

Etude Structurale des Composés $M_x\text{TiSe}_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON

Laboratoire d'Etude des Matériaux, 303 INSA, 20 avenue Albert Einstein, 69621 Villeurbanne Cédex, France

A. AHOUCHE, M. DANOT ET J. ROUXEL

Laboratoire de Chimie Minérale A, U.E.R. de Chimie, B.P. No. 1044-44037 Nantes Cédex, France

Received December 9, 1975

New compounds $M_x\text{TiSe}_2$ have been prepared with $M = \text{Fe}$ ($x \leq 0.66$), $M = \text{Co}$ or Ni ($x \leq 0.50$). The metal M is located in vacant octahedral sites of the TiSe_2 host lattice (hexagonal unit cell a', c'). An ordering of vacancies occurs if $x \geq 0.20$. With $M = \text{Co}$ or Ni ($x = 0.50$) and with $M = \text{Fe}$ ($0.25 \leq x \leq 0.66$) isotypic compounds of Ti_3Se_4 can be obtained ($M_3 \square X_4$ type; monoclinic unit cell $a \approx a' \sqrt{3}$, $b \approx a'$, $c \approx 2c'$). The compounds $\text{Fe}_{0.38}\text{TiSe}_2$ and $\text{Co}_{0.38}\text{TiSe}_2$ (hexagonal unit cell $a \approx a' \sqrt{3}$, $c \approx 2c'$) are of the $M_2 \square X_3$ type, variety $2c'$. The $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$ and $\text{Co}_{0.25}\text{TiSe}_2$ monoclinic unit cells ($a \approx 2a' \sqrt{3}$, $b \approx 2a'$, $c \approx 2c'$) allow us to assume, for these two compounds, a structure of the $M_5 \square_3 X_8$ type, variety $2c'$, identical to the Ti_5Se_8 one. The compound $\text{Ni}_{0.25}\text{TiSe}_2$ has an hexagonal unit cell ($a \approx 2a'$, $c \approx 3c'$); it belongs to a so-called $3c'$ variety of the $M_5 \square_3 X_8$ type.

Introduction

Après différents travaux effectués dans nos laboratoires à Lyon (1-3) et à Nantes (4-6) sur les chalcogénures de titane, nous avons conduit en commun la préparation et l'étude structurale de nouveaux composés ternaires $M_x\text{TiSe}_2$ avec $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{ou Ni}$.

Les composés ternaires que nous avons déjà étudiés comportaient soit deux sortes de cations, comme dans $M\text{Ti}_2\text{Se}_4$ ($M = \text{V}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) (7) et $M_x\text{TiS}_2$ (6) ($M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), soit deux sortes d'anions avec les familles $\text{Ti}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ (3) et $\text{Ti}_{1+x}\text{SeTe}$ (2, 8) en particulier.

Dans TiSe_2 , le titane occupe un plan sur deux des sites octaédriques déterminés par l'empilement hexagonal compact des atomes de sélénium. Du fait des sites octaédriques disponibles, TiSe_2 constitue une structure d'accueil pour d'autres cations. Nous avons

étudié les différentes possibilités d'insertion de fer, de cobalt et de nickel conduisant à des composés $M_x\text{TiSe}_2$.

Techniques Expérimentales

1. Préparations

Les composés $M_x\text{TiSe}_2$ sont préparés par action du métal M pulvérulent ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) sur le diséléniure de titane. La préparation de TiSe_2 à partir des éléments, comme celle des composés $M_x\text{TiSe}_2$, est effectuée en ampoules de pyrex ($T \leq 500^\circ\text{C}$) ou de silice ($T > 500^\circ\text{C}$) selon des techniques et moyennant diverses précautions déjà décrites (3).

Les conditions de traitement thermique (température et durée de traitement) sont déterminées par une étude préalable d'ATD en tubes scellés (8). Un premier cycle de chauffage comporte un palier de un ou deux jours à 380°C . A cette température la réaction

est assez lente; on évite ainsi les bris d'ampoules, en particulier dans la préparation de TiSe_2 , et l'on obtient des produits relativement homogènes.

Après un second palier d'une semaine à 500 ou 600°C les produits sont broyés finement. Un second cycle de chauffage d'une semaine environ à 800°C est terminé généralement par un refroidissement lent (de 12 à 3.5°C/h).

