3.755(2) |
| Cu(1)–Cu(1) | ($\times 2$) | 3.293(1) | V(2)–S(2) | ($\times 2$) | 2.332(2) | V(2)–V(2) | ($\times 2$) | 2.964(2) |
| Cu(1)–V(2) | ($\times 2$) | 2.938(1) | V(2)–S(2) | | 2.343(2) | | | |

distorted with two short, two intermediate and two long V–V bond distances with values of 2.965, 3.293, and 3.755 Å, respectively. The structure of the VS_2 layers is the same as in other members of the MM'_2S_4 family where zig-zag chains of cations are directed along the b -axis, breaking the 2D symmetry for a quasi-1D symmetry [23]. These distortions are explained by the presence of the uniaxial strain exerted by the adjacent chains of CuS_6 octahedra. A bond valence sum (BVS) analysis yields valence states of +1.13 for Cu(1) and +2.81 for V(1) in the chains, +3.32 for V(2) in the VS_2 layers, and –2.08 and –2.24 for S(1) and S(2), respectively. These values are supported by our XPS study summarized in Fig. 3a–c. A preliminary energy scan over a wide range indicates, as usual, the presence of CO_2 contamination at the surface and no evidence of surface oxidization. The first spectrum (see Fig. 3a) shows the detail of the Cu $2p$ doublet. For the $2p_{3/2}$ level, we find a binding energy (BE) of 932.7 eV attributed to the

Cu^+ state, considering that the BE of standard Cu_2S and CuS samples is 932.0 and 931.4 eV, respectively [24,25]. This conclusion is supported by the absence of any shake-up satellite peak characteristic of the $3d^9$ ground state of the Cu^{2+} ion. This feature is found in the XPS spectra of CuO and CuS [25,26], where this ground state is indeed expected. We conclude that our data are rather consistent with the d^{10} ground state characteristic of Cu^+ . Second, we consider the XPS spectra of the V $2p$ doublet shown in Fig. 3c. The $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ peak positions are at 520.3 and 512.4 eV, respectively. These values are to be compared with the $2p_{3/2}$ peak positions at 513.9 eV in VS [27], 512.6 eV in VP [28] and 514.4 eV in VN [29]. Note that V is divalent in the former compound and trivalent in VP and VN; the different peak positions in these two isoelectronic compounds reflects the different electronegativity of the trivalent N and P anions. Considering that the Pauling electronegativity of S is very close to that of P, we conclude that the dominant contribution to our spectra arises from the V^{3+} state, in agreement with the previous BVS analysis. The shoulder in both peaks of the doublet at the high binding energy side suggests a minor contribution of a higher valence state.

In Fig. 3b, we consider the XPS spectrum of the S $2p$ peak. This appears as a single broad peak due to the modest spin-orbit splitting of ~ 1.2 eV into $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ lines [30] convoluted with the instrumental broadening of 0.6 eV. The peak was fitted by a double Gaussian function with the same broadening for the two lines. The fit yields BE values of 162.2 and 163.5 eV for the $2p_{3/2}$ and $2p_{1/2}$ lines, respectively, and a broadening of 0.85 eV. A comparison with standard MgS , SrS , CaS and Na_2S spectra indicates that our BE values are consistent with a dominant contribution of the S^{2-} state [27,30]. The extra line broadening as compared to the instrumental broadening is attributed to the presence of two distinct S sites, S(1) and S(2), in the unit cell (see Table 2) as the valence of the S ion in these two sites is expected to be different. Specifically, the S(1) ions are more weakly bonded to the Cu or V ions, as indicated by the comparatively long five S(1)–M bonds in the 2.43–2.47 Å range (see Table 3). Opposite situation occurs for the S(2) ions, as the values of the four S(2)–M bond length fall in the 2.33–2.40 Å range.

Fig. 4 shows the magnetic susceptibility curve, $\chi(T)$, as a function of temperature. The data show that $Cu_{0.7}V_{2.3}S_4$ does not exhibit any magnetic long range order down to 2 K. No hysteresis was found by comparing the FC curve and the ZFC curve, which indicates the absence of other short range magnetic interactions characteristic of spin-glass systems. The curve is described by a

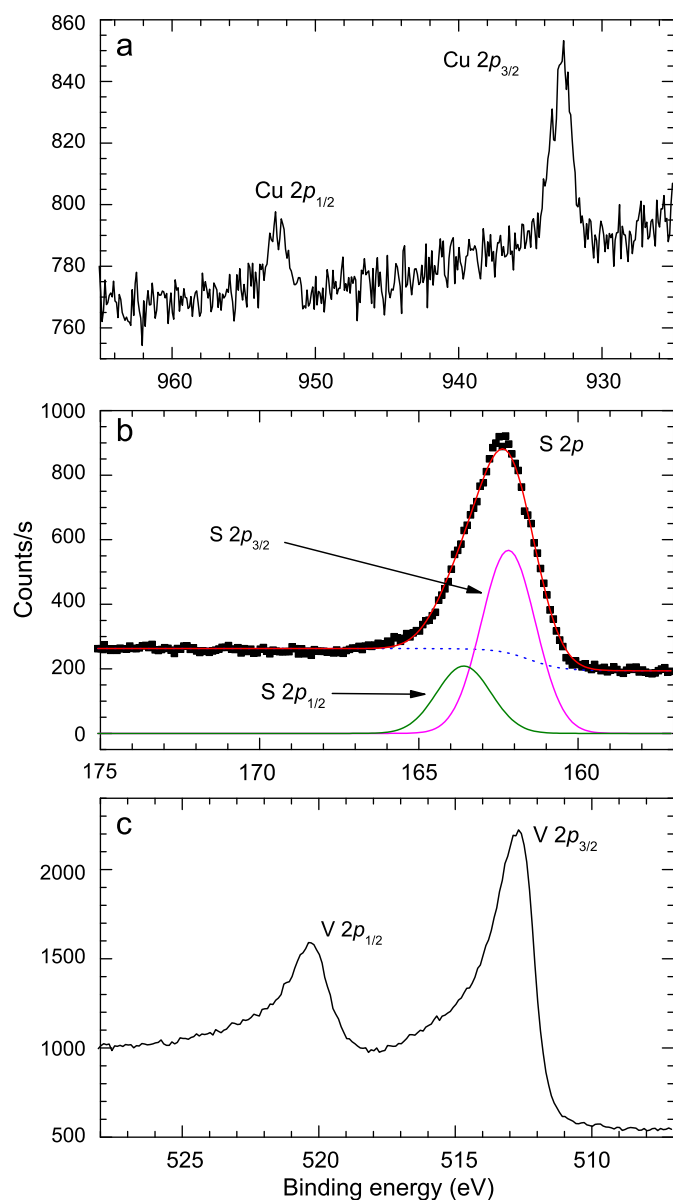


Fig. 3. XP spectra of the (a) Cu $2p$, (b) S $2p$, and (c) V $2p$ regions. For graph (b), black squares represent experimental data, blue dotted line background, green and purple lines $2p_{1/2}$ and $2p_{3/2}$ fitted functions, and red line total data fitting. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

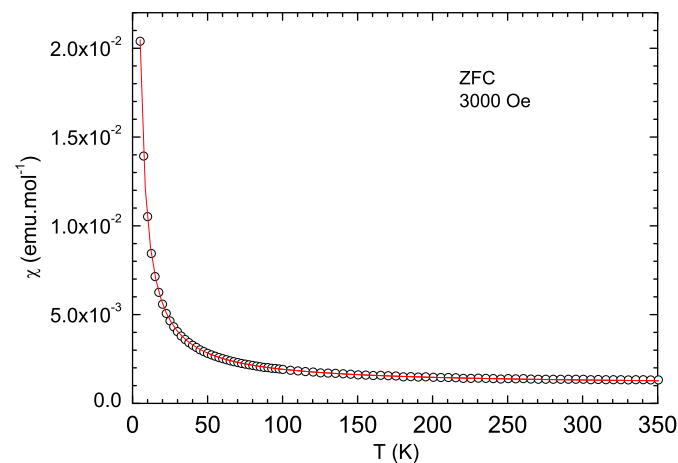


Fig. 4. Magnetic susceptibility of $Cu_{0.7}V_{2.3}S_4$ as a function of temperature, $\chi(T)$. Data were collected in the zero field cooled mode under a magnetic field of 0.3 T. Dots represent experimental data while the line represents the fit to the modified Curie law, $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta)$.

Table 4
Comparison of the parameters of the magnetic susceptibility for MV_2S_4 .

| | M i | V | Cr | Fe | Ni | $Cu_{0.7}V_{0.3}$ | Mo |
|--|--------|-------|-------|------|-------|-------------------|-------|
| χ_0 (10^{-3} emu mol $^{-1}$) | 1.69 | 1.34 | 3.22 | 1.53 | 1.21 | 1.02 | 1.15 |
| C (emu K mol $^{-1}$) | 0.0442 | 0.020 | 0.253 | 1.11 | 0.019 | 0.090 | 0.016 |
| θ (K) | −2.9 | −4 | −2.6 | −108 | −33 | 0 | −17 |
| μ_{eff} | 0.18 | 0.43 | 1.42 | 2.98 | 0.39 | 0.72 | 0.35 |
| Ref. | [21] | [31] | [21] | [21] | [21] | This work | [23] |

Curie-Weiss law including a temperature-independent term, χ_0 :

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta) \quad (1)$$

where $C = N_A \mu_{eff}^2 \mu_B^2 / 3k_B$ and θ are the Curie and Weiss constants, respectively, k_B is the Boltzmann constant and μ_{eff} and μ_B indicate the effective moment and the Bohr magneton. The fitting yields $\mu_{eff} = 0.72$, $\chi_0 = 1.02 \times 10^{-3}$ emu mol $^{-1}$ and a negligible θ . In order to provide an account of these results we first note that, within a purely ionic model of Cu^{1+} ($S=0$) and V^{3+} ($S=1$), the expected μ_{eff} value is $\sqrt{2.3 \times \mu_{eff}^2(V^{3+})} \approx 4.29$, i.e. much larger than the experimental value. This discrepancy indicates that an ionic model is not valid in our case and a (Pauli) contribution of itinerant carriers should be included into the χ_0 term, in agreement with previous reports on other MV_2S_4 ($M=Ti, V, Cr, Fe, Ni$ or Mo) sulfides with the same defect NiAs-type structure [21,23,31]. In order to estimate this contribution, we recall that the χ_0 term can be written as

$$\chi_0 = \chi_{core} + \chi_{VV} + \chi_{Pauli} + \chi_{LP} \quad (2)$$

where χ_{core} is the diamagnetic contribution of core electrons, χ_{VV} is the Van-Vleck paramagnetic contribution, χ_{Pauli} is the contribution of the itinerant carriers, and χ_{LP} is the Landau-Peierls correction to the Pauli paramagnetism ($\chi_{LP} = -\chi_{Pauli}/3$). According to our previous analysis, V^{3+} is the dominant oxidation state, thus we estimate $\chi_{core} \sim -1.83 \times 10^{-4}$ emu mol $^{-1}$ [32]. On the other hand, the $\chi_{VV} \sim 10^{-6}$ emu mol $^{-1}$ contribution can be safely neglected. Therefore, from Eq. (2), we obtain $\chi_{Pauli} \sim 1.8 \times 10^{-3}$ emu mol $^{-1}$, which enables us to estimate the density of states (DOS) $D(\epsilon_F)$ at the Fermi level within the frame of a free electron gas model according to the expression

$$\chi_{Pauli} = \mu_B^2 D(\epsilon_F) \quad (3)$$

From this expression, we obtain $D(\epsilon_F) \sim 19$ states eV $^{-1}$ per metallic cations, i.e. Cu or V, an unusually large value for a three dimensional gas of non-interacting electrons. This observation leads us to conclude that the majority of the charges are itinerant, consistently with the small μ_{eff} value, and that the effective mass of these charges is significantly enhanced by correlation effects. A scenario of itinerant correlated charges is consistent with similarly anomalous values of χ_0 and of μ_{eff} observed in isostructural and isoelectronic compounds. The similarity is striking in Table 4, where we compare the relevant χ_0 , C , θ and μ_{eff} parameters for all MV_2S_4 compounds with the defect NiAs-type structure hitherto reported. A similar scenario was also found in a previous paper on the doping-induced metal-insulator transition in the misfit layered compound $La_{1.17-x}Sr_xVS_{3.17}$ [33]. This similarity should not be surprising considering that the latter compound also displays a layered structure with the same CdI $_2$ -type VS_2 planes and comparable χ_0 values. Indeed, for this system as well a picture of itinerant correlated electrons was proposed to explain this transition [34].

4. Conclusion

In conclusion, using high pressure and high temperature synthesis, we have succeeded in the reproducible growth of sizable and homogeneous $(Cu_{1-x}V_x)V_2S_4$ single crystals of the defect NiAs-type structure with $x \approx 0.3$. The crystal structure consists of a stacking of VS_2 planes intercalated with chains of $(Cu_{0.7}V_{0.3})S_6$ octahedra. No ordering of the Cu and V ions is observed in these chains. An X-ray photoemission study combined to a bond valence sum analysis suggests a non-magnetic Cu^+ state. This analysis also indicates a majority of V^{3+} ions in both sites, although the data do not enable to rule out the presence of a minority of V^{4+} and V^{2+} in the VS_2 planes and in the $(Cu_{0.7}V_{0.3})S_6$ chains, respectively. The magnetic response unveils a paramagnetic behavior in the whole 2–300 K range investigated, with no indication of any long range magnetic order. The response is dominated by a Pauli term attributed to an unusually large density of states for a normal metal, in addition to a Curie-like contribution with a small effective moment/ion. We give an account of these results by invoking a simple two-band model, where the majority of the electrons display an itinerant behavior, whilst a minority of them is paramagnetic impurities. The unusually large value of density of states suggests the existence of a significant mass enhancement due to electronic correlations.

A confirmation of this scenario awaits further experimental studies as well as *ab initio* calculations of the electronic structure. In order to study the properties of the itinerant carriers, we shall attempt to tune their concentration by varying the relative proportion of copper and vanadium in the chain site. This would also enable to elucidate the question of the interplay between charge density wave state and metallic-metallic transition proposed for the parent compound NiV_2S_4 .

Acknowledgments

We thank Y. Le Godec, S. Klotz, I. Estève, and A. Sellam for technical support and fruitful discussions.

References

- [1] S. Nagata, T. Hagino, Y. Seki, T. Bitoh, *Physica B* 194 (1994) 1077.
- [2] S. Nagata, N. Matsumoto, Y. Kayo, F. Furubayashi, T. Matsumoto, J.P. Sanchez, P. Vullet, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 6844.
- [3] T. Hagino, Y. Seki, N. Wada, S. Tsuji, T. Shirane, K. Kumagai, S. Nagata, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 12673.
- [4] F.K. Lotgering, R.P. Van Stapel, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 417.
- [5] F.J. DiSalvo, J.V. Waszczak, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 2501.
- [6] I. Naik, C.S. Yadav, A.K. Rastogi, *Phys. Rev. B* 75 (2007) 115122.
- [7] S. Ohta, S. Anzai, *J. Pys. Chem. Solids* 38 (1977) 1209.
- [8] R.E. Tressler, F.A. Hummel, V.S. Stubican, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 648.
- [9] R.J. Bouchard, *Mater. Res. Bull.* 2 (1967) 459.
- [10] A.V. Powell, C. Ritter, P. Vaqueiro, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 372.
- [11] A.V. Powell, D.C. Colgan, C. Ritter, *J. Solid State Chem.* 134 (1997) 110.
- [12] P. Vaqueiro, M.L. Kosidowski, A.V. Powell, *Chem. Mater.* 14 (2002) 1201.
- [13] Y.K. Kuo, K.M. Sivakumar, J.Y. Lin, C.N. Kuo, C.S. Lue, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 219210.

