

## Sur de Nouvelles Phases Sélénées Ternaires du Molybdène

MARCEL SERGENT ET ROGER CHEVREL

*Université de Rennes, U. E. R. "Structure et Propriétés de la Matière" Laboratoire de Chimie Minérale B, Equipe de Recherche Associée au C. N. R. S. Avenue du Général Leclerc—35—Rennes, France*

Received July 10, 1972

The synthesis and the crystal properties of new selenides of formula  $M_xMo_3Se_4$  are described. If  $M = Zn, Ag, Cd, Sn$  and  $Pb$ , they are stoichiometric with  $x = 0.6$ ; if  $M = Fe, Mn, Cr, V, Ti$ , triclinic solid solutions are observed with  $0.5 < x < 0.7$ ; if  $M = Cu, Co, Ni$ , rhombohedral solid solutions are obtained with  $0 < x < 1.4$  for  $M = Cu$ ,  $0 < x < 0.7$  for  $M = Co$  and  $0 < x < 0.8$  for  $M = Ni$ . All these phases can be deduced from the  $Mo_3Se_4$  structure by introducing metal atoms into the tunnels between the " $Mo_6Se_8$ " metal atom cluster configuration.

### Introduction

Dans un mémoire antérieur (1), nous décrivions des phases sulfurées ternaires du molybdène II, formulées  $MMo_nS_{n+1}$ , et caractérisées sur le plan cristallographique. Nous montrons ici qu'il existe des phases sélénées qui admettent  $Mo_3Se_4$  comme structure d'accueil et qui doivent se formuler  $M_xMo_3Se_4$  ( $M$  étant un élément métallique).

La structure de ce sélénure, décrite par Bars, Guillevic et Grandjean (2), présente des tunnels parallèles à l'axe  $z$  centrés approximativement sur les positions:  $x = 1/2, y = 1/2; x = 0, y = 0; x = 0, y = 1/2; et x = 1/2, y = 0$ .

Dans ce présent travail, les phases décrites sont relatives à la composition  $Mo_3Se_4$  et ne tiennent pas compte de la nonstoechiométrie de ce binaire (3, 4).

### Synthèse

Le molybdène, le sélénium et le métal  $M$  sont utilisés en poudre et sont de pureté supérieure à 99,9%. Les synthèses sont effectuées à partir des mélanges:

- métal  $M + Mo_3Se_4$
- sélénure  $MSe + Mo + Se$ .

Le mélange (a) est utilisé lorsque le métal  $M$  possède un point de fusion élevé. Ces mélanges

sont comprimés puis chauffés en tube de silice, scellé sous vide; la température est élevée en quelques heures depuis la température ambiante jusqu'à 1000 ou 1200°C, suivant la nature de l'élément  $M$ . La durée du chauffage est de 24 h. Parfois, un ou deux recuits sont nécessaires pour réaliser une réaction complète. On obtient alors des poudres microcristallines noires ou de petits cristaux noirs brillants. Des monocristaux sont préparés par transport en phase gazeuse en présence d'halogène, introduit sous forme de  $MoBr_2$ .

### Méthodes d'étude et d'identification

Les produits broyés sont étudiés par diffraction  $X$  à l'aide d'un compteur proportionnel ( $CuK\alpha = 1,541 \text{ \AA}$ ); ceci permet de déterminer le domaine d'existence de ces phases: aux limites supérieures apparaît le métal  $M$  ou le sélénure correspondant, aux limites inférieures le sélénure  $Mo_3Se_4$ .

L'étude sur monocristal a conduit au système cristallin: groupe de Laue, paramètres, groupe d'espace. Les paramètres approximatifs ont été obtenus par enregistrement de l'espace réciproque ( $MoK\alpha = 0,711 \text{ \AA}$ ) à l'aide d'une chambre de Weissenberg, et d'une chambre de précession de Buerger; les paramètres sont alors affinés sur poudre selon la méthode de moindres carrés.

Les susceptibilités magnétiques sont étudiées entre 80 et 300 K à l'aide d'un cryostat à azote

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DE  $M_{0,6}Mo_3Se_4$  ( $M = Zn, Ag, Cd, Sn, Pb$ )

	Maille rhomboédrique						
	Maille hexagonale		$\alpha$		$V$	$d_{exp}$	$d_{calc}$
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$a$ (Å)	$\alpha$ (°)			
$Mo_3Se_4$ (6)	9,544	11,209	6,658	91 35	294	6,71	6,80
$Zn_{0,6}Mo_3Se_4$	9,89	10,71	6,73	94 30	302	6,88	7,06
$Ag_{0,6}Mo_3Se_4$	9,65	11,30	6,72	91 22	303	7,14	7,31
$Cd_{0,6}Mo_3Se_4$	9,78	11,19	6,77	92 32	308	6,97	7,21
$Sn_{0,6}Mo_3Se_4$	9,56	11,83	6,78	89 36	312	6,99	7,18
$Pb_{0,6}Mo_3Se_4$	9,56	11,94	6,81	89 14	315	7,42	7,67

liquide à chauffage interne, et entre 300 et 600 K à l'aide d'un four à enroulement de platine.