Dans certaines préparations effectuées à température plus élevée (900 ou 1000°C) des cristaux ont pu être isolés. Nous avons également obtenu des cristaux de certains composés, $M_{0,25}\text{TiSe}_2$ par exemple, par transport en phase vapeur en utilisant comme vecteur l'iode vers 900°C.

2. Contrôles de Composition

La composition des poudres est vérifiée par analyse chimique: complexométrie du fer, du cobalt et du nickel, colorimétrie de l'ion peroxytitanyle (5, 6). La composition exacte des cristaux isolés est vérifiée par la détermination précise des paramètres de maille et leur comparaison avec les paramètres du produit en poudre. Pour certains d'entre eux on effectue en outre des analyses à la microsonde électronique.

3. Etude Structurale

Les produits en poudre obtenus sont étudiés par diffraction X en chambre de Guinier, dans des conditions très soignées déjà décrites (3) et complétées par des mesures de masse volumique (5).

Les études de cristaux utilisent des chambres de Weissenberg et de précession. Les cristaux obtenus pour $x < 0.50$, souvent maclés, se présentent sous forme de plaquettes hexagonales dont la surface peut atteindre 1 cm² mais dont l'épaisseur est généralement très faible, inférieure à 0.05 mm.

Pour $x > 0.50$ les cristaux recueillis sont plus épais mais systématiquement maclés selon les plans (001).

Composés Obtenus

Les différentes préparations ont été conduites en donnant aux mélanges de départ des compositions $M_x\text{TiSe}_2$, x étant échelonné entre 0.05 et 1.00. Pour faciliter les comparaisons, on a préparé avec le maximum de soin TiSe_2 stoechiométrique dont la composition rigoureuse a été vérifiée par grillage oxydant (8).

A partir des mélanges ternaires, on obtient des composés purs jusqu'à des valeurs de x qui ne dépassent guère 0.50 avec $M = \text{Co}$ ou

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DES COMPOSÉS $M_x\text{TiSe}_2$ ($M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)^a

| Composition | Réseau | Paramètres de maille | | | | $V(\text{Å}^3)$ ± 0.2 | Type d'ordre lacunaire | Cristaux |
|----------------------------|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------|------------------------------|------------------------------|---------------------|
| | | $a(\text{Å}) \pm$ $0.003 \times n$ | $b(\text{Å}) \pm$ $0.003 \times n$ | $c(\text{Å}) \pm$ $0.006 \times n$ | β | | | |
| TiSe_2 | <i>L</i> | <i>h</i> | 3.538 | | 6.008 | | 65.1 | |
| Fe_xTiSe_2 | | | | | | | | |
| $x = 0.05$ | <i>N</i> | <i>h</i> | 3.539 | | 5.990 | | 65.0 | |
| 0.10 | <i>N</i> | <i>h</i> | 3.546 | | 5.980 | | 65.1 | |
| 0.10 | <i>L</i> | <i>h</i> | 3.538 | | 5.996 | | 65.0 | |
| 0.15 | <i>N</i> | <i>h</i> | 3.551 | | 5.970 | | 65.2 | |
| 0.175 | <i>N</i> | <i>h</i> | 3.557 | | 5.964 | | 65.4 | |
| 0.20 | <i>N</i> | <i>m</i> | $3.560 \times 2\sqrt{3}$ | 3.560×2 | 5.972×2 | | 65.6×8 | $M_5 \square_3 X_8$ |
| 0.20 | <i>L</i> | <i>h</i> | 3.553 | | 5.972 | | 65.3 | |
| 0.225 | <i>N</i> | <i>m</i> | $3.565 \times 2\sqrt{3}$ | 3.565×2 | 5.982×2 | | 65.8×8 | $M_5 \square_3 X_8$ |
| 0.25 | <i>N</i> | <i>m</i> | $3.574 \times 2\sqrt{3}$ | 3.574×2 | 5.985×2 | 90°30' | 66.2×8 | $M_5 \square_3 X_8$ |
| 0.25 | <i>L</i> | <i>m</i> | $3.560 \times 2\sqrt{3}$ | 3.560×2 | 5.966×2 | ≈ 90° | 65.5×8 | $M_5 \square_3 X_8$ |