- [14] A.V. Powell, S. Oestreich, *J. Mater. Chem.* 6 (1996) 807.
- [15] S. Klotz, G. Hamel, J. Frelat, *High Pressure Res.* 24 (2004) 219.
- [16] J.M. Besson, R.J. Nelmes, G. Hamel, J.S. Loveday, G. Weill, S. Hull, *Physica B* 180 (1992) 907.
- [17] Oxford Diffraction, CrysAlis PRO CCD and CrysAlis PRO RED, Oxford Diffraction Ltd, Yarnton, England, 2009.
- [18] M.C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G.L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* 38 (2005) 381.
- [19] P.W. Betteridge, J.R. Carruthers, R.I. Cooper, K. Prout, D. Watkin, *J. Appl. Cryst.* 36 (2003) 1487.
- [20] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1995.
- [21] V. Powell, D.C. Colgan, P. Vaquero, *J. Mater. Chem.* 9 (1999) 485.
- [22] G.A. Wiegers, *Physica B+C* 99 (1980) 191.
- [23] A.V. Powell, A. McDowall, P. Vaquero, R.I. Smith, T. Ohtani, Y. Okuya, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3051.
- [24] J.C.W. Folmer, F. Jellinek, *J. Less-Comm. Metals* 76 (1980) 153.
- [25] D.L. Perry, J.A. Taylor, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 384.
- [26] J. Ghisen, L.H. Tjeng, J. van Elp, H. Eskes, J. Westerink, G.A. Sawatsky, M.T. Czyzyk, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 11322.
- [27] H.F. Franzen, M.X. Umana, J.R. McCreary, R.J. Thorn, *J. Solid State Chem.* 18 (1976) 363.
- [28] C.E. Myers, H.F. Franzen, J.W. Anderegg, *Inorg. Chem.* 24, (1822 (1985).
- [29] M. Romand, M. Roubin, *Analisis* 4 (1976) 309.
- [30] B.J. Lindberg, K. Hamrin, G. Johansson, U. Gelius, A. Fahlman, C. Nordling, K. Siegbahn, *Phys. Scr.* 1 (1970) 286 and references therein.
- [31] Y. Tazuke, T. Sato, Y. Miyako, *J. Phys. Soc. Jpn.* 51 (1982) 2131.
- [32] K.H. Hellwege, A.M. Hellwege, *Landort-Börnstein*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, Group II 8 (1976) 27.
- [33] T. Nishiwaka, Y. Yasui, Y. Kobayashi, M. Sato, *J. Phys. Soc. Jpn.* 65 (1996) 2543.
- [34] A. Ino, T. Okane, S.-I. Fujimori, A. Fujimori, T. Mizokawa, Y. Yasui, T. Nishikawa, M. Sato, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 195116.

Kondo behavior in the two-dimensional d -electron heavy-fermion



H. Moutaabbid,¹ Y. Klein,¹ V. Hardy,² G. Loupiau,¹ and A. Gauzzi^{1,*}

¹*IMPMC, Université Pierre et Marie Curie-Sorbonne Universités,*

CNRS, IRD, MNHN, 4 place Jussieu, 75005 Paris, France

²*Laboratoire CRISMAT UMR 6508, Caen, France*

(Dated: July 20, 2016)

Abstract

By means of specific heat C and electrical resistivity ρ measurements on single crystals, we investigate the 2D metallic properties of $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$, where VS_2 layers are separated by (Cu,V) chains. A large Sommerfeld coefficient $\gamma \approx 90$ mJ/mol K² and a $\rho(T) \sim T^2$ dependence below 60 K give evidence of Fermi liquid behavior with a significant mass enhancement ~ 10 . At low temperature, a pronounced minimum of $C(T)$ and $\rho(T)$ following a $\ln(T_K/T)$ dependence with $T_K \sim 10$ K and suppressed by magnetic field are signature of Kondo transition. This unexpected finding in a transition metal sulfide is explained by localized V^{3+} impurities in the chains coupled to delocalized d -electrons in the layers. This scenario opens the possibility of studying the breakdown of the Fermi liquid regime in a novel regime of moderate electron-electron correlations accessible to first-principles calculations.

The possibility of manipulating the energy spectrum and the occupancy of single-electron states in mesoscopic systems or in single molecules has fostered intense research with the ultimate goal of processing information in the atomic limit. In this context, the coupling between itinerant and localized electrons, known as Kondo effect [1, 2], has recently attracted a great deal of interest, for it gives rise to a new singlet state with non Fermi liquid properties at a characteristic Kondo temperature, T_K . A signature of non Fermi liquid behavior near T_K is a pronounced upturn of the electrical resistivity, ρ , and of the electronic specific heat, which reflects the divergence of the carrier effective mass, m^* .

The Kondo effect has been widely studied in two types of systems: (i) artificial structures formed by isolated atoms with unpaired electrons like Co in contact with a metal point [3] or deposited onto a metallic surface [4], or (ii) bulk solids, such as CeNi_2Ge_2 , CeCu_2Si_2 and Yb_4As_3 [5], where the strongly localized unpaired f -electrons act as magnetic impurities. Whilst the former systems offer the opportunity of an effective control of the Kondo parameters, as demonstrated in single-electron transistors [6], in f -electron systems the Kondo coupling leads to remarkable phenomena that remain controversial, such as superconductivity mediated by magnetic excitations [7]. In the latter systems, the presence of f -electrons inherently lead to strong electron-electron correlations, which has hitherto prevented a clear understanding of the electronic properties. It would therefore be important to study the Kondo behavior in the regime of moderate correlations, which is suitable for a theoretical model.

In order to address this open question, in the present work we give evidence of Kondo behavior in $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$, which is unexpected in $3d$ electron systems where bandwidths are usually large enough to suppress the Kondo coupling [8, 9]. Following a previous report [10], it is recalled that $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$ is a high-pressure phase with a monoclinic NiAs-defect structure characterized by a stacking of triangular VS_2 layers with CdI_2 - (or 1T -) type structure in the ac -plane and of chains of edge-sharing $(\text{Cu}_{1-x}\text{V}_x)\text{S}_6$ octahedra along the c -axis (see Fig. 1). Layers and chains form a network of face-sharing octahedra where Cu and V atoms occupy the chain site in a disordered fashion with a $(1-x) : x$ proportion and $x \approx 1/3$ in the present system. An x-ray photoelectron spectroscopy combined with a bond valence sum analysis indicates [10] that the oxidation state of the V and Cu ions is $3+$ and $1+$, respectively. Magnetic susceptibility measurements show an enhanced Pauli-like term attributed to sizable electron-electron correlations and no long range order down to 2 K. These results suggest a picture of a metallic system with two t_{2g} and e_g bands formed by the V and Cu $3d$ orbitals, respectively.

It is the purpose of the present work to investigate the electronic properties of this new system and to verify the expectation of metallic transport on single-crystals synthesized under high pressure at 4-6 GPa as described elsewhere[10]. Typical sample dimensions are $0.4 \times 0.15 \text{ mm}^2$ in the ab -plane and 0.03 - 0.08 mm thickness along the c -axis. A few crystals with sufficiently smooth surfaces have been selected for dc resistivity measurements in a four-contact bar configuration using a commercial Quantum Design Physical Properties measurement system (PPMS) equipped with a 9 T superconducting magnet. Specific heat measurements were carried out in the PPMS on a bunch of crystals selected from the same batch using a $2\text{-}\tau$ relaxation method. Both measurements have been carried out in the 2-300 K range in zero field and in a field of 9 T.

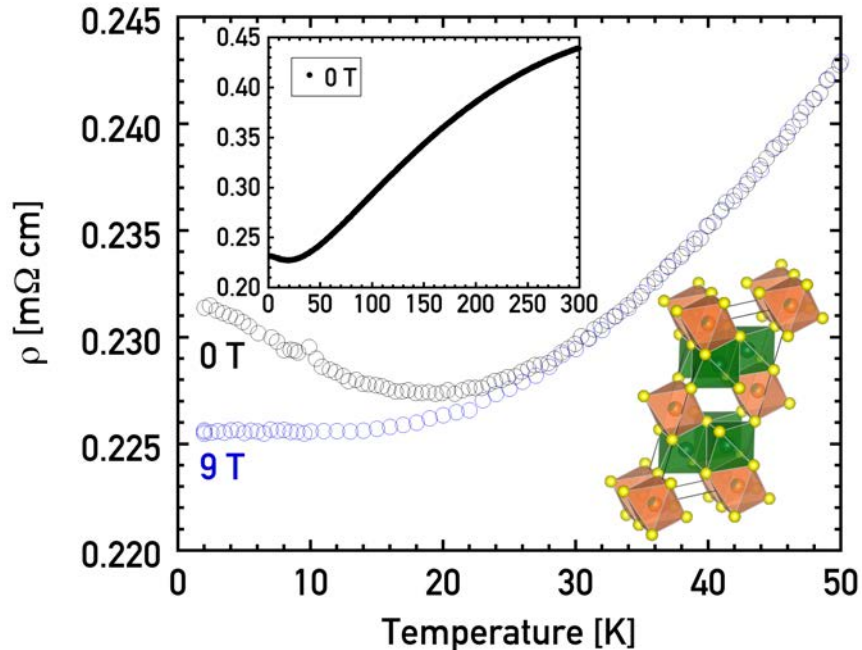


Figure 1. (Color online) Close-up of the zero-field (black open circles) and 9 T (blue open circles) in-plane resistivity curves of a representative $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$ single crystal. In the former curve, note a pronounced minimum at ~ 20 K suppressed by the field. Inset: zero-field curve in the whole 2-300 K range measured. The layered structure of $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$ is shown in the inset. Note the stacking of 1T-type VS_2 layers (green octahedra) and of $(\text{Cu},\text{V})\text{S}$ chains (red octahedra). Yellow spheres indicate sulfur atoms.

Fig. 1 summarizes the results of the in-plane resistivity measurements. Notable features are as follows: (i) a marked metallic behavior with room temperature resistivity $\rho_{300\text{K}}=0.44 \text{ m}\Omega \text{ cm}$; (ii) a modest residual resistivity ratio $RRR = \rho_{300\text{K}}/\rho_{2\text{K}} \sim 2$; (iii) a pronounced upturn below ~ 20 K completely suppressed by a strong magnetic field of 9 T. We first illustrate the first two

features characteristic of bad metals and common to other 2D sulfides, such as V_5S_8 [11, 12]. Indeed, the latter compound shares with $(Cu_{2/3}V_{1/3})V_2S_4$ a similar defect-NiAs-type structure but contains only 1/2 interstitial V atoms per VS_2 layer, which does not permit the formation of chains. In addition, in the present compound, we observe a marked quadratic dependence of the $\rho(T)$ curve in the 30-70 K range, a signature of Fermi-liquid behavior dominated by electron-electron scattering. To the best of our knowledge, this dependence has not been reported before in other 2D dichalcogenides, with the notable exception of stoichiometric TiS_2 [13], which is formed by 1T-type layers, as in the present compound, and displays comparable bad metal resistivities, $\rho_{300K} = 0.2 \text{ m}\Omega \text{ cm}$. On the other hand, this dependence is common in transition metals [14], intermetallic compounds, such as A15 superconductors [15], transition metal oxides, such as the pressure-induced metallic phase of V_2O_3 [16] and the 2D system Sr_2RuO_4 [17], or heavy-fermions compounds [18].

In order to quantify the strength of the electron-electron scattering responsible for the above dependence, we determined the prefactor A of the quadratic term by fitting the data in the 30-70 K range using the usual expression $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$ for a Fermi Liquid. The data analysis yields a remarkably large value $A = 8.4 \times 10^{-3} \mu\Omega\text{cm K}^{-2}$, at least two order of magnitudes larger than typical values for transition metals [14] and comparable to the values reported on the aforementioned sulfide TiS_2 [13] and transition-metal oxides V_2O_3 [16] or Sr_2RuO_4 [17], where it has been established that electron-electron correlations are strong. Only in heavy-fermion systems even larger A values are found, which suggests that $(Cu_{2/3}V_{1/3})V_2S_4$ displays intermediate behavior between the two limiting cases of free-electron and heavy-fermion systems. This is confirmed by a large electronic contribution to the specific heat, $\gamma = 55.6 \text{ mJ K}^{-2}$ per mole of formula unit (f.u.), as seen in Fig. 2. This value is obtained in a straightforward way by extrapolating the linear behavior of the $C_P(T)/T$ curve as a function of T^2 down to 0 K. The extrapolation was performed by a fit of the C_P/T vs. T^2 data in the 10-20 K range. Similar to the resistivity data, note that the C_P/T curve as well displays a pronounced upturn at ~ 6 K suppressed by a 9 T field, which will be discussed later. In what follows we analyze the A/γ ratio by reporting it in the Kadowaki-Woods plot of Fig. 3. In this plot, we consider the γ value per mole of planar V ions because each f.u. contains two V ions in the conducting VS_2 planes. We find that $(Cu_{2/3}V_{1/3})V_2S_4$ nicely falls in the lower region of the universal curve $A/\gamma = 1.0 \times 10^{-5} \mu\Omega \text{ cm} (\text{mol K mJ}^{-1})^2$ experimentally found by Kadowaki and Woods for heavy fermions [18]. We may then conclude that $(Cu_{2/3}V_{1/3})V_2S_4$ is a semi-heavy fermion, similar to the case proposed for LiV_2O_4 [8].

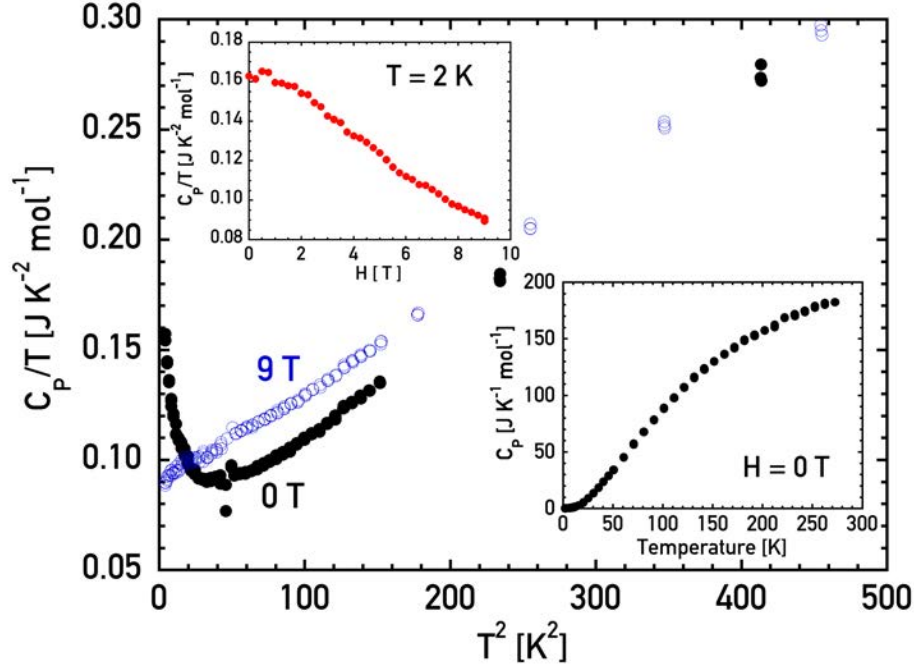


Figure 2. (Color online) Temperature dependence of the specific heat, $C_P(T)$, of a bunch of $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$ single-crystals in zero field (black filled circles) and at 9 T (blue open symbols). The main panel shows a plot of the $C_P(T)/T$ data as a function of T^2 , which put into evidence the linear dependence expected for a Fermi liquid. In the inset at the bottom the raw $C_P(T)$ data are plotted as a function of T at zero field. The inset at the top shows the linear decrease of C_P at 2 K as a function of field up to 9 T.

This conclusion is supported by evaluating the Sommerfeld-Wilson ratio, $R_W = \frac{4}{3} \left(\frac{\pi k_B}{g \mu_B} \right)^2 \frac{\chi_0}{\gamma}$, where g is the gyromagnetic ratio of the electron, μ_B is the Bohr magneton and χ_0 is the Pauli magnetic susceptibility. Within a Fermi liquid picture, both χ_0 and γ are proportional to the density of states at the Fermi level, hence R_W is a constant equal to 1. On the other hand, a robust result of renormalization group theory is that R_W increases up to 2 in the Kondo impurity problem [22, 23]. In our case, by taking the experimental value $\chi_0 = 1.02 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ reported previously for a f.u. [10], we surprisingly obtain $R_W = 2$ within the experimental error (see Fig. 3), which suggests that $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$ is a strongly correlated Kondo system. This unexpected picture for a $3d$ -electron system is fully consistent with the previous observation of a pronounced upturn of both resistivity and specific heat below ~ 20 K suppressed by field.