Les mesures de densité sont réalisées (dans  $CCl_4$ ) selon la méthode de poussée hydrostatique mise au point par Pouchard, Rabardel, et Hagenmuller (5).

## Résultats

### I. Phases de Composition Définie $M_xMo_3Se_4$ ( $M = Zn, Ag, Cd, Sn$ ou $Pb$ ) avec $x \approx 0,6$

Ces phases n'existent que pour la composition  $x \approx 0,6$ . L'indexation du diagramme X se fait par isotypie avec celui de  $Mo_3Se_4$  dans une maille hexagonale-rhomboédrique. Les mesures de densité montrent que le nombre de motifs par maille est  $Z = 2$ , comme dans  $Mo_3Se_4$ . Le Tableau I donne les paramètres ainsi que la valeur du volume  $V$  en  $\text{Å}^3$  de la maille rhomboédrique. La Fig. 1 montre l'évolution de la maille rhomboédrique due à l'insertion de l'élément M ( $M = Cd, Sn$ ) dans  $Mo_3Se_4$ .

Toutes ces phases présentent un paramagnétisme indépendant de la température (PIT); la susceptibilité rapportée à un motif  $Mo_3Se_4$  est voisine de la valeur expérimentale relative à  $Mo_3Se_4$  ( $\chi_g \approx 0,4 \times 10^{-6}$  uemCGS).

Ces sélénocomposés sont à rapprocher des thiocomposés  $AgMo_4S_5$ ,  $SnMo_5S_6$ ,  $PbMo_6S_7$  qui cristallisent dans une maille hexagonale-rhomboédrique, avec des paramètres voisins de ceux des sélénocomposés. Sur la Fig. 1 sont comparés les diagrammes X de  $SnMo_5S_6$  et de  $Sn_{0,6}Mo_3Se_4$ .

Remarquons que, pour  $M = Cd, Zn$ , les thiocomposés correspondants appartiennent à une solution solide.

### II. Solutions Solides $M_xMo_3Se_4$ ( $M = Fe, Mn, Cr, V, Ti$ ) avec $0,5 < x < 0,7$

Ces phases sont des solutions solides avec  $0,5 < x < 0,7$  et présentent une déformation triclinique de la maille de  $Mo_3Se_4$ ; la Fig. 2 montre le diagramme X de  $Cr_{0,6}Mo_3Se_4$ . Les paramètres de la maille cristalline sont obtenus

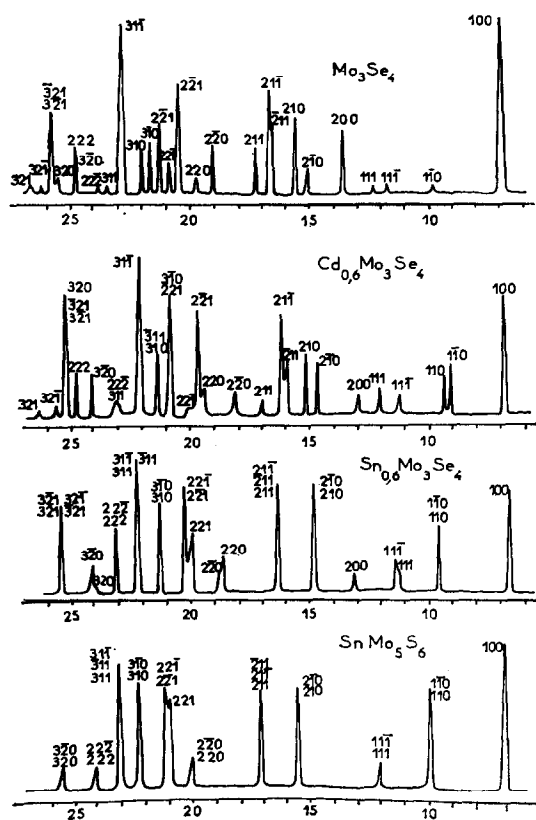
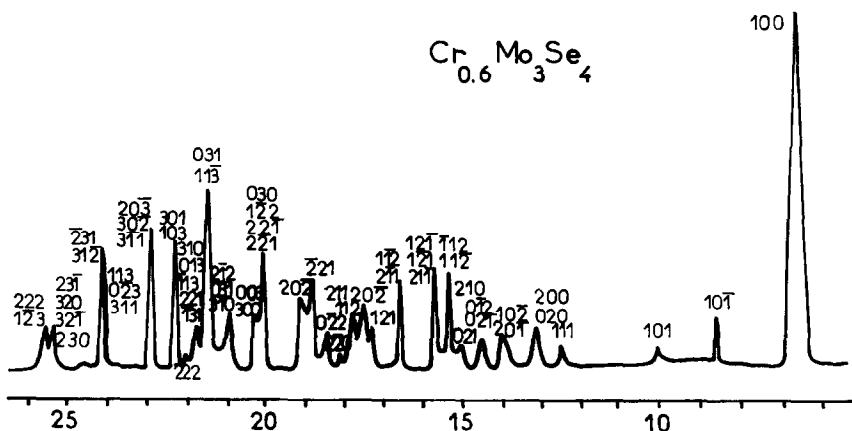