In order to check the validity of the Kondo picture for the present system, we first analyze the temperature dependence of the upturn of the resistivity. The excess resistivity, $\Delta\rho(T)$, describing the upturn is obtained by subtracting the usual dependence expected in a normal metal, $\rho_N(T) =$

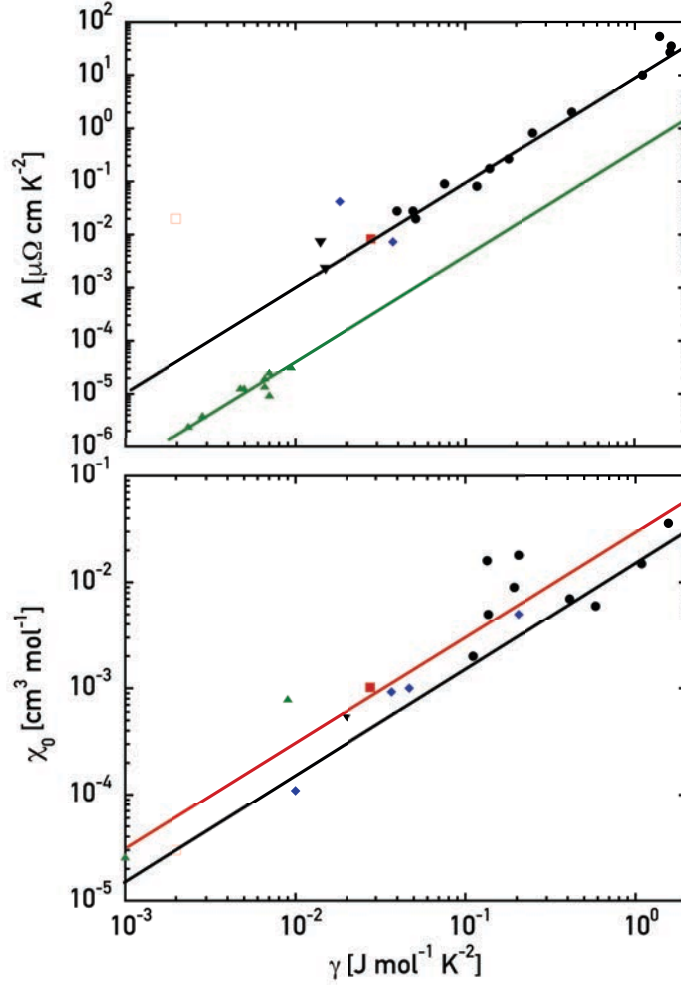


Figure 3. Upper panel: Kadowaki - Woods plot comparing the quadratic term, A , of the resistivity and the electronic specific heat at zero-temperature, γ versus γ^2 for the present $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$ compound (filled red square) with previously reported data compilations. Data include f -electron heavy fermion compounds (filled black circles, data from [18]), $3d$ metal oxides (blue diamonds, [16, 17]), A15 superconductors (black triangles, [15]), TiS_2 (open square, [13]) and transition metals (green triangles, [14]). The black (green) solid line represents the universal ratio predicted by including [15] (neglecting [14]) many-body effects, respectively. Lower panel: the same as above for the Sommerfeld-Wilson plot relating the temperature-independent magnetic susceptibility, χ_0 with γ . Different symbols refer to different families, as above. The χ_0 value for $(\text{Cu}_{2/3}\text{V}_{1/3})\text{V}_2\text{S}_4$ (filled red square) is taken from [10]. Data include f -electron heavy fermion compounds (filled black circles, from B. A. Jones in [19]), $3d$ -metal oxides (blue diamonds, [9, 17, 20]), A15 superconductors (black triangles, [19]), TiS_2 (open square, [21]) and simple metals (green triangles, [19]). The red (black) solid line represents the universal ratio predicted for heavy fermions [19] and free-electron systems, respectively.

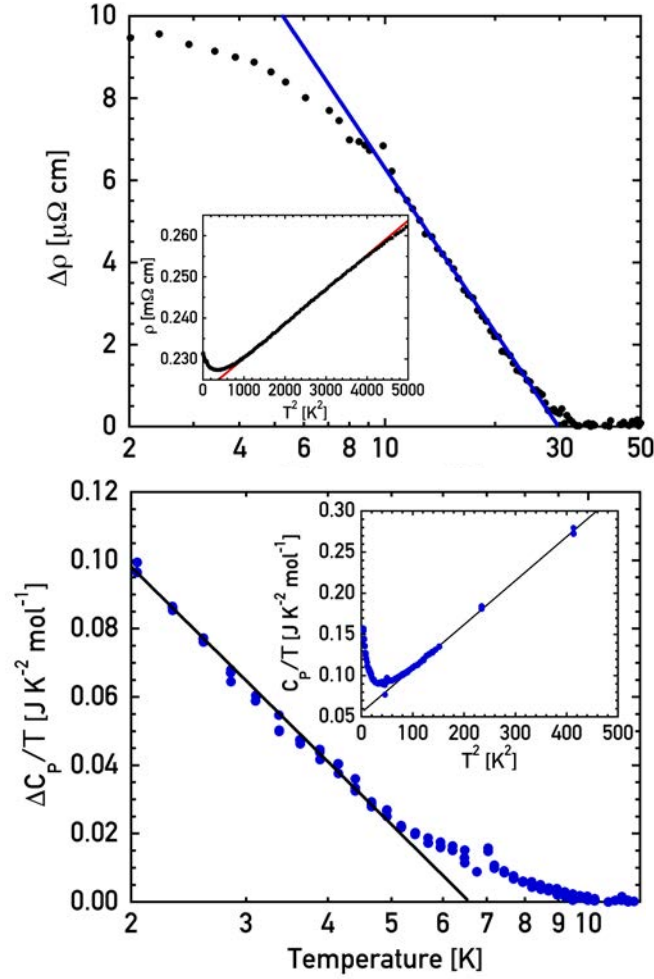


Figure 4. Top panel: Low-temperature dependence of the excess resistivity, $\Delta\rho$, with respect to the dependence, $\rho_{FL}(T) \sim \rho_0 + AT^2$, of a Fermi liquid followed at higher temperatures in the 30-60 K range. The Fermi liquid behavior is apparent from the ρ vs. T^2 plot in the inset, where the red line indicates a linear fit in the above range. In the main panel, the blue line is a guide to the eyes showing the logarithmic dependence of $\Delta\rho$ observed in the 10-30 K range, consistent with the behavior expected for a dilute Kondo system. Bottom panel: the same as above for the excess specific heat, $\Delta C_p/T$, with respect to the dependence, $C_{P,N}/T = \gamma + \beta T^2$, expected for a normal metal, where γ is the Sommerfeld coefficient and βT^2 represents the phonon contribution. In the inset, the C_p/T vs. T^2 plot shows that the above dependence is observed above 10 K. The linear fit (solid line) yields $\gamma=55.6 \text{ mJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ and a Debye temperature, $\Theta_D=294 \text{ K}$. In the main panel, note in the 3-10 K range the characteristic logarithmic dependence $\Delta C_p/T \sim -\ln(T)$ expected for a dilute Kondo system. The solid black line is a guide to the eyes; according to Eq.(3), its intercept with the horizontal axis at 6.5 K corresponds to a Kondo temperature $T_K \approx 7.4 \text{ K}$.

$\rho_0 + AT^2$, extrapolated down to 0 K from the experimental $\rho(T)$ vs. T^2 curve. In the limit of diluted impurities, following the well-established result of Kondo's perturbative theory [1] confirmed by subsequent studies including a self-consistent treatment by Nagaoka [24], one finds that $\Delta\rho(T)$ is described by an expansion of the type:

$$\Delta\rho(T) \sim \left(\lambda + \lambda^2 \ln \frac{D}{T} + \dots \right)^2 \quad (1)$$

where λ is a coupling constant and D is the bandwidth. This perturbative result is valid only at temperatures much higher than the characteristic Kondo temperature, $T \gg T_K$, where $T_K = D \exp(-1/\lambda)$. In the opposite limit, $T \ll T_K$, it was shown by various authors [22, 24–26] that the logarithmic divergence is removed as electron-electron interactions become unimportant and the system recovers a conventional Fermi liquid regime. This regime lead to a resistivity saturation described by the following Lorentzian dependence [24]:

$$\Delta\rho(T) = \Delta\rho(0) \left[1 + \frac{\pi^2}{3} (T/\Delta)^2 \right]^{-1} \quad (2)$$

where $\Delta = 1.14 T_c$. Eqs. (1,2) account for the behavior of the resistivity minimum observed previously in a variety of Kondo systems, such as CuFe or CuMn alloys [27, 28]. In agreement with the above predictions and similar to the behavior of metallic alloys, the present $\Delta\rho(T)$ data shown in Fig. 4 are well explained by a logarithmic rise followed by a saturation that is well approximated by a Lorentzian curve within the experimental error. A fit of the low-temperature $\Delta\rho(T)$ data in the 2-12 K range by using Eq. (2) yields a Kondo temperature $T_K = 27.6 \pm 0.2$ K, consistent with the estimate obtained by the rule of thumb that T_K approximately corresponds to the resistivity minimum. Such a Lorentzian-like saturation of the resistivity is not common to all Kondo systems. For example, in f -electron heavy-fermions, such as $Y_{1-x}U_xPd_3$ and related compounds, the logarithmic rise is followed by a linear rise up to the zero-temperature value, which was ascribed to a non Fermi liquid behavior in the zero-temperature limit [29, 30].

Our analysis of the specific heat data fully confirms the above conclusion of diluted Kondo system. Similar to the previous case of the resistivity data, the excess specific heat, $\Delta C_P(T)$, is determined by subtracting the usual dependence $C_{P,N}/T = \gamma + \beta T^2$ of a normal metal extrapolated down to zero temperature from the experimental $C_P(T)/T$ vs. T^2 curve (see inset of Fig. 4). The aforementioned fit at high-temperature yields, in addition to $\gamma = 55.6 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-2}$, $\beta = 0.533 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-4}$ corresponding to a Debye temperature $\Theta_D = 294 \text{ K}$. We then com-

pare the experimental $\Delta C_P(T)$ curve with the leading term of the perturbative result obtained by Appelbaum and Kondo [31]:

$$\frac{\Delta C_P(T)}{T} \sim \ln \frac{\Delta}{T} \quad (3)$$

where Δ is as before. The above expression predicts a logarithmic divergence of the excess specific heat, similar to the previous case of excess resistivity. As previously found in other well-studied Kondo systems, such as the f -electron heavy-fermion $Y_{1-x}U_xPd_3$ and related compounds mentioned above [29, 30], also in the present case the $\Delta\rho(T)/T$ curve clearly follows a $-\ln(T)$ dependence down to the lowest temperature measured of 2 K. According to Eq. (3), the temperature at which $\Delta\rho(T)$ vanishes yields an estimate of $\Delta \approx 6.5$ K, or $T_K \approx 7.4$ K. The discrepancy between this estimate of T_K and that previously obtained from the resistivity data is attributed to the opposite limits of validity of Eqs. (2) and (3) employed to obtain the estimates, which are $T \ll T_K$ and $T \gg T_K$, respectively. In fact, the 2-30 K temperature range studied falls in the regime $T \sim T_K$ between the two above limits, where perturbation theory fails and no simple expressions are available. With this *caveat*, the good agreement, apparent from Fig. 4, between both resistivity and specific heat data and the theoretical predictions of Eqs. (1-3) for the simple case of diluted Kondo impurity is remarkable. This clear Kondo behavior is not only unusual but also unexpected for a $3d$ transition metal sulfide, as localized magnetic impurities are typically associated with strongly directional f -orbitals. Further experimental and theoretical studies of the electronic properties may address this open question, which goes beyond the scope of the present work. At present, we put forward the hypothesis that localized V^{3+} d -electrons in $(Cu,V)S$ chain located between adjacent VS_2 layers. Such electrons act as a diluted chain of magnetic impurities interacting with the metallic d -states in the layers. The present system therefore offers a unique opportunity of studying the Kondo behavior in the regime of moderate electron-electron correlations characteristic of transition metal sulfides.

In conclusion, by means of resistivity and specific heat measurements on single crystals, we have presented experimental evidence of Kondo transition in the 2D Fermi liquid $(Cu_{2/3}V_{1/3})V_2S_4$. To the best of our knowledge, $(Cu_{2/3}V_{1/3})V_2S_4$ is a rare example of correlated electron system exhibiting the prototype signatures of both heavy-fermions in a broad 30-60 K temperature range and of single-impurity Kondo transition at low temperatures in the 10-20 K range. This finding offers the opportunity of studying the crossover from Fermi liquid to Kondo bound state in the regime of comparatively small mass-enhancements different from the usual case of heavy fermion

systems. This should enable a more reliable theoretical description of realistic Kondo systems and therefore contribute to the understanding of the breakdown of the Fermi liquid regime induced by electronic correlations.

* andrea.gauzzi@upmc.fr

- [1] J. Kondo, *Progress of Theoretical Physics* **32**, 37 (1964), ISSN 0033-068X, 1347-4081, 02860, URL <http://ptp.oxfordjournals.org/content/32/1/37>.
- [2] G. Gruner and A. Zawadowski, *Reports on Progress in Physics* **37**, 1497 (1974), ISSN 0034-4885, 00273, URL <http://iopscience.iop.org/0034-4885/37/12/001>.
- [3] D. C. Ralph and R. A. Buhrman, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3401 (1994), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.72.3401>.
- [4] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **403**, 512 (2000), ISSN 0028-0836, 00803, URL <http://www.nature.com/nature/journal/v403/n6769/full/403512a0.html>.
- [5] G. R. Stewart, *Reviews of Modern Physics* **73**, 797 (2001), 01041, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.73.797>.
- [6] D. Goldhaber-Gordon, H. Shtrikman, D. Mahalu, D. Abusch-Magder, U. Meirav, and M. A. Kastner, *Nature* **391**, 156 (1998), ISSN 0028-0836, 01925, URL <http://www.nature.com/nature/journal/v391/n6663/full/391156a0.html>.
- [7] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich, *Nature* **394**, 39 (1998), URL <http://dx.doi.org/10.1038/27838>.
- [8] S. Kondo, D. C. Johnston, C. A. Swenson, F. Borsa, A. V. Mahajan, L. L. Miller, T. Gu, A. I. Goldman, M. B. Maple, D. A. Gajewski, et al., *Physical Review Letters* **78**, 3729 (1997), 00000, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.78.3729>.
- [9] D. C. Johnston, C. A. Swenson, and S. Kondo, *Physical Review B* **59**, 2627 (1999), 00000, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.2627>.
- [10] Y. Klein, H. Moutaabbid, A. Soyer, M. D'Astuto, G. Rousse, J. Vigneron, A. Etcheberry, and A. Gauzzi, *Journal of Solid State Chemistry* **184**, 2333 (2011), ISSN 0022-4596, 00000, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022459611003628>.
- [11] I. Kawada, M. Nakano-Onoda, M. Ishii, M. Saeki, and M. Nakahira, *Journal of Solid State Chemistry* **15**, 246 (1975), ISSN 0022-4596, URL <http://www.sciencedirect.com/science/>

article/pii/0022459675902091.

- [12] H. Nozaki, Y. Ishizawa, M. Saeki, and M. Nakahira, *Physics Letters A* **54**, 29 (1975), ISSN 0375-9601, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960175905939>.
- [13] A. H. Thompson, *Physical Review Letters* **35**, 1786 (1975), 00000, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.35.1786>.
- [14] M. J. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **20**, 1439 (1968), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.20.1439>.
- [15] K. Miyake, T. Matsuura, and C. Varma, *Solid State Communications* **71**, 1149 (1989), ISSN 0038-1098, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109889907291>.
- [16] D. B. McWhan and T. M. Rice, *Physical Review Letters* **22**, 887 (1969), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.22.887>.
- [17] Y. Maeno, K. Yoshida, H. Hashimoto, S. Nishizaki, S.-i. Ikeda, M. Nohara, T. Fujita, A. P. Mackenzie, N. E. Hussey, J. G. Bednorz, et al., *Journal of the Physical Society of Japan* **66**, 1405 (1997), ISSN 0031-9015, 00000, URL <http://journals.jps.jp/doi/abs/10.1143/JPSJ.66.1405>.
- [18] K. Kadowaki and S. B. Woods, *Solid State Communications* **58**, 507 (1986), ISSN 0038-1098, 00787, URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109886907854>.
- [19] P. A. Lee, T. M. Rice, J. W. Serene, L. J. Sham, and J. W. Wilkins, *Comments on Condensed Matter Physics* **12**, 99 (1986).
- [20] A. Menth and J. P. Remeika, *Physical Review B* **2**, 3756 (1970), 00000, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.2.3756>.
- [21] K. Takase, H. Negishi, M. Sasaki, and M. Inoue, *Journal of Low Temperature Physics* **103**, 107 (1996), ISSN 0022-2291, 1573-7357, 00008, URL <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00754659>.
- [22] K. G. Wilson, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773 (1975), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.47.773>.
- [23] Nozières, Ph. and Blandin, A., *J. Phys. France* **41**, 193 (1980), URL <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01980004103019300>.