FIG. 1. Diagrammes de diffraction X ( $CuK\alpha = 1,541 \text{ Å}$ ) de  $Mo_3Se_4$ ,  $Cd_{0,6}Mo_3Se_4$ ,  $Sn_{0,6}Mo_3Se_4$ ,  $SnMo_5S_6$ .

FIG. 2. Diagramme de diffraction X ( $\text{CuK}\alpha = 1,541 \text{ \AA}$ ) de  $\text{Cr}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

sur monocristal pour  $M = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$ , puis affinés sur poudre; ils sont déterminés par isotypie pour  $M = \text{Mn}, \text{Ti}$ . Le Tableau II donne les paramètres cristallographiques pour la composition  $\text{M}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

Les mesures de densité (Fig. 3) précisent les limites de ces solutions solides et montrent que le nombre de motifs par maille est  $Z = 2$ .

Les mesures de susceptibilité magnétique, compte tenu du PIT de  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ , montrent que, pour  $M = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{V}$ , ces phases suivent la loi de Curie-Weiss  $\chi_m = C/(T + \theta)$ . Le Tableau III donne les constantes magnétiques de ces phases, pour la composition  $\text{M}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

Les valeurs des constantes de Curie ramenées à un atome-gramme  $M$  sont compatibles avec un état trivalent de cet élément, dans le domaine d'existence de la solution solide. Seul  $\text{Ti}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$  présente un PIT avec  $\chi_\theta \approx 0,3 \times 10^{-6} \text{ uemCGS}$ .

Les solutions solides  $\text{MMo}_n\text{S}_{n+1}$ , pour  $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}$ , présentent également une déformation triclinique. Par contre, l'élément  $M$  y est divalent.

Enfin, les phases sulfurées avec  $M = \text{V}, \text{Ti}$ , n'ont pu être isolées.

### III. Solutions solides continues d'insertion $\text{M}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ( $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$ )

Pour chacun des éléments  $M = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}$ , existe une solution solide continue entre  $x = 0$  et  $x = 1,4$  ( $\text{Cu}$ ),  $x = 0,7$  ( $\text{Co}$ ),  $x = 0,8$  ( $\text{Ni}$ ).

1. Phases  $\text{Cu}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ , avec  $0 < x < 1,4$ . Elles sont préparées à une température de  $1050^\circ\text{C}$  à partir des séléniures  $\text{CuSe}$  pour  $0 < x < 1$  et  $\text{Cu}_2\text{Se}$  pour  $1 < x < 1,4$ . Elles sont hexagonales-rhomboédriques; les variations des paramètres de la maille hexagonale sont données sur la Fig. 4.

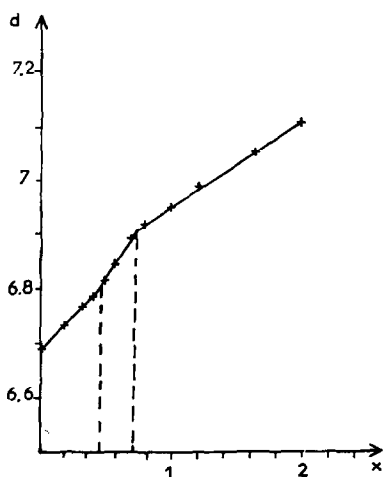
Les mesures de densité (Fig. 5) montrent que le nombre de motifs par maille est  $Z = 2$  et permettent de préciser la limite supérieure  $x = 1,4$ . Ces phases présentent un PIT avec  $\chi_\theta \approx 0,3 \times 10^{-6} \text{ uemCGS}$ , voisin de celui de  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

Rappelons que, dans les thiocomposés, la solution solide  $\text{Cu}_y\text{Mo}_3\text{S}_4$  ( $1 < y < 2$ ) est hexagonale-rhomboédrique.