- [24] Y. Nagaoka, *Phys. Rev.* **138**, A1112 (1965), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.138.A1112>.
- [25] P. W. Anderson, *Journal of Physics C: Solid State Physics* **3**, 2436 (1970), URL <http://stacks.iop.org/0022-3719/3/i=12/a=008>.
- [26] P. Nozières, *Journal of Low Temperature Physics* **17**, 31 (1974), URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00654541>.
- [27] P. Monod, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 1113 (1967), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.19.1113>.
- [28] C. Rizzuto, *Reports on Progress in Physics* **37**, 147 (1974), URL <http://stacks.iop.org/0034-4885/37/i=2/a=001>.
- [29] C. L. Seaman, M. B. Maple, B. W. Lee, S. Ghamaty, M. S. Torikachvili, J.-S. Kang, L. Z. Liu, J. W. Allen, and D. L. Cox, *Physical Review Letters* **67**, 2882 (1991), 00000, URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.67.2882>.
- [30] M. B. Maple, C. L. Seaman, D. A. Gajewski, Y. Dalichaouch, V. B. Barbetta, M. C. de Andrade, H. A. Mook, H. G. Lukefahr, O. O. Bernal, and D. E. MacLaughlin, *Journal of Low Temperature Physics* **95**, 225 (1994), ISSN 1573-7357, URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF00754938>.
- [31] J. A. Appelbaum and J. Kondo, *Phys. Rev. Lett.* **19**, 906 (1967), URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.19.906>.

Chapitre V : $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$: un isolant de Mott ou d'Anderson ?

Dans ce dernier chapitre dédié aux principaux résultats de ce travail de thèse, nous considérons une nouvelle phase 2D, $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$, toujours dérivée de la phase 1T- VS_2 , où les effets de dopage des plans VS_2 se combinent à des effets de dimensionnalité réduite. Déjà dans le cas des composés dits « misfit » $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{S})_{1+\alpha}\text{VS}_2$ avec $R = \text{Sr}$ et Pb ^{118,119}, des travaux précédents ont montré que le dopage des plans VS_2 via la substitution hétérovalente de l'ion La^{3+} peut induire une transition métal-isolant¹¹⁸. L'effet du dopage x sur les propriétés de transport est montré dans la figure V. A noter l'importante variation de résistivité en fonction de x et, notamment, une suppression de la phase isolante pour $x > 0,3$. Ce résultat démontre la possibilité de modifier radicalement l'état fondamental des composés MX_2 par l'insertion d'un bloc réservoir de charge entre les plans. Ce résultat est intéressant dans le contexte du présent travail car la structure « misfit » $(\text{La}_{1-x}\text{R}_x\text{S})_{1+\alpha}\text{VS}_2$ peut être vue comme dérivée de la structure 1T- VS_2 par l'empilement alterné d'une couche de type 1T- MX_2 et d'une couche AX de structure sel gemme (type NaCl). La caractéristique de cette structure est la non commensurabilité du ratio $1 + \alpha$ du paramètre de maille des deux couches.

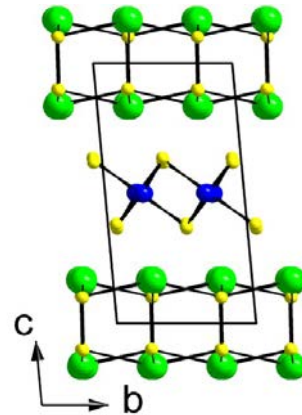
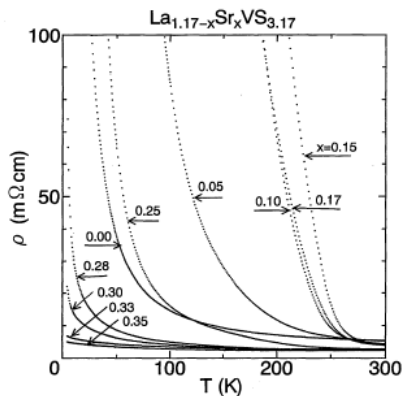


Figure V: A gauche, la résistivité électrique ρ de $\text{La}_{1,17-x}\text{Sr}_x\text{VS}_{3,17}$ selon Yasui *et al.*¹¹⁸. A droite, la structure de type « misfit » de $(\text{LaS})_{1,196}\text{VS}_2$ avec les atomes de lanthane en vert, de vanadium en bleu et de soufre en jaune d'après V. Ta Phuoc *et al.*¹²⁰

La compréhension de cette TMI est cependant une tâche difficile en raison de la complexité de la structure cristalline des phases « misfit ». Tout au long de cette thèse, nous avons essayé d’aborder la question en étudiant des phases ayant une structure plus simple. Dans ce chapitre, nous considérons un nouveau composé $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$ dont le caractère 2D est exacerbé par l’intercalation d’un sous réseau qui sépare fortement les plans. Ce sous-réseau est constitué d’agrégats linéaires de vanadium caractéristiques de la structure des pérovskites hexagonales (ex. BaVS_3). La caractéristique 1D de ces agrégats (figure V.1)¹²¹ favorise la localisation des charges dans les plans VS_2 . Notre étude sur des monocristaux de $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$ a mis en évidence un comportement isolant marqué qui contraste le comportement semi-métallique ou métallique des composés discutés dans les chapitres précédents. A première vue, ce résultat confirme un scénario de localisation Anderson pour un système 2D. En effet, un modèle de bande simple prédirait un état métallique car, dans le cadre de ce modèle, la bande t_{2g} serait partiellement occupée. D’autre part, des mesures magnétiques dévoilent une susceptibilité de Pauli bien plus élevée que celle attendue pour un isolant. Cette propriété suggère une renormalisation significative des bandes due aux corrélations électroniques. Ce deuxième scénario de Mott pourrait donc également expliquer l’état isolant observé. Une étude supplémentaire par photoémission d’électron résolue en angle serait pertinente afin d’observer un éventuel gap dans le spectre électronique, une signature de l’état de Mott.

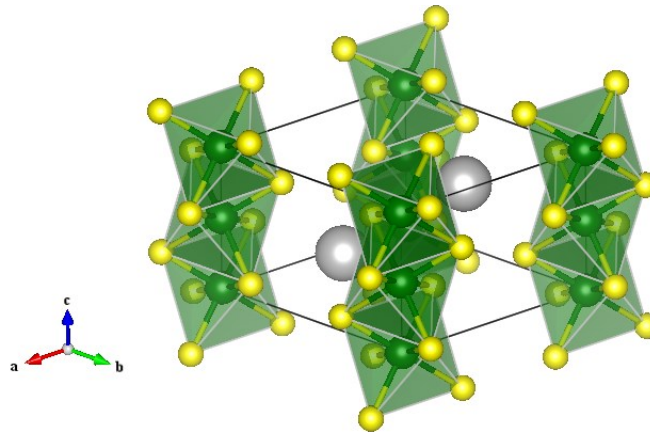


Figure V.1 : La pérovskite hexagonale BaVS_3 (structure de type BaNiO_3 , $P63/mmc$) montrant les clusters de V à base d’octaèdre VS_6 . V (vert), Ba (gris) et S (jaune) visualisés sur Vesta^{121, 117}.

Publication

Ce travail a abouti à la publication “Weak Localization and Mott State in Two-Dimensional $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$,” par Y. Klein, H. Moutaabbid, N. Boubiche, A. Soyer, G. Rousse et A. Gauzzi dans *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25**, 435604 (8pp) (2013).

Weak localization and Mott state in two-dimensional $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2013 J. Phys.: Condens. Matter 25 435604

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/25/43/435604>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 134.157.146.58

This content was downloaded on 27/10/2013 at 17:07

Please note that [terms and conditions apply](#).

Weak localization and Mott state in two-dimensional $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$

Y Klein, H Moutaabbid, N Boubiche, A Soyer, G Rouse and A Gauzzi

Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés (IMPMC), CNRS UMR 7590, Université Pierre et Marie Curie (UPMC), 4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

E-mail: yannick.klein@impmc.upmc.fr

Received 12 June 2013, in final form 9 September 2013

Published 8 October 2013

Online at stacks.iop.org/JPhysCM/25/435604

Abstract

We report on the high-pressure synthesis, structural study and physical properties of a new layered compound, $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$. Single-crystals of ~ 0.3 mm size were synthesized at the optimized growth conditions of 6 GPa and 1600 °C. The refinement of x-ray diffraction data indicates that the crystal structure is monoclinic (space group $C2/c$), with cell parameters $a = 8.7165(7)$ Å, $b = 15.1096(13)$ Å, $c = 23.111(2)$ Å, and $\beta = 98.734(9)$. The structure consists of a stacking of VS_2 layers with a CdI_2 -type structure within the ab -plane connected by trimers of face-sharing VS_6 octahedra oriented along the out-of-plane direction. Salient features are a 4+ valence of the V ions in the planes and a 3+ valence in the trimers and a large stripe-like modulation of the V–V distances in the planes leading to quasi-one-dimensional properties. The magnetic susceptibility displays a large temperature-independent contribution, χ_0 , in addition to a moderate Curie–Weiss term. In the 300–120 K range, the electrical resistivity is described well by a semiconducting-like behaviour with a room-temperature value of ~ 1.2 – 10 m Ω cm and a modest activation energy of ~ 13.5 meV. At lower temperatures, a crossover to a one-dimensional variable range hopping regime is observed, supporting a scenario of a correlated 1D system.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

For the past twenty years, the interplay of charge, spin and orbital degrees of freedom in transition metal oxides have been actively studied as it governs extraordinary properties, such as the colossal magnetoresistance in manganese oxides [1]. It is surprising that transition metal sulfides have been relatively little studied in this context, considering that valence changes are enhanced in these compounds by the amphoteric property of sulfur. Previous studies on CuFeS_2 (chalcopyrite) and Fe_3S_4 spinels [2, 3] have revealed some unique features of the intermediate valence states of iron not observed in oxides. Notably, the valence of the Fe ion is sensitive to the metallic character of the system, which is controlled by the U Hubbard term. This observation suggests that charge fluctuations may play an important role in controlling the Mott transition, a crucial

issue for understanding high-temperature superconductivity in cuprates.

In this work we address the above question by studying the stability of the metallic state in quasi-two-dimensional (2D) vanadium sulfides with a CdI_2 -type structure, where electronic correlations are enhanced by the low dimensionality. It is recalled that pristine 1T- VS_2 is a borderline system, as it displays semimetallic properties and charge density wave instability [4, 5]. We focus on the Sr–V–S system, which is interesting for the very different properties reported. Most notable is the misfit-layer compound $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{VS}_{3+\delta}$, which exhibits a Mott transition controlled by electronic doping [6]. SrV_2S_5 [7], which in fact was found to be an oxysulfide $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22}\text{O}_2$ [8, 9], exhibits a semiconducting resistivity; this is surprising, considering its $\text{V}^{3.5+}$ electronic state, which should stabilize with a metallic behaviour within a conventional band picture. On the other hand, SrV_2S_4 is a metallic conductor with a high carrier

density, as demonstrated by a strong temperature-independent susceptibility [10]. However, its crystal structure has not been solved yet and the chemical composition is uncertain.

Here we report on the structure and physical properties of the 2D compound $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$, which is formed by a stacking of CdI_2 -type VS_2 layers connected by trimers of face-sharing VS_6 octahedra. Our data show an insulating behaviour concomitant with a $3d^1$ electronic state of the V ions in the planes, a signature of a Mott insulator. A detailed structural analysis suggests that this result is caused by a strong stripe-like structural modulation in the plane, thus inducing an effective 1D character of the electronic structure which is unstable versus the opening of a charge gap.

2. Experimental details

$\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$ single-crystals were grown under high-pressure at optimized conditions of 6 GPa and 1600 °C for one day using a Paris-Edinburgh press. The details of the high-pressure setup are reported elsewhere [11]. In summary, a hexagonal BN cell was filled with a mixture of finely ground SrS (Sigma, 99.9%), vanadium metal (Cerac 99.7%) and sulfur (Sigma 99.98%) powders in a 3:5:8 ratio. After synthesis, the sample is quenched down to ambient temperature in a few seconds in order to prevent the formation of competing phases during a slow cool-down. The recovered samples consist of a mixture of black single-crystals within a polycrystalline matrix mainly formed by SrS and $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$ powders, as indicated by x-ray diffraction analysis. A dozen single-crystals of size up to $0.3 \times 0.3 \times 0.1 \text{ mm}^3$ were selected from the same batch in order to determine the chemical composition by means of energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS). For this analysis, we used a field emission scanning electronic microscope (Ultra 5S Zeiss) operating at 15 kV and equipped with a Bruker AXS (125 eV) apparatus for the determination of the chemical composition.

One $\sim 80 \text{ }\mu\text{m}$ size crystal was selected for room-temperature structure determination using single-crystal x-ray diffraction. We employed an Oxford Xcalibur diffractometer equipped with a Mo $K\alpha$ radiation source ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) and controlled by the CrysAlis software [12]. The data were analysed using the SIR2004 [13] and crystals [14] software for structure determination and refinement.

A few larger crystals were further studied by means of magnetization, M , and dc electrical resistivity, ρ , measurements in the 2–300 K range. The former measurements were carried out using a commercial Quantum Design Magnetic Property Measurement System (MPMS). In order to obtain a satisfactory signal-to-noise ratio, about 50 single-crystals with a total mass of 3.58 mg were measured simultaneously. The crystals were aligned with the ab -planes parallel to the magnetic field. The dc electrical resistivity measurements of single-crystals were carried out in a bar four-probe configuration using a commercial Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS).

Table 1. Crystal data and conditions of data collection from the Oxford XCalibur diffractometer at room temperature.

| Crystallographic data | |
|--|--|
| Symmetry | Monoclinic ($C 1 2/c 1$, No. 15) |
| Cell parameters | $a = 8.7165(7) \text{ \AA}$, $b = 15.1096(13) \text{ \AA}$, $c = 23.111(2) \text{ \AA}$, $\beta = 98.734(9)$ |
| $V (\text{\AA}^3)$ | 3008.4(5) |
| Z | 8 |
| Calculated density (g cm^{-3}) | 3.842 |
| Data collection ($T = 293 \text{ K}$) | |
| Crystal size (mm^3) | approx. $0.070 \times 0.075 \times 0.025$ |
| Source of radiation | Mo $K\alpha$ with graphite monochromator |
| Diffractometer | Oxford Xcalibur S |
| Detector | KM4CCD/Sapphire |
| Frames acquired | 1231 (in 16 scans) |
| Scan step size (deg) | 1 |
| Measured reflexions | 23 349 |
| Max h, k, l | 11, 19, 29 |
| Absorption coefficient (mm^{-1}) | 15.012 |
| Structure solution | |
| Programs used | CrysAlisPro (Oxford, data processing) SIR2004 (structure solution) Crystals (refinement) |
| Reflexion used in the refinement | 6509 |
| No. of refined parameters | 174 |
| Largest diff. peak and hole ($e \text{ \AA}^{-3}$) | 3.57 |
| Reliability factor R | 0.0557 ($I > 3\sigma(I)$) |
| Weighted reliability factor wR | 0.0604 ($I > 3\sigma(I)$) |
| Goodness of fit | 1.11 |

3. Results

In order to ensure a reliable measure of the composition, we performed an EDS analysis on several spots on the surface of each crystal. Typical standard deviations were less than 1% for each crystal, indicating a good homogeneity. The average chemical composition was as follows $[\text{S}]/[\text{V}] \sim 2.18 \pm 0.10$ and $[\text{S}]/[\text{Sr}] \sim 3.62 \pm 0.11$, which corresponds to the chemical formula $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$. This result was employed for structure determination using single-crystal x-ray diffraction. In table 1 we report a summary of the experimental conditions employed for this study. After absorption correction, our data analysis suggests a monoclinic unit cell with $a = 8.7165(7) \text{ \AA}$, $b = 15.1096(13) \text{ \AA}$, $c = 23.111(2) \text{ \AA}$, with $\beta = 98.734(9)$. The most probable space group, $C2/c$, was selected for structure determination using the SIR2004 software. The refinement yielded an isotropic R as large as 11% and the anisotropic thermal factor of the sulfur atom in special position S12 was anomalously large. From table 2, it is noted that this is one of the two S sites (together with the S11 one) bonded only with Sr. This anomaly was further enhanced using lower symmetry space groups with an increase of the

Table 2. Atomic positions, site occupancy and bond valence sum (BVS) of vanadium in Sr₃V₅S₁₁. Note that V1, V3, V4, and V5 are located in the VS₂ layer, while V6 and V2 occupy the edge and the central part of the trimers, respectively.