TABLEAU II

PARAMÈTRES CRISTALLOGRAPHIQUES DE  $\text{M}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$  ( $M = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Ti}$ )

	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$			$V$	$d_{\text{exp}}$	$d_{\text{calc}}$
				(°)	(°)	(°)			
$\text{Fe}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	6,80	6,66	6,66	91 08	96 03	93 19	300	6,91	7,05
$\text{Mn}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	6,82	6,67	6,74	92 21	97 01	91 57	304	6,86	6,96
$\text{Cr}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	6,75	6,75	6,70	92 20	98 02	94 17	301	6,89	6,99
$\text{V}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	6,73	6,75	6,69	91 56	98 12	94 29	300	6,87	7,02
$\text{Ti}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	6,69	6,79	6,76	91 22	98 52	94 21	309	6,75	6,80

FIG. 3. Variation de densité de  $\text{Cr}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

2. Phases  $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$  avec  $0 < x < 0,7$ . Elles sont hexagonales-rhomboédriques dans le domaine d'existence de la solution solide. La limite supérieure est précisée par les mesures de densité (Fig. 5). Les paramètres de la maille cristalline varient de façon continue, comme dans  $\text{Cu}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$  (Fig. 6).

Les phases  $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$  présentent un paramagnétisme de Curie-Weiss; la constante de Curie ramenée à un atome-gramme de cobalt serait compatible avec la présence de Co(III), compte tenu du couplage  $L-S$  ( $\chi_m = 4,30/(T + 250)$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 5,87 \mu_B$ ). Par contre, le cobalt serait (II) dans les phases  $\text{CoMo}_n\text{S}_{n+1}$  ( $3 < n < 5$ ).

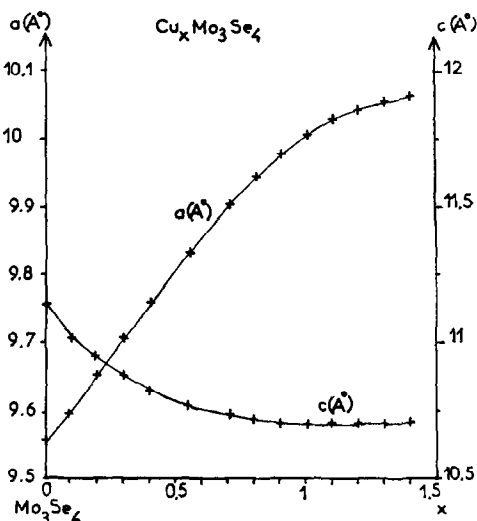
3. Phases  $\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$  avec  $0 < x < 0,8$ . L'examen au compteur proportionnel révèle une solution solide hexagonale-rhomboédrique entre  $0 < x < 0,3$  et  $0,6 < x < 0,8$ . Le rapport  $c/a$  reste ici constant contrairement aux deux solutions solides précédentes (Fig. 6).

Dans le domaine  $0,3 < x < 0,6$ , cette phase présente une déformation triclinique.

Une étude structurale a été réalisée au Laboratoire de Cristalchimie de l'Université de

TABLEAU III  
CONSTANTES MAGNÉTIQUES DES PHASES  
 $\text{M}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$  (M = Fe, Mn, Cr, V)

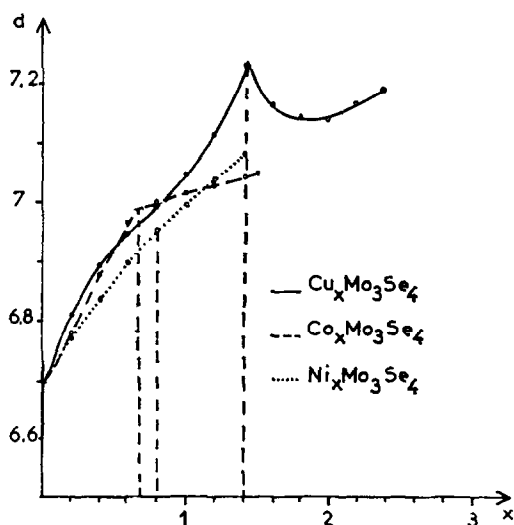
	$\theta$	C	$\mu_{\text{eff}}$
$\text{Fe}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	50	4,57	6,05
$\text{Mn}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	20	3,39	5,15
$\text{Cr}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	-40	1,90	3,90
$\text{V}_{0,6}\text{Mo}_3\text{Se}_4$	110	1,05	2,90