| Atom | Site | <i>x</i> | <i>y</i> | <i>z</i> | Occ. | BVS |
|------|------------|--------------|--------------|--------------|------|-------|
| Sr1 | 8 <i>f</i> | 0.175 66(13) | 0.374 00(7) | 0.677 30(6) | 1.0 | |
| Sr2 | 8 <i>f</i> | 0.064 61(12) | 0.680 42(10) | 0.674 94(5) | 1.0 | |
| Sr3 | 8 <i>f</i> | 0.657 29(15) | 0.473 12(8) | 0.676 01(6) | 1.0 | |
| V1 | 8 <i>f</i> | 0.041 91(19) | 0.596 06(11) | 0.499 69(8) | 1.0 | +4.00 |
| V2 | 4 <i>e</i> | 0 | 0.176 4(2) | 3/4 | 1.0 | +3.16 |
| V3 | 4 <i>d</i> | 1/4 | 1/4 | 1/2 | 1.0 | +3.91 |
| V4 | 8 <i>f</i> | 0.694 23(19) | 0.540 91(13) | 0.498 13(9) | 1.0 | +3.94 |
| V5 | 8 <i>f</i> | 0.395 9(2) | 0.670 89(17) | 0.496 14(8) | 1.0 | +3.91 |
| V6 | 8 <i>f</i> | 0.445 95(17) | 0.677 07(14) | 0.628 17(7) | 1.0 | +3.12 |
| S1 | 8 <i>f</i> | 0.222 0(3) | 0.579 83(16) | 0.436 21(13) | 1.0 | |
| S2 | 8 <i>f</i> | 0.491 9(3) | 0.556 96(17) | 0.559 05(12) | 1.0 | |
| S3 | 8 <i>f</i> | 0.364 9(3) | 0.787 27(19) | 0.687 94(15) | 1.0 | |
| S4 | 8 <i>f</i> | 0.849 0(3) | 0.631 54(16) | 0.561 26(12) | 1.0 | |
| S5 | 8 <i>f</i> | 0.944 9(3) | 0.725 69(16) | 0.441 34(13) | 1.0 | |
| S6 | 8 <i>f</i> | 0.356 0(3) | 0.565 79(18) | 0.688 01(14) | 1.0 | |
| S7 | 8 <i>f</i> | 0.131 0(3) | 0.488 38(16) | 0.567 14(12) | 1.0 | |
| S8 | 8 <i>f</i> | 0.204 5(3) | 0.700 33(16) | 0.560 06(13) | 1.0 | |
| S9 | 8 <i>f</i> | 0.692 8(3) | 0.673 4(2) | 0.685 91(11) | 1.0 | |
| S10 | 8 <i>f</i> | 0.583 5(3) | 0.655 00(16) | 0.432 06(17) | 1.0 | |
| S11 | 4 <i>e</i> | 0 | 0.842 6(2) | 3/4 | 1.0 | |
| S12 | 8 <i>f</i> | 0.012 2(10) | 0.512 0(5) | 0.766 9(3) | 0.5 | |

Table 3. Thermal displacement parameters in Sr₃V₅S₁₁. Anisotropic thermal displacement were refined except for S12, for which isotropic conditions have been used.

| Atom | <i>U</i> _{iso} or <i>U</i> _{eq} ^a | <i>U</i> ₁₁ | <i>U</i> ₂₂ | <i>U</i> ₃₃ | <i>U</i> ₂₃ | <i>U</i> ₁₃ | <i>U</i> ₁₂ |
|------|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| Sr1 | 0.029 | 0.0251(7) | 0.0252(7) | 0.0329(8) | 0.0083(6) | -0.0050(5) | -0.0084(6) |
| Sr2 | 0.035 | 0.0125(5) | 0.0490(8) | 0.0438(7) | -0.0232(8) | 0.0051(5) | 0.0002(6) |
| Sr3 | 0.033 | 0.0386(8) | 0.0255(7) | 0.0409(9) | 0.0084(6) | 0.0211(6) | 0.0145(6) |
| V1 | 0.013 | 0.0058(9) | 0.0130(10) | 0.0190(11) | 0.0014(8) | 0.0015(8) | 0.0006(7) |
| V2 | 0.015 | 0.0101(11) | 0.0134(12) | 0.0232(15) | 0.0000 | 0.0048(10) | 0.0000 |
| V3 | 0.029 | 0.0340(18) | 0.0288(17) | 0.027(2) | 0.0091(15) | 0.0169(15) | 0.0087(14) |
| V4 | 0.018 | 0.0089(10) | 0.0253(11) | 0.0216(12) | -0.0102(9) | 0.0048(9) | -0.0023(8) |
| V5 | 0.026 | 0.0298(10) | 0.0303(12) | 0.0156(10) | 0.0024(11) | -0.0039(9) | -0.0056(10) |
| V6 | 0.017 | 0.0117(8) | 0.0185(9) | 0.0216(10) | -0.0013(10) | 0.0016(8) | 0.0016(9) |
| S1 | 0.013 | 0.0090(13) | 0.0100(14) | 0.0231(17) | -0.0024(13) | 0.0097(12) | -0.0013(11) |
| S2 | 0.011 | 0.0059(13) | 0.0095(14) | 0.0188(17) | -0.0008(12) | 0.0030(11) | 0.0012(10) |
| S3 | 0.020 | 0.0084(12) | 0.0212(16) | 0.0292(19) | 0.0068(14) | 0.0009(11) | 0.0009(11) |
| S4 | 0.013 | 0.0044(13) | 0.0087(13) | 0.0248(17) | 0.0004(13) | 0.0025(11) | -0.0007(11) |
| S5 | 0.012 | 0.0066(13) | 0.0076(14) | 0.0216(17) | -0.0013(12) | 0.0033(11) | 0.0016(10) |
| S6 | 0.016 | 0.0106(13) | 0.0177(16) | 0.0190(18) | 0.0012(12) | -0.0016(11) | -0.0006(11) |
| S7 | 0.011 | 0.0068(12) | 0.0064(13) | 0.0193(15) | 0.0008(12) | 0.0018(11) | 0.0002(10) |
| S8 | 0.017 | 0.0024(12) | 0.0170(16) | 0.0304(17) | 0.0008(13) | 0.0001(12) | -0.0032(10) |
| S9 | 0.017 | 0.0132(12) | 0.0183(13) | 0.0223(15) | 0.0017(16) | 0.0073(12) | -0.0012(13) |
| S10 | 0.031 | 0.0088(14) | 0.0052(15) | 0.082(3) | 0.0025(15) | 0.0121(15) | 0.0001(11) |
| S11 | 0.025 | 0.0133(19) | 0.011(2) | 0.050(3) | 0.0000 | 0.0059(19) | 0.0000 |
| S12 | 0.049 ^a | | | | | | |

^a *U*_{iso} was used during refinement for S12.

R factor. Coming back to the previous *C2/c* space group, and due to the very elongated thermal ellipsoid of S12, we considered the possibility that S12 is split into two general positions with half occupancy, assuming a random distribution between two sites.

This attempt was successful, as indicated by the results reported in table 2. The best refinement yielded negligible differences between the calculated and observed charge densities, $|\Delta\rho| < 3.57 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ and good statistical indicators, $R = 0.0557$ and $R_w = 0.0604$. We used 6509 reflections with $I > 3\sigma$ and 174 free parameters, symmetric equivalent

reflections were not merged and anomalous diffusion was taken into account due to the presence of heavy Sr atoms. For all atoms, except S12, anisotropic thermal factors were refined. In the refined structure, all atoms occupy the general 8*f* position, except V, which occupies the 4*d* and 4*e* sites, and S11, which occupies the 4*e* site as well. Thermal parameters and selected bond lengths are listed in tables 3 and 4. The refined crystal structure (see figure 1) consists of a stacking of VS₂ layers with a distorted CdI₂-type structure defined by a two-dimensional (2D) array of edge-shared irregular VS₆ octahedra, and connected through short columns of trimers of

Table 4. Selected interatomic distances (Å).

| | | | |
|-------------|----------|------------|------------|
| V1–S1 | 2.319(3) | V5–S8 | 2.431(3) |
| V1–S4 | 2.422(3) | V5–S10 | 2.380(4) |
| V1–S5 | 2.454(3) | V6–S2 | 2.490(3) |
| V1–S7 | 2.362(3) | V6–S3 | 2.340(4) |
| V1–S7 | 2.305(3) | V6–S5 | 2.472(3) |
| V1–S8 | 2.416(3) | V6–S6 | 2.384(3) |
| V2–S3 (×2) | 2.395(4) | V6–S8 | 2.455(3) |
| V2–S6 (×2) | 2.424(4) | V6–S9 | 2.354(3) |
| V2–S9 (×2) | 2.403(2) | V1–V1 | 2.994(3) |
| V3–S4 (×2) | 2.363(3) | V1–V3 (×2) | 3.448(2) |
| V3–S5 (×2) | 2.357(3) | V1–V4 | 3.089(2) |
| V3–S10 (×2) | 2.437(3) | V1–V4 | 3.138(2) |
| V4–S1 | 2.414(3) | V1–V5 | 3.299(3) |
| V4–S2 | 2.432(3) | V1–V5 | 3.562(3) |
| V4–S2 | 2.430(3) | V2–V6 (×2) | 2.7832(17) |
| V4–S4 | 2.286(3) | V3–V4 (×2) | 3.196(2) |
| V4–S7 | 2.343(3) | V3–V5 (×2) | 3.298(2) |
| V4–S10 | 2.406(4) | V4–V4 | 3.618(2) |
| V5–S1 | 2.339(3) | V4–V5 | 3.254(3) |
| V5–S2 | 2.325(4) | V4–V5 | 3.303(3) |
| V5–S5 | 2.418(4) | V5–V5 | 3.515(3) |
| V5–S8 | 2.428(4) | V5–V6 (×2) | 3.018(2) |

face-sharing VS_6 octahedra. These columns are perpendicular to the VS_2 layers and separated by a distance of 8.722(3) Å in the ab -plane; the Sr ions occupy the space between trimers. This structural arrangement suggests the alternative chemical formula $[Sr_6V_3S_8][VS_2]_7$.

All Sr–S distances fall in the 3.00–3.13 Å range, consistent with the value of 3.080 Å in the high-pressure tetragonal phase of SrS_2 [15]. This confirms the high density of $Sr_3V_5S_{11}$ and its stability at high pressure. A bond valence sum analysis shows that the valence of the V ions is close to 4+ in the plane and close to 3+ in the trimers. Specifically, we obtained valences of 4.00, 3.16, 3.91, 3.94, 3.91 and 3.12 for the V1, V2, V3, V4, V5 and V6 sites, respectively [16]. Thus, in the following, we shall assume $3d^1$ and $3d^2$ electronic states for the plane and trimer V sites, respectively. The VS_6 octahedra in the VS_2 layers are found to be significantly distorted, as indicated by V–S bond distances varying in the 2.286–2.454 Å range. For comparison, it is recalled that 1T- VS_2 is characterized by a unique V–S bond distance of 2.349 Å [4]. An even larger 2.994–3.618 Å range of V–V bond distances is found in the VS_2 layer, which corresponds to a sizeable modulation of the V–V distances schematically shown in figure 2. Considering an average distance of 3.217 Å (the V–V bond distance in 1T- VS_2), the modulation describes a stripe-like pattern of weak and strong V–V interactions. The strongly bonded V1, V3 and V4 ions form linear clusters separated by isolated V5 atoms. A similar modulation was reported by Cario *et al* on the misfit-layer compound $(LaS)_{1.196}VS_2$, where a bond distance of 3.4 Å was proposed as a threshold value for the bonding between V ions [17]. In the latter compound, the modulation is caused by the lattice mismatch between the rocksalt LaS and the hexagonal VS_2 layers and is probably enhanced by electronic effects. By taking into account this observation, in the present $Sr_3V_5S_{11}$ system, we argue that the competition between V–V interactions in edge-sharing and face-sharing

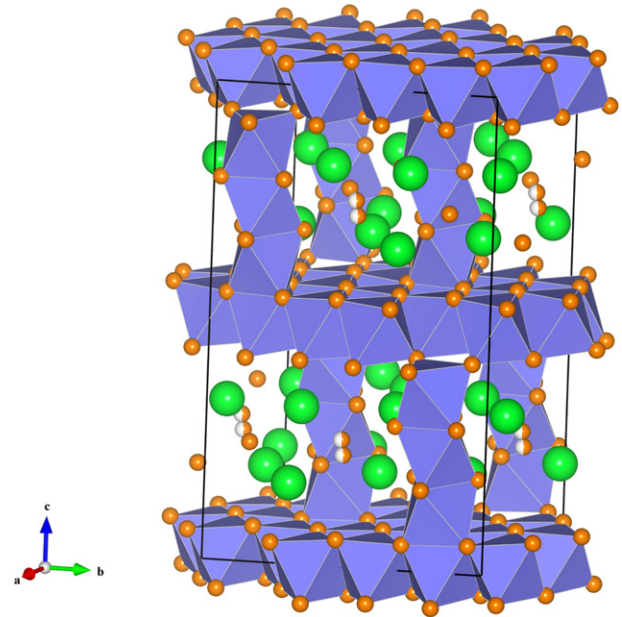


Figure 1. Crystallographic structure of $Sr_3V_5S_{11}$ represented with the VESTA program [28]. Sr and S atoms are represented by large green and small orange spheres, respectively. V atoms are situated at the centre of the blue octahedra.

octahedra might be the driving force for the modulation. The modulated V lattice in the VS_2 layer is hexagonal, with the parameter $a_{\text{plane}} = \sqrt{7}a$, where a (~ 3.296 Å) is the V–V distance in the undistorted hexagonal VS_2 layer. The same type of modulation is found in $Sr_6V_9S_{22}O_2$, but the amplitude of the modulation is much weaker [8].

The V^{3+} valence in the trimers is confirmed by the comparatively large V–S mean distances of the V(2) S_6 and V(6) S_6 octahedra, 2.407 and 2.416 Å, respectively, as compared to an average value of 2.385 Å in the one-dimensional (1D) $BaVS_3$ characterized by a V^{4+} valence [18]. Whilst the V6–V2 distance of 2.783 Å inside the trimer is close to the value of 2.805 Å found in $BaVS_3$, the distance between the V5 ion in the plane and the V6 ion in the trimer is 3.018 Å, a value significantly larger.

In conclusion, $Sr_3V_5S_{11}$ displays significant structural differences as compared to both the 1D $BaVS_3$ and the 2D 1T- VS_2 compounds and should not be regarded as a combination of the two. Metallic properties are expected for the network formed by the infinite chains of the V1, V3 and V4 ions along the in-plane a or b direction and the finite ones of the V5–V6–V2–V6–V5 ions along the out-of-plane direction, considering that the charge in the VS_2 layers is close to 1 e/V ion. The reason is that, independent of the distortion of the VS_6 octahedra, the t_{2g} triplet should be partially occupied.

Our in-plane electrical resistivity data, ρ_{ab} , show that this is not the case (see figure 3). We found a semiconducting-like behaviour in the 2–300 K range, with room-temperature resistivity values of 1.4 and 3.9 mΩ cm for the two samples, a factor of three to eight higher than the value of 0.5 mΩ cm reported for $Sr_6V_9S_{22}O_2$ [9]. Other $Sr_3V_5S_{11}$ single-crystals exhibited values in the 1.2–10 mΩ cm range.

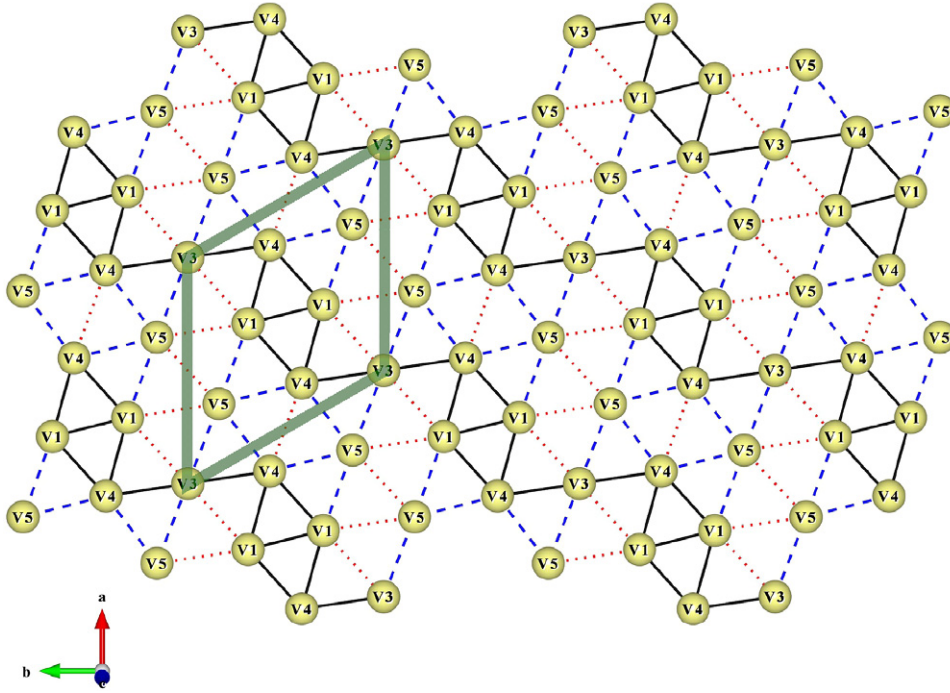


Figure 2. Projection of the VS₂ layer in the *ab*-plane. Solid black, dashed blue and dotted red lines represent short (2.994–3.196 Å), medium (3.254–3.303 Å) and long (3.448–3.618 Å) V–V bonds. Green thick lines show the $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ supercell. For clarity, only V atoms are shown.

Such a variation can be explained by differences in: (i) charge concentrations due to a deficiency or excess of sulfur; (ii) impurity concentrations; (iii) orientations of the current lines with respect to the 1D stripe-like modulation, which should lead to a significant anisotropy of the transport within the *ab*-plane. In the 120–300 K range, the data are described well by a thermally activated behaviour, as shown by the Arrhenius plot in the inset of figure 3. For both samples, we find small activation energies, $E_a = 13.5$ meV, similar to those reported for Sr₆V₉S₂₂O₂ ($E_a = 28$ meV) [7]. At lower temperatures, the data deviate from the above Arrhenius-like behaviour consistently with a variable range hopping (VRH) mechanism described by the expression:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^p \quad (1)$$

where $p = 1/(d + 1)$ and d is the dimension of the system. To evaluate p at a given temperature, we use the logarithmic derivative of the resistivity:

$$W = \frac{\partial \ln(\rho)}{\partial \ln(T)} = -p \left(\frac{T_0}{T}\right)^p. \quad (2)$$

This expression shows that p is directly determined from the slope of the $\ln(-W)$ versus $\ln(T)$ data, as done in figure 4 for the data of sample 1. For $T > 120$ K, the data are well described by equation (1) with $p \sim 1$, which corresponds to the special case of the Arrhenius regime mentioned above. At low temperatures, for $T < 20$ K, $\rho(T)$ enters a well-defined VRH regime with $p = \frac{1}{2}$ (or $d = 1$). In the intermediate temperature range $20 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$, no well-defined value of p accounts for the data, which indicates

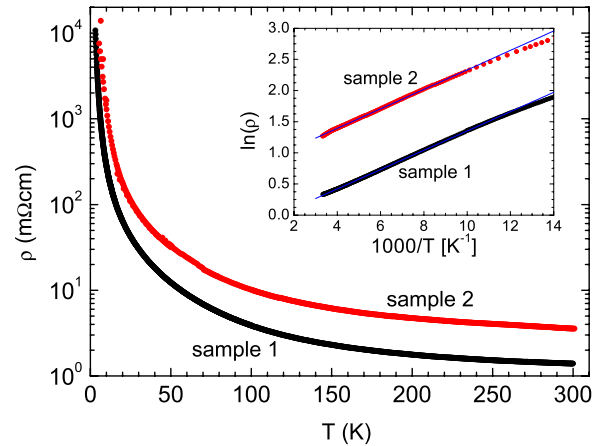


Figure 3. Temperature dependence of the electrical resistivity for two crystals of different batches of Sr₃V₅S₁₁. The inset shows $\ln(\rho)$ versus T^{-1} , where solid blue lines are fits to an activation-type law.

a crossover between the Arrhenius-like regime and the VRH regime. Note that the VRH transport mechanism is common in 2D compounds containing VS₂ layers and 1D-like and 3D-like VRH behaviour was indeed previously reported in (LaS)_{1.196}VS₂ [19] and Sr₆V₉S₂₂O₂ [8], respectively.

In order to get a further insight into the localized character of the carriers, we studied the magnetic susceptibility data as a function of temperature, $\chi(T)$. Figure 5 shows the FC curve for an applied magnetic field of 0.1 T. The data do not exhibit long-range magnetic order down to 2 K. Short-range order is also excluded, for no hysteresis between ZFC and FC curves was found. For $T > 50$ K, the data

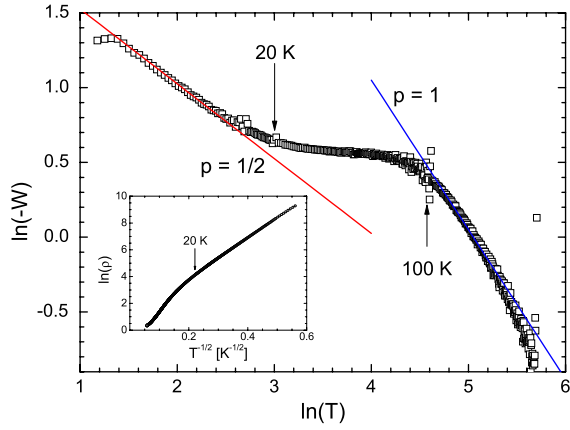


Figure 4. Plot of $\log(-W)$ as a function of $\log(T)$ (see the text). The inset shows $\ln(\rho)$ versus $T^{-1/2}$.

follow a conventional Curie–Weiss behaviour in addition to a temperature-independent term, χ_0 :

$$\chi = \chi_0 + C/(T - \theta) \quad (3)$$

where $C = N_A \mu_{\text{eff}}^2 \mu_B^2 / 3k_B$ is the Curie constant, N_A is the Avogadro number, k_B is the Boltzmann constant and μ_B is the Bohr magneton. A data fit yields $\chi_0 \sim 2.3 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$, $C = 0.43 \text{ emu K mol}^{-1}$ and $\theta = -10 \text{ K}$. The small negative θ temperature indicates a modest antiferromagnetic (AFM) coupling. C and χ_0 will be considered separately in the following interpretations. The above C value corresponds to an effective moment, $\mu_{\text{eff}} = 1.85 \mu_B/\text{f.u.}$ (or $0.83 \mu_B/\text{V ion}$). This value is much smaller than expected for a system containing V^{3+} and V^{4+} ions. Considering the proportion of 7/10 and 3/10 of these two ions according to the formula $[\text{Sr}_6\text{V}_3\text{S}_8][\text{VS}_2]_7$, the expected moment is as follows:

$$\mu_{\text{eff}}^2(\text{V}) = \frac{7}{10} \mu_{\text{eff}}^2(\text{V}^{4+}) + \frac{3}{10} \mu_{\text{eff}}^2(\text{V}^{3+}) \quad (4)$$

where $\mu_{\text{eff}}^2 = g^2 S(S + 1)$, $g = 2$ (the Landé factor for the electron) and S is the total spin of the ion. The spin–orbit coupling is neglected, as customary for low- Z ions. From equation (4), it follows that, within a simple ionic model of localized spins, we obtain $\mu_{\text{eff}} = 4.74 \mu_B/\text{f.u.}$ (or $2.12 \mu_B/\text{V ion}$), i.e. almost three times larger than the measured one. This very large discrepancy leads us to believe that the ionic model is not appropriate for this system. This conclusion is supported by the ubiquitous observation of a similar discrepancy in all ternary vanadium sulfides with a CdI_2 -related structure [6, 8, 19].

As customary, the second term, χ_0 is attributed to the Pauli paramagnetism, χ_{Pauli} , by assuming a diamagnetic contribution arising from the core diamagnetism, $\chi_{\text{core}} = -5.02 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$ [20], and from the Landau–Peierls susceptibility, $\chi_{\text{LP}} = -\chi_{\text{Pauli}}/3$. We then estimate $\chi_{\text{Pauli}} \sim 2.2 \times 10^{-4} \text{ emu/V ion}$, a value comparable with the values of 1.2×10^{-4} and $4.6 \times 10^{-4} \text{ emu/V ion}$ reported for $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22}\text{O}_2$ and $(\text{LaS})_{1.196}\text{VS}_2$, respectively [8, 19]. Within a simple band picture, this result suggests a sizeable density of mobile carriers, which contrasts with the semiconducting-like

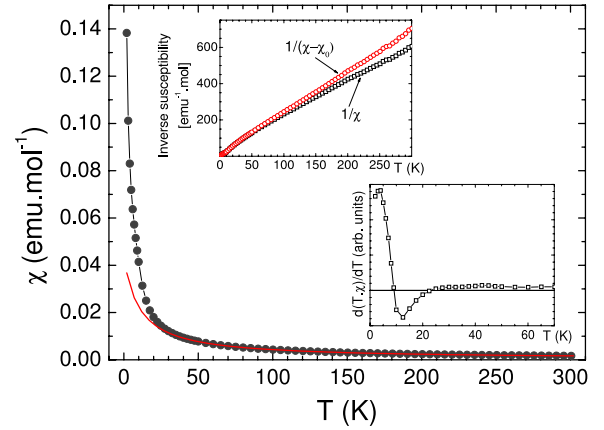


Figure 5. Magnetic susceptibility as a function of temperature, $\chi(T)$. Data were collected in the field cooling mode under a magnetic field of 0.1 T. The solid line represents the fit to the modified Curie–Weiss law at $T > 50 \text{ K}$. Left inset: inverse susceptibility as a function of temperature. Black squares and red dots show χ^{-1} and $[\chi - \chi_0]^{-1}$, respectively, with $\chi_0 = 2.3 \times 10^{-4} \text{ emu mol}^{-1}$. Right inset: $d(\chi T)/dT$ as a function of T .

behaviour observed. This point is developed below in the discussion. Finally, we note χ anomalies that are more clearly seen in the derivative of the $T\chi$ versus T curve shown in the inset of figure 5. We believe that these anomalies are related to the settling of the VRH regime at $T < 20 \text{ K}$.

4. Discussion

In the following, we attempt to give a consistent picture of the electronic and transport properties of $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$ reported above. We first recall the four scenarios of (1) band insulators, (2) Mott insulators, (3) insulators induced by charge ordering and (4) insulating states induced by Anderson localization [21]. Insulating states induced by charge or spin density waves (3') may be considered as a special case of (3). Scenario (1) is ruled out by considering that, within a simple band theory, we would expect a metal. Indeed, the previous bond valence sum analysis indicates that the t_{2g} levels of the octahedral crystal field of the V ions are occupied by one electron. This conclusion is supported by the following: (i) the small activation energy of the electrical conductivity; (ii) the large Pauli-like susceptibility term; (iii) the prediction of a finite density of states (DOS) at the Fermi surface from tight binding calculations for an undistorted 1T-VS₂ layer [22]. According to these calculations, the system is a semimetal that would gradually evolve from an electron- to a hole-like metal upon doping. Semimetallic properties are indeed found in 1T-VS₂ (1 e/V atom) and LiVS₂ (2 e/V atom) [23, 24]. A behaviour similar to that found here was also predicted by band calculations on $\text{Sr}_6\text{V}_9\text{S}_{22}\text{O}_2$ [9] and on the misfit-layer compound $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{S})_{1.196}\text{VS}_2$ [22], which both contain 1T-VS₂ layers. Nevertheless, both compounds exhibit a semiconducting-like resistivity. In particular, in the latter system, charge transport changes from electron- to hole-like with the Sr content [6], a characteristic signature

of the Mott state. It follows that scenario (2) of the Mott insulator may be suitable for the present case as well, which is supported by the anomalously large value of the Pauli-like susceptibility consistent with a mass renormalization by a factor of two to four. This value is plausible, considering that the renormalization due to electronic correlations is likely to be enhanced by the effective 1D dimensionality of the stripe-like regions where carriers are confined. For comparison, we recall that photoemission data on 1T-VS₂ [23] revealed a much smaller renormalization by only 20%, in agreement with the observed semimetallic properties. A further argument in favour of a Mott state is provided by a theoretical study by Efros and Shklovskii [25] which predicts a p exponent of $\frac{1}{2}$ in equation (1) for a disordered system independent of its dimension if the Coulomb gap Δ is larger than the hopping energy.

We rule out scenario (3) of charge ordering, for no evidence of V⁴⁺-V³⁺ charge disproportionation in the VS₂ plane is given by bond valence sum analysis. We may exclude also the related scenario (3') of a charge/spin density wave by considering that Fermi surface nesting in VS₂ cannot lead to the $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ hexagonal pattern observed experimentally. In any case, the nesting would lead to a metal-metal transition [9].

Scenario (4) of weak localization is characteristic of 2D systems [26, 27] and was proposed by Gourdon *et al* [9] to explain the semiconducting behaviour of Sr₆V₉S₂₂O₂. Similar to the present case, this behaviour is not consistent with an effective charge of ~ 1.57 e/V atom within a classic band theory. A further similarity to our system is the existence of a $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ supercell in the VS₂ layers of Sr₆V₉S₂₂O₂ [9], however the structural modulations are different in the two systems. In the latter, the supercell leads to the formation of V clusters and it was argued that the insulating behaviour may arise from the pairing of electrons within the molecular-like orbitals of the clusters, consistent with a 3D VRH mechanism. In our case, the stripe-like modulation of the VS₂ layer is consistent with a 1D VRH model, so the weak localization scenario should not be appropriate.

To conclude, note that a combination of the 1D VRH regime and of stripe-like modulation in the VS₂ layers was previously reported also for (LaS)_{1.196}VS₂. Cario *et al* invokes a model of inhomogeneous VS₂ layers where metallic-like transport occurs only along the path formed by short V-V bond distances [22]. This picture seems to be appropriate to our case as it reconciles both the observation of a sizeable Pauli-like susceptibility and of thermally activated charge transport. Indeed, the former result is consistent with the existence of mobile carriers within the regions of short V-V distances. On the other hand, charge transport is expected to be insulator-like, as it requires a hopping of the carriers across the insulating regions with large V-V bond distances. At low temperature, the Curie-Weiss contribution to the magnetic susceptibility dominates the Pauli contribution and a transition from the above thermally activated hopping to a VRH regime is expected, in agreement with our experimental data.

5. Conclusion

We reported on the single-crystal synthesis and measurement of the structural, magnetization and transport properties of the high-pressure compound Sr₃V₅S₁₁. The relevant property is an insulating state characterized by a crossover from a thermally activated regime with a small activation energy to a 1D VRH regime below 20 K. This property is at odds with a large Pauli-like susceptibility consistent with a sizeable density of charge carriers and with an enhancement of their effective mass by a factor of two to four due to electronic correlations. We provide an account of the above results by taking into account the enhancement of electronic correlations and weak localization effects by the effective 1D dimensionality due to a stripe-like modulation of the V-V distances in the 1T-VS₂ layers. Considering the modest electronic correlations and the semimetallic properties in pristine 1T-VS₂, the present results suggest that the V-V distance is a powerful control parameter of the electronic correlations and of the Mott transition in the 1T-VS₂ system.

Acknowledgments

We thank F Datchi, G Ouvrard and M Wörle for fruitful discussions. Partial financial support provided by the 'Emergence' programme of the Université Pierre et Marie Curie is gratefully acknowledged.