FIG. 4. Variation des paramètres hexagonaux  $a$  et  $c$  de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

Rennes (Professeur D. Grandjean) sur un monocristal de composition  $\text{Ni}_{0,33}\text{Mo}_3\text{Se}_4$ , présentant les paramètres (7)

$$\begin{aligned} a &= 6,727 \text{ \AA} & b &= 6,582 \text{ \AA} & c &= 6,751 \text{ \AA} \\ \alpha &= 90^\circ 37' & \beta &= 92^\circ 10' & \gamma &= 90^\circ 59' \\ V &= 300 & d_{\text{obs}} &= 7,18 & d_{\text{cal}} &= 7,32 \\ Z &= 2. \end{aligned}$$

Ces phases présentent un PIT avec  $\chi_g \approx 0,4 \times 10^{-6}$  uemCGS.

FIG. 5. Variation de densité de  $\text{Cu}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Co}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ,  $\text{Ni}_x\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .

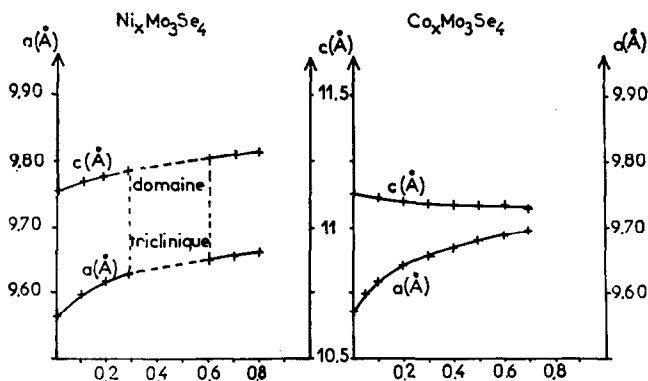


FIG. 6. Variation des paramètres hexagonaux  $a$  et  $c$  de  $Ni_xMo_3Se_4$  et de  $Co_xMo_3Se_4$ .

### Conclusion

L'étude du système M/Mo/Se conduit, par les méthodes de synthèse utilisées, aux seules phases  $M_xMo_3Se_4$ . Celles-ci sont hexagonales-rhombédriques ou présentent une légère déformation triclinique. Elles admettent le binaire  $Mo_3Se_4$  comme structure d'accueil avec le même nombre de motifs par maille. L'élément M s'insère dans les tunnels situés autour du motif  $Mo_6Se_8$  constitué d'un cluster octaédrique d'atomes métalliques ( $Mo_6$ ).

Le système M/Mo/S comporte, par contre, deux séries de phases:  $MMo_2S_4$  dérivant du  $Mo(III)$  (8, 9) et  $MMo_nS_{n+1}$  dérivant du  $Mo(II)$  (1). Cette seconde série cristallise dans le même système que la série sélénée  $M_xMo_3Se_4$  mais les domaines d'existence sont différents. L'étude structurale de ces diverses phases, actuellement en cours, permettra d'établir les relations qui existent entre elles.

### Références

1. R. CHEVREL, M. SERGENT, ET J. PRIGENT, *J. Solid State Chem.* **3**, 515 (1971).
2. O. BARS, J. GUILLEVIC, ET D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.* **6**, 335 (1973).
3. A. A. OPALOWSKI ET V. E. FEDOROV, *SSSR Neorg. Mater.* **2-3**, 443 (1966); et **2-3**, 447 (1966).
4. M. SPIESSER, C. MARCHAL, ET J. ROUXEL, *C. R. Acad. Sci.* **266**, 1583 (1968).
5. M. POUCHARD, R. RABARDEL, ET P. HAGENMULLER, "Brevet" CNRS, Paris (1965).
6. O. BARS, D. GRANDJEAN, A. MEERCHANT, ET M. SPIESSER, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 498 (1970).
7. O. BARS, J. GUILLEVIC, ET D. GRANDJEAN, *J. Solid State Chem.* **6**, 3 (1973).
8. J. GUILLEVIC, R. CHEVREL, M. SERGENT, ET D. GRANDJEAN, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 495 (1970).
9. R. CHEVREL, J. GUILLEVIC, ET M. SERGENT, *C. R. Acad. Sci.* **271**, 1240 (1970).