References

- [1] Salamon Myron B and Jaime M 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 583
- [2] Goodenough J B and Fatseas G A 1982 *J. Solid State Chem.* **41** 1
- [3] Pearce C I, Patrick R A D, Vaughan D J, Henderson C M B and Van Der Laan G 2006 *Geochim. Cosmochim. Acta* **70** 4635
- [4] Murphy D W, Cross C, DiSalvo F J and Waszczak J V 1977 *Inorg. Chem.* **16** 3027
- [5] Poddar P and Rastogi A K 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2677
- [6] Yasui Y, Nishikawa T, Kobayashi Y, Sato M, Nishioka T and Kontani M 1995 *J. Phys. Soc. Japan* **64** 3890
- [7] Kijima N, Ikeda S, Shimono I, Matsumoto T, Tsuji S, Kumagai K and Nagata S 1996 *J. Solid State Chem.* **126** 189
- [8] Litteer J B, Chen B H, Fettingr J C, Eichhorn B W, Lu H and Green R L 2000 *Inorg. Chem.* **39** 458
- [9] Gourdon O, Evain M, Jobic S, Brec R, Koo H J, Whangbo M H, Corraze B and Chauvet O 2001 *Inorg. Chem.* **40** 2898
- [10] Omloo W P F A M, Bommerson J C, Heikens H H, Risselada H, Vellinga M B, van Bruggen C F, Haas C and Jellinek F 1971 *Phys. Status Solidi* **5** 349
- [11] Le Godec Y, Dove M T, Redfern S A T, Tucker M G, Marshall W G, Syfosse G and Klotz S 2003 *High Press. Res.* **23** 281
- [12] Oxford Diffraction 2009 *CrysAlis PRO CCD and CrysAlis PRO RED* Oxford Diffraction Ltd, Yarnton
- [13] Burla M C, Caliandro R, Camalli M, Carrozzini B, Cascarano G L, De Caro L, Giacovazzo C, Polidori G and Spagna R 2005 *J. Appl. Crystallogr.* **38** 381
- [14] Betteridge P W, Carruthers J R, Cooper R I, Prout K and Watkin D 2003 *J. Appl. Crystallogr.* **36** 1487

- [15] Kawada I, Kato K and Yamaoka S 1976 *Acta Crystallogr. B* **32** 3110
- [16] Brown D 2009 *Chem. Rev.* **109** 6858
- [17] Cario L, Meerschaut A, Corraze B and Chauvet O 2006 *Mater. Res. Bull.* **40** 125
- [18] Gardner R A, Vlasse M and Wold A 1969 *Acta Crystallogr. B* **25** 781
- [19] Cario L, Corraze B, Meerschaut A and Chauvet O 2006 *Phys. Rev. B* **73** 155116
- [20] O'Connor C J 2007 Magnetochemistry advances in theory and experimentation *Progress in Inorganic Chemistry* vol 29, ed S J Lippard (Hoboken, NJ: Wiley)
- [21] Fukuyama H 2005 *Japan Nanonet Bulletin* (www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2005/038a.html)
- [22] Cario L, Rouxel J, Meerschaut A, Moelo Y, Corraze B and Chauvet O 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 2887
- [23] Mulazzi M *et al* 2012 *Phys. Rev. B* **82** 075130
- [24] Katayama N *et al* 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 146405
- [25] Efros A L and Shklovskii B I 1975 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **8** L49
- [26] Altshuler B L, Khmel'nitzkii D, Larkin A I and Lee P A 1980 *Phys. Rev. B* **22** 5142
- [27] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [28] Momma K and Izumi F 2008 *J. Appl. Crystallogr.* **41** 653

Conclusions et perspectives

Dans ce travail de thèse nous avons abordé la question ouverte des conditions de stabilité des phases métalliques et isolantes dans les dichalcogénures 2D de métal de transition, MX_2 . Dans la vaste littérature sur le sujet, les instabilités latentes de type onde de densité de charge (CDW) et supraconductrice caractéristiques de ces composés ont suggéré des scénarios controversés allant du cas conventionnel de fort couplage électron-phonon au cas exotique d'isolant excitonique. Afin de clarifier cette controverse, nous avons étudié la stabilité de l'état métallique ou isolant dans le système $1T$ - VS_2 et dans des phases dérivées, où la simplicité de la structure et l'absence de supraconductivité permettent une interprétation plus claire des propriétés expérimentales observées.

Pour atteindre cet objectif, nous avons adopté la stratégie de synthétiser sous haute pression de nouvelles phases métastables qui ont permis de contrôler le dopage électronique des plans VS_2 ou la dimensionnalité effective du système. Cela a demandé un effort expérimental considérable pour le développement et la mise au point de dispositifs de presse adaptés. Cette stratégie nous a conduits à étudier les trois systèmes différents ci-dessous, synthétisés sous forme de monocristaux. La haute qualité des cristaux nous a permis de dévoiler les propriétés physiques intrinsèques de chaque phase et, en particulier, d'étudier le mécanisme de transport dans les plans VS_2 en fonction du dopage.

Dans le premier système, $V_{1+x}S_2$, x atomes de V occupent le site interstitiel octaédrique entre plans VS_2 adjacents et jouent le rôle de dopant électronique. Nous avons réussi à synthétiser des monocristaux en sulfurisant des cristaux de V_5S_8 sous haute pression. En variant les conditions de synthèse, x diminue linéairement avec la pression. Cela nous a permis d'étudier le diagramme de phase T - x sur des cristaux de composition variable $x = 0.09$ - 0.17 , en employant différentes techniques de caractérisation des propriétés structurales et de transport. La conclusion principale de cette étude est que la phase CDW, observée pour $x = 0$, est toujours absente pour toute valeur de x et que le caractère métallique augmente avec x .

Dans un deuxième système, $Cu_{2/3}V_{1/3}V_2S_4$, nous avons trouvé que le Cu peut remplacer pour $2/3$ l'atome de V dans le site interstitiel. Il s'agit d'une substitution hétérovalente car la valence de l'ion Cu est $1+$, alors que celle de l'ion V est $3+$. Nous avons trouvé que cette

substitution conduit à des propriétés surprenantes, notamment un comportement de fermion semi-lourd, avec une claire dépendance quadratique de la résistivité caractéristique des liquides de Fermi et une renormalisation importante de la masse de l'électron ~ 10 . De plus, à basse température, un minimum marqué de la résistivité et de la chaleur spécifique, supprimé par un champ magnétique, met en évidence un comportement Kondo totalement inattendu pour un sulfure. Bien que nous n'ayons pas réussi à varier ni la concentration $x = 0.5$ ni la proportion 2/3:1/3 des atomes de Cu et V intercalés, ces propriétés remarquables ouvrent la voie à l'étude de la transition Kondo dans un nouveau régime de corrélations électroniques, intermédiaire entre les cas limites des métaux de transition et des fermions lourds. Ce régime est intéressant car il permet une description théorique plus fiable par modélisation *ab initio*.

Dans le troisième et dernier système étudié, $\text{Sr}_3\text{V}_5\text{S}_{11}$, nous avons réussi l'insertion d'un bloc réservoir de charge plus important entre les plans VS_2 . Cette modification structurale comporte une forte augmentation de la séparation entre plans et renforce ainsi le caractère bidimensionnel du système. Dans ce cas aussi, les corrélations électroniques semblent jouer un rôle déterminant. En effet, selon un modèle de bandes, la bande t_{2g} demi-pleine devrait conduire à un état métallique or nous trouvons expérimentalement un isolant. Un scénario d'isolant de Mott est suggéré également par une grande susceptibilité de Pauli correspondant à une renormalisation significative de la masse d'un facteur ~ 4 due aux corrélations électroniques. Nous envisageons que ces corrélations soient exacerbées par la dimensionnalité réduite du système. En plus d'une forte séparation entre plans, nous avons observé une modulation structurale des plans qui devrait conduire au confinement 1D des charges. D'autre part, ce confinement suggère un scénario alternatif de localisation d'Anderson pilotée uniquement par l'effet de la dimensionnalité réduite.

En conclusion, les résultats de cette thèse démontrent la possibilité de varier fortement l'état fondamental du système $1T\text{-VS}_2$, qui peut aller d'un semi-métal faiblement corrélé, à un isolant de Mott ou, encore, à un liquide de Fermi avec des corrélations électron-électron significatives. Cette variété de comportement a été réalisée en stabilisant sous haute pression des phases nouvelles caractérisées par une valence élevée (4+) du V et par l'insertion de sous-réseaux entre plans VS_2 qui modifient efficacement le dopage et la force des corrélations électron-électron dans les plans.

Perspectives

A la lumière de ces considérations, dans l'avenir il sera intéressant de transposer les résultats obtenus dans les monocristaux que nous avons synthétisés sous haute pression dans des couches minces car le désaccord de maille entre couche mince et substrat peut simuler les effets de la pression et ainsi stabiliser des phases nouvelles.

En ce qui concerne les trois systèmes spécifiques étudiés dans cette thèse, nos résultats suggèrent qu'une pression hydrostatique de ~ 8 GPa serait suffisante pour stabiliser la phase stœchiométrique ($x = 0$) de $V_{1+x}S_2$ en utilisant la route de sulfuration de cristaux de V_5S_8 que nous avons mis au point, à la place de la route classique de dé-intercalation du Li dans $LiVS_2$. Cela permettra d'étudier la stabilité de la CDW dans des composés de haute pureté. Il sera également intéressant d'étudier la relation entre la mise en ordre des atomes interstitiels de V observée pour $x \sim 0.25$ et l'ordre antiferromagnétique à basse température. Par ailleurs, la structure magnétique est peu étudiée et une compréhension de sa coexistence avec l'état métallique pourrait élucider le mécanisme de transport dans ce système.

Dans le cas du composé $Cu_{2/3}V_{1/3}V_2S_4$, nous souhaitons étudier l'évolution des propriétés de liquide de Fermi et Kondo en fonction de la concentration des ions V^{3+} dans le site des chaînes. Cela permettra de contrôler le couplage Kondo, d'élucider le rôle d'impureté magnétique de ces ions et de vérifier ainsi le modèle Kondo dilué proposé. D'un point de vue théorique, nous proposons une étude théorique qui pourrait élucider la transition entre régime de liquide de Fermi et régime Kondo en vertu des corrélations électroniques modérées caractéristique des sulfures.

En ce qui concerne le troisième système, $Sr_3V_5S_{11}$, qui a fait l'objet de la thèse, une étude spectroscopique de conductivité optique et de photoémission d'électrons pourrait dévoiler l'origine de l'état isolant observé. L'observation d'un gap confirmerait le scénario d'isolant de Mott ; dans le cas contraire, le scénario de localisation d'Anderson serait le plus plausible. Cela démontrerait la possibilité d'induire un état isolant dans un système métallique en utilisant la dimensionnalité effective comme paramètre de contrôle.

Bibliographie

- (1) Huang, Z. J.; Meng, R. L.; Qiu, X. D.; Sun, Y. Y.; Kulik, J.; Xue, Y. Y.; Chu, C. W. *Physica C: Superconductivity* **1993**, *217* (1–2), 1–5.
- (2) Ren, Z.-A.; Zhao, Z.-X. *Adv. Mater.* **2009**, *21* (45), 4584–4592.
- (3) Hsu, F.-C.; Luo, J.-Y.; Yeh, K.-W.; Chen, T.-K.; Huang, T.-W.; Wu, P. M.; Lee, Y.-C.; Huang, Y.-L.; Chu, Y.-Y.; Yan, D.-C.; Wu, M.-K. *PNAS* **2008**, *105* (38), 14262–14264.
- (4) Imada, M.; Fujimori, A.; Tokura, Y. *Rev. Mod. Phys.* **1998**, *70* (4), 1039–1263.
- (5) Salamon, M. B.; Jaime, M. *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73* (3), 583–628.
- (6) Capone, M.; Sangiovanni, G.; Castellani, C.; Di Castro, C.; Grilli, M. *Physical Review Letters* **2004**, *92* (10).
- (7) Feng, J.; Peng, L.; Wu, C.; Sun, X.; Hu, S.; Lin, C.; Dai, J.; Yang, J.; Xie, Y. *Advanced Materials* **2012**, *24* (15), 1969–1974.
- (8) Wiegers, G. A. *Physica B+C* **1980**, *99* (1–4), 151–165.
- (9) Wilson, J. A.; Di Salvo, F. J.; Mahajan, S. *Advances in Physics* **2001**, *50* (8), 1171–1248.
- (10) Yi, Y.; Wu, C.; Liu, H.; Zeng, J.; He, H.; Wang, J. *Nanoscale* **2015**, *7* (38), 15711–15718.
- (11) Mak, K. F.; He, K.; Shan, J.; Heinz, T. F. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (8), 494–498.
- (12) Kam, K. K.; Parkinson, B. A. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (4), 463–467.
- (13) Mak, K. F.; Lee, C.; Hone, J.; Shan, J.; Heinz, T. F. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105* (13), 136805.
- (14) Feng, J.; Sun, X.; Wu, C.; Peng, L.; Lin, C.; Hu, S.; Yang, J.; Xie, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (44), 17832–17838.

- (15) Murphy, D. W.; Carides, J. N.; Di Salvo, F. J.; Cros, C.; Waszczak, J. V. *Materials Research Bulletin* **1977**, *12* (8), 825–830.
- (16) Takada, K.; Inada, T.; Kajiyama, A.; Kouguchi, M.; Kondo, S.; Watanabe, M. *Journal of Power Sources* **2001**, *97–98*, 762–764.
- (17) Gupta, A.; Mullins, C. B.; Goodenough, J. B. *Electrochimica Acta* **2012**, *78*, 430–433.
- (18) Zhong, M.; Li, Y.; Xia, Q.; Meng, X.; Wu, F.; Li, J. *Materials Letters* **2014**, *124*, 282–285.
- (19) Rout, C. S.; Kim, B.-H.; Xu, X.; Yang, J.; Jeong, H. Y.; Odkhuu, D.; Park, N.; Cho, J.; Shin, H. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (23), 8720–8725.
- (20) Gauzzi, A.; Sellam, A.; Rouse, G.; Klein, Y.; Taverna, D.; Giura, P.; Calandra, M.; Loupias, G.; Gozzo, F.; Gilioli, E.; Bolzoni, F.; Allodi, G.; De Renzi, R.; Calestani, G. L.; Roy, P. *Physical Review B* **2014**, *89* (23).
- (21) Fang, L.-X.; Cao, J.-T.; Huang, K.-J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2015**, *746*, 1–8.
- (22) Therese, H. A.; Rocker, F.; Reiber, A.; Li, J.; Stepputat, M.; Glasser, G.; Kolb, U.; Tremel, W. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44* (2), 262–265.
- (23) Yuan, J.; Wu, J.; Hardy, W. J.; Loya, P.; Lou, M.; Yang, Y.; Najmaei, S.; Jiang, M.; Qin, F.; Keyshar, K.; Ji, H.; Gao, W.; Bao, J.; Kono, J.; Natelson, D.; Ajayan, P. M.; Lou, J. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (37), 5605–5609.
- (24) Murphy, D. W.; Cros, C.; Di Salvo, F. J.; Waszczak, J. V. *Inorganic Chemistry* **1977**, *16* (12), 3027–3031.
- (25) Kondo, J. *Prog. Theor. Phys.* **1964**, *32* (1), 37–49.
- (26) Bednorz, J. G.; Müller, K. A. *Earlier and Recent Aspects of Superconductivity: Lectures from the International School, Erice, Trapani, Sicily, July 4–16, 1989*; Springer Berlin Heidelberg, 1991.
- (27) Altshuler, B. L.; Maslov, D. L.; Pudalov, V. M. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **2001**, *9* (2), 209–225.
- (28) Shashkin, A. A. *Phys.-Usp.* **2005**, *48* (2), 129.

- (29) Mulazzi, M.; Chainani, A.; Katayama, N.; Eguchi, R.; Matsunami, M.; Ohashi, H.; Senba, Y.; Nohara, M.; Uchida, M.; Takagi, H.; Shin, S. *Physical Review B* **2010**, *82* (7).
- (30) Le Godec, Y.; Hamel, G.; Martinez-Garcia, D.; Hammouda, T.; Solozhenko, V. L.; Klotz, S. *High Pressure Research* **2005**, *25* (4), 243–253.
- (31) Le Godec, Y.; Hamel, G.; Solozhenko, V. L.; Martinez-Garcia, D.; Philippe, J.; Hammouda, T.; Mezouar, M.; Crichton, W. A.; Morard, G.; Klotz, S. *Journal of Synchrotron Radiation* **2009**, *16* (4), 513–523.
- (32) Besson, J. M.; Nelmes, R. J.; Hamel, G.; Loveday, J. S.; Weill, G.; Hull, S. *Physica B: Condensed Matter* **1992**, *180*, 907–910.
- (33) Klotz, S.; Hamel, G.; Frelat, J. *High Pressure Research* **2004**, *24* (1), 219–223.
- (34) Mott, N. F. *Metal-insulator transitions*; Taylor & Francis: London, Royaume-Uni, 1974.
- (35) Boer, J. H. de; Verwey, E. J. W. *Proc. Phys. Soc.* **1937**, *49* (4S), 59.
- (36) Mott, N. F.; Peierls, R. *Proc. Phys. Soc.* **1937**, *49* (4S), 72.
- (37) Hubbard, J. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1963**, *276* (1365), 238–257.
- (38) Lieb, E. H.; Wu, F. Y. *Phys. Rev. Lett.* **1968**, *20* (25), 1445–1448.
- (39) Pollet, L. *Rep. Prog. Phys.* **2012**, *75* (9), 94501.
- (40) Michielsen, K.; Michielsen, K. *Int. J. Mod. Phys. B* **1993**, *7* (14), 2571–2653.
- (41) Bocquet, A. E.; Mizokawa, T.; Saitoh, T.; Namatame, H.; Fujimori, A. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (7), 3771–3784.
- (42) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **1958**, *109* (5), 1492–1505.
- (43) Abrahams, E.; Anderson, P.; Licciardello, D.; Ramakrishnan, T. *Physical Review Letters* **1979**, *42* (10), 673–676.
- (44) Sonntag, J. *Phys. Rev. B* **2005**, *71* (11).

- (45) Endo, A.; Suzuki, A.; Tanaka, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **1999**, *68* (11), 3533–3539.
- (46) Tanabe, K.; Soga, K.; Hosoi, S.; Osumi, K.; Yamaguchi, H.; Uruga, T.; Kimura, K. *Journal of the Physical Society of Japan* **2011**, *80* (2), 24709.
- (47) Altshuler, B. L.; Aronov, A. G.; Lee, P. A. *Physical Review Letters* **1980**, *44* (19), 1288–1291.
- (48) Altshuler, B. L.; Maslov, D. L. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82* (1), 145–148.
- (49) Kravchenko, S. V.; Sarachik, M. P. *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67* (1), 1.
- (50) Shklovskii, P. D. B. I.; Efros, P. D. A. L. In *Electronic Properties of Doped Semiconductors*; Springer Series in Solid-State Sciences; Springer Berlin Heidelberg, 1984; pp 25–51.
- (51) Shashkin, A. A. *Physics-Uspokhi* **2005**, *48* (2), 129–149.
- (52) Attacalite, C.; Moroni, S.; Gori-Giorgi, P.; Bachelet, G. B. *Physical Review Letters* **2002**, *88* (25).
- (53) Shashkin, A. A.; Kravchenko, S. V.; Klapwijk, T. M. *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87* (26), 266402.
- (54) Kravchenko, S. V.; Sarachik, M. P. *Rep. Prog. Phys.* **2004**, *67* (1), 1.
- (55) Shashkin, A. A.; Kravchenko, S. V.; Dolgoplov, V. T.; Klapwijk, T. M. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (7), 73303.
- (56) Wilson, J. A.; Yoffe, A. D. *Advances in Physics* **1969**, *18* (73), 193–335.
- (57) Murphy, D. W.; Cros, C.; Di Salvo, F. J.; Waszczak, J. V. *Inorg. Chem.* **1977**, *16* (12), 3027–3031.
- (58) Aebi, P.; Pillo, T.; Berger, H.; Lévy, F. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2001**, *117–118*, 433–449.
- (59) R. J. De Munk. *Delft* **1967**.

- (60) van Bruggen, C. F.; Haange, R. J.; Wiegers, G. A.; de Boer, D. K. G. *Physica B+C* **1980**, *99* (1–4), 166–172.
- (61) Wilson, J. A.; Di Salvo, F. J.; Mahajan, S. *Advances in Physics* **2001**, *50* (8), 1171–1248.
- (62) Ge, Y.; Liu, A. Y. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (15), 155133.
- (63) Calandra, M.; Mazin, I. I.; Mauri, F. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (24), 241108.
- (64) Calandra, M.; Mauri, F. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106* (19), 196406.
- (65) Kusmartseva, A. F.; Sipos, B.; Berger, H.; Forró, L.; Tutiš, E. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103* (23), 236401.
- (66) DiSalvo, F. J.; Waszczak, J. V. *Phys. Rev. B* **1981**, *23* (2), 457–461.
- (67) Wang, X.; Huang, L.; Jiang, X.-W.; Li, Y.; Wei, Z.; Li, J. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4* (15), 3143–3148.
- (68) Haen, P.; Monceau, P.; Waysand, G. *Physica B+ C* **1977**, *86*, 470–472.
- (69) Duerloo, K.-A. N.; Li, Y.; Reed, E. J. *Nat Commun* **2014**, *5*, 4214.
- (70) Kanazawa, T.; Amemiya, T.; Ishikawa, A.; Upadhyaya, V.; Tsuruta, K.; Tanaka, T.; Miyamoto, Y. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 22277.
- (71) Hu, W. Z.; Li, G.; Yan, J.; Wen, H. H.; Wu, G.; Chen, X. H.; Wang, N. L. *Physical Review B* **2007**, *76* (4).
- (72) Sipos, B.; Kusmartseva, A. F.; Akrap, A.; Berger, H.; Forró, L.; Tutiš, E. *Nat Mater* **2008**, *7* (12), 960–965.
- (73) Jo, S.; Costanzo, D.; Berger, H.; Morpurgo, A. F. *Nano Letters* **2015**, *15* (2), 1197–1202.
- (74) Eda, G.; Fujita, T.; Yamaguchi, H.; Voiry, D.; Chen, M.; Chhowalla, M. *ACS Nano* **2012**, *6* (8), 7311–7317.
- (75) Pałosz, B. *phys. stat. sol. (a)* **1983**, *77* (1), 11–34.

- (76) Mulazzi, M.; Chainani, A.; Katayama, N.; Eguchi, R.; Matsunami, M.; Ohashi, H.; Senba, Y.; Nohara, M.; Uchida, M.; Takagi, H.; Shin, S. *Phys Rev B* **2010**, *82* (7).
- (77) Yuan, H.; Wang, H.; Cui, Y. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48* (1), 81–90.
- (78) Finkel'stein, A. M. *Z. Physik B - Condensed Matter* **1984**, *56* (3), 189–196.
- (79) Gauzzi, A.; Sellam, A.; Rouse, G.; Klein, Y.; Taverna, D.; Giura, P.; Calandra, M.; Loupiaz, G.; Gozzo, F.; Gilioli, E.; Bolzoni, F.; Allodi, G.; De Renzi, R.; Calestani, G. L.; Roy, P. *Physical Review B* **2014**, *89* (23), 235125.
- (80) Mattheiss, L. F. *Phys. Rev. B* **1973**, *8* (8), 3719–3740.
- (81) Morosan, E.; Zandbergen, H. W.; Dennis, B. S.; Bos, J. W. G.; Onose, Y.; Klimczuk, T.; Ramirez, A. P.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Nature Physics* **2006**, *2* (8), 544–550.
- (82) P Poddar and A K Rastogi. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14* (10), 2677.
- (83) Fang, H.; Tosun, M.; Seol, G.; Chang, T. C.; Takei, K.; Guo, J.; Javey, A. *Nano Letters* **2013**, *13* (5), 1991–1995.
- (84) Sellam, M. A. Competition between charge density wave and metallic/superconducting states in metastable 1T-TaS₂ and 1T-VS₂ synthesised under high pressure. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie: Paris, France, 2011.
- (85) Wu, Z. Y.; Ouvrard, G.; Moreau, P.; Natoli, C. R. *Phys. Rev. B* **1997**, *55* (15), 9508–9513.
- (86) Chhowalla, M.; Shin, H. S.; Eda, G.; Li, L.-J.; Loh, K. P.; Zhang, H. *Nature Chemistry* **2013**, *5* (4), 263–275.
- (87) Katayama, N.; Uchida, M.; Hashizume, D.; Niitaka, S.; Matsuno, J.; Matsumura, D.; Nishihata, Y.; Mizuki, J.; Takeshita, N.; Gauzzi, A.; Nohara, M.; Takagi, H. *Physical Review Letters* **2009**, *103* (14).
- (88) Müller, U. *Inorganic structural chemistry*; Chichester (Royaume-Uni), Royaume-Uni, 2007.
- (89) Largeteau, A.; Darracq, S.; Goglio, G.; Demazeau, G. *High Pressure Research* **2008**, *28* (4), 503–508.

- (90) Crapanzano, L. Polymorphisme du soufre: une étude structurale et dynamique. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier: Grenoble, France, 2006.
- (91) Crapanzano, L.; Crichton, W. A.; Monaco, G.; Bellissent, R.; Mezouar, M. *Nature Materials* **2005**, *4* (7), 550–552.
- (92) Bensch, W.; Koy, J. *Inorganica Chimica Acta* **1993**, *206* (2), 221–223.
- (93) Poddar, P.; Rastogi, A. K. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2002**, *14* (10), 2677.
- (94) Le Godec, Y.; Dove, M. T.; Redfern, S. a. T.; Tucker, M. G.; Marshall, W. G.; Syfosse, G.; Klotz, S. *High Pressure Res.* **2003**, *23* (3), 281–287.
- (95) Besson, J. M.; Weill, G.; Hamel, G.; Nelmes, R. J.; Loveday, J. S.; Hull, S. *Phys. Rev. B* **1992**, *45* (6), 2613–2619.
- (96) Le Godec, Y. Etude du nitrure de bore sous hautes pression et température. Thèse de doctorat, Université Paris Diderot - Paris 7: France, 1999.
- (97) Geoffrey; Bromiley, G. D.; Bromiley, G. D.; Le Godec, Y.; Klotz, S.; Hamel, G. *High Pressure Research* **2009**, *29* (2), 306–316.
- (98) Reinert, F.; Hüfner, S. In *Very High Resolution Photoelectron Spectroscopy*; Hüfner, S., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg; Vol. 715, pp 13–53.
- (99) Al'fer, S. A.; Skums, V. F. *Inorganic Materials* **2001**, *37* (12), 1237–1240.
- (100) Oxford Diffraction, CrysAlisPro CCD and CrysAlisPro Red, Oxford Diffraction. *CrysAlisPro*; Agilent technologies: Agilent Technologies UK, 10 Mead Road, Oxford Industrial Park, Yarnton, Oxfordshire, OX5 1QU, UK., 2009.
- (101) Burla, M. C.; Caliandro, R.; Camalli, M.; Carrozzini, B.; Cascarano, G. L.; De Caro, L.; Giacovazzo, C.; Polidori, G.; Spagna, R. *Journal of Applied Crystallography* **2005**, *38* (2), 381–388.
- (102) Betteridge, P. W.; Carruthers, J. R.; Cooper, R. I.; Prout, K.; Watkin, D. J. *Journal of Applied Crystallography* **2003**, *36* (6), 1487–1487.
- (103) Van der Pauw, L.J. *Philips Research Reports* **1958**, *20*, 220–224.

- (104) Katsuta, H.; McLellan, R. B.; Suzuki, K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1979**, *40* (12), 1089–1091.
- (105) Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Toulhoat, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9* (50), 11107.
- (106) Raybaud, P.; Kresse, G.; Hafner, J.; Toulhoat, H. *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, *9* (50), 11085.
- (107) K C, S.; Zhang, C.; Hong, S.; Wallace, R. M.; Cho, K. *2D Materials* **2015**, *2* (3), 35019.
- (108) Demazeau, G. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2010**, *215* (1), 12124.
- (109) Chervin, J.-C.; Peyronneau, J.; Allègre, C. *La pression, un outil pour les sciences*; Collection Sciences et techniques de l'ingénieur, ISSN 1269-8075; CNRS éd.: Paris, France, 2003.
- (110) Kaastra, J. S.; Paerels, F. B. S.; Durret, F.; Schindler, S.; Richter, P. *Space Science Reviews* **2008**, *134* (1–4), 155–190.
- (111) Sellam, M. A. Competition between charge density wave and metallic/superconducting states in metastable 1T-TaS₂ and 1T-VS₂ synthesised under high pressure. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie: Paris, France, 2011.
- (112) Morosan, E.; Zandbergen, H. W.; Dennis, B. S.; Bos, J. W. G.; Onose, Y.; Klimczuk, T.; Ramirez, A. P.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *Nature Physics* **2006**, *2* (8), 544–550.
- (113) Kitaoka, Y.; Yasuoka, H.; Oka, Y.; Kosuge, K.; Kachi, S. *Journal of the Physical Society of Japan* **1979**, *46* (4), 1381–1382.
- (114) Johnston, D. C.; Swenson, C. A.; Kondo, S. *Phys. Rev. B* **1999**, *59* (4), 2627–2641.
- (115) Le Nagard, N.; Katty, A.; Collin, G.; Gorochoy, O.; Willig, A. *Journal of Solid State Chemistry* **1979**, *27* (3), 267–277.
- (116) Guérin, R.; Guivarc'h, A. *Journal of Applied Physics* **1989**, *66* (5), 2122.
- (117) Momma, K.; Izumi, F. *Journal of Applied Crystallography* **2011**, *44* (6), 1272–1276.

- (118) Yasui, Y.; Nishikawa, T.; Kobayashi, Y.; Sato, M.; Nishioka, T.; Kontani, M. *Journal of the Physical Society of Japan* **1995**, *64* (10), 3890–3896.
- (119) Ino, A.; Fujimori, S.; Okane, T.; Fujimori, A.; Mizokawa, T.; Yasui, Y.; Nishikawa, T.; Sato, M. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **2001**, *226–230, Part 1*, 263–265.
- (120) Phuoc, V. T.; Brouet, V.; Corraze, B.; Janod, E.; Zaghrioui, M.; Cario, L. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (33), 19273–19279.
- (121) Ghedira, M.; Chenavas, J.; Sayetat, F.; Marezio, M.; Massenet, O.; Mercier, J. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1981**, *37* (8), 1491–1496.

Localization and electronic correlations in novel two-dimensional 1T-VS₂-related phases

Abstract. This thesis work aims at studying the stability of the metallic and insulating phases that compete in the two-dimensional 1T-VS₂ system and related compounds, Cu_{2/3}V_{1/3}V₂S₄, and Sr₃V₅S₁₁. We have developed and optimized *ad hoc* high-pressure synthesis routes in order to stabilize the above novel phases in the form of high-quality single crystals, which enabled us to reliably investigate their electronic and transport properties. An important achievement of our study is the control of the concentration, x , of interstitial V atoms located between adjacent VS₂ planes in the V_{1+x}S₂ system, which is obtained by varying synthesis pressure. This has enabled us to explore the T - x phase diagram of the system. The main result of this study is that the CDW phase observed in the stoichiometric ($x=0$) phase quickly disappears with x , whilst the metallic properties are enhanced. In Cu_{2/3}V_{1/3}V₂S₄, the partial substitution of V for Cu in the interstitial site is found to completely change the system into a semi-heavy fermion with pronounced Fermi-liquid characteristics down to ~ 20 K, where a Kondo transition occurs. These unexpected phenomena in sulfides suggest that the strength of the electronic correlations in these compounds can be tuned by simply varying the chemical nature and concentration of the intercalant atom. The moderate strength of the correlations in Cu_{2/3}V_{1/3}V₂S₄ opens the way towards a reliable theoretical description of the breakdown of the Fermi liquid regime. Electronic correlations appear to be important also to drive an insulating phase in Sr₃V₅S₁₁, which should be a metal within a conventional band picture. In this case, the correlations may be enhanced by the reduced dimensionality caused by a large spacing between VS₂ layers and by a 1D structural modulation of the layers. Further studies may clarify whether the Anderson's mechanism of weak localization contributes to the stabilization of an insulating state in the pristine metallic VS₂ planes.

Keywords: Layered transition metal sulfides; electron doping; effects of dimensionality; Mott-Anderson transition; electronic correlations; Fermi liquids; Kondo transition.

Résumé. Ce travail de thèse a pour but d'étudier la stabilité des phases métalliques et isolantes, en compétition dans le composé bidimensionnel 1T-VS₂ et dans ses composés dérivés Cu_{2/3}V_{1/3}V₂S₄ et Sr₃V₅S₁₁. Afin de pouvoir déterminer les propriétés électroniques et de transport de ces nouvelles phases, nous avons dû, tout d'abord, développer et optimiser les conditions *ad hoc* de synthèse sous haute pression, permettant d'obtenir des monocristaux de haute qualité. Un important succès de notre étude est la possibilité de contrôler la concentration, x , des atomes interstitiels V, situés entre les plans de VS₂ dans le système V_{1+x}S₂, et ce, en variant la pression de synthèse. Le diagramme de phase T - x du système a pu être ainsi exploré. Le résultat principal de cette étude est la disparition immédiate de la phase CWD, observée pour le composé stœchiométrique $x = 0$, avec x alors que les propriétés métalliques augmentent simultanément. Dans Cu_{2/3}V_{1/3}V₂S₄, nous montrons que la substitution partielle de V par Cu transforme complètement le système en fermion semi-lourd qui conserve les caractéristiques d'un liquide de Fermi jusqu'à 20K, alors qu'apparaît une transition Kondo. Ces phénomènes, inattendus dans les sulfures, suggèrent que l'importance des corrélations électroniques peut être pilotée par la nature chimique et/ou la concentration de l'atome intercalant. L'importance modérée des corrélations électroniques dans Cu_{2/3}V_{1/3}V₂S₄, devrait permettre une description théorique fiable de la disparition du régime de liquide de Fermi. Dans Sr₃V₅S₁₁, les corrélations électroniques jouent aussi un rôle important et conduisent à une phase isolante, alors que ce devrait être un métal dans un modèle conventionnel de bandes. La dimensionnalité réduite dans ce composé, à la fois, par le grand espacement des plans de VS₂ et par la modulation structurale 1D des couches, serait responsable de l'augmentation des corrélations électroniques. Des études complémentaires devraient permettre de préciser si le mécanisme de faible localisation d'Anderson contribue à stabiliser un état isolant pour les plans de VS₂, initialement métalliques.

Mots clés: sulfures lamellaires de métal de transition ; dopage électronique ; effet de dimensionnalité ; transition Mott-Anderson ; corrélations électroniques ; liquides de Fermi ; transition Kondo.