TABLEAU I (suite)

| Composition | Réseau | Paramètres de maille | | | | $V(\text{\AA}^3)$ ± 0.2 | Type d'ordre lacunaire | Cristaux |
|---------------------------------------|--------------|---|---|---|--------------------|--------------------------------|------------------------------|----------|
| | | $a(\text{\AA}) \pm$ $0.003 \times n$ | $b(\text{\AA}) \pm$ $0.003 \times n$ | $c(\text{\AA}) \pm$ $0.006 \times n$ | β | | | |
| 0.25 <i>L</i> | <i>m</i> | $3.566 \times \sqrt{3}$ | 3.566 | 5.964×2 | $\approx 90^\circ$ | 65.7×4 | $M_3 \square X_4$ | * |
| 0.38 <i>N</i> | <i>h</i> | $3.568 \times \sqrt{3}$ | | 5.965×2 | | 65.8×6 | $M_2 \square X_3$ | |
| 0.38 <i>L</i> | <i>o</i> | $3.577 \times \sqrt{3}$ | 3.577 | 5.940×2 | | 65.8×4 | $M_3 \square X_4$ | * |
| 0.38 <i>L</i> | <i>o</i> | $3.589 \times \sqrt{3}$ | 3.576 | 5.957×2 | | 66.2×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| 0.50 <i>L</i> | <i>m</i> | $3.596 \times \sqrt{3}$ | 3.585 | 5.953×2 | $\approx 90^\circ$ | 66.5×4 | $M_3 \square X_4$ | * |
| 0.50 <i>N</i> | <i>m</i> | $3.614 \times \sqrt{3}$ | 3.580 | 5.970×2 | $90^\circ 45'$ | 66.9×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| (7)0.50 <i>L</i> | <i>m</i> | $3.61 \times \sqrt{3}$ | 3.58 | 5.97×2 | $90^\circ 22'$ | 66.8×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| 0.66 <i>L</i> | <i>m</i> | $3.620 \times \sqrt{3}$ | 3.590 | 5.950×2 | $90^\circ 51'$ | 67.0×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| Co_xTiSe₂ | | | | | | | | |
| $x = 0.05$ <i>N</i> | <i>h</i> | 3.544 | | 5.981 | | 65.1 | | |
| 0.05 <i>L</i> | <i>h</i> | 3.537 | | 5.980 | | 64.8 | | |
| 0.10 <i>N</i> | <i>h</i> | 3.546 | | 5.964 | | 65.0 | | |
| 0.15 <i>N</i> | <i>h</i> | 3.549 | | 5.946 | | 64.9 | | |
| 0.20 <i>N</i> | <i>h</i> | 3.552 | | 5.927 | | 64.8 | | |
| 0.20 <i>L</i> | <i>h</i> | 3.547 | | 5.921 | | 64.5 | | * |
| 0.25 <i>N</i> | <i>m</i> | $3.551 \times 2\sqrt{3}$ | 3.551×2 | 5.913×2 | $90^\circ 20'$ | 64.6×8 | $M_5 \square_3 X_8$ | |
| 0.25 <i>N</i> | <i>m</i> | $3.545 \times 2\sqrt{3}$ | 3.550×2 | 5.880×2 | $\approx 90^\circ$ | 64.1×8 | $M_5 \square_3 X_8$ | * |
| 0.25 <i>L</i> | <i>h</i> | 3.546×2 | | 5.901×2 | | 64.3 | ? | * |
| 0.33 <i>L</i> | <i>h</i> | 3.555×2 | | 5.888×2 | | 64.4 | ? | |
| 0.38 <i>N</i> | <i>h</i> | $3.557 \times \sqrt{3}$ | | 5.888×2 | | 64.5×6 | $M_2 \square X_3$ | |
| 0.38 <i>L</i> | <i>h</i> | $3.551 \times \sqrt{3}$ | | 5.905×2 | | 64.5×6 | $M_2 \square X_3$ | * |
| 0.50 <i>L</i> | <i>m</i> | $3.573 \times \sqrt{3}$ | 3.573 | 5.861×2 | $\approx 90^\circ$ | 64.8×4 | $M_3 \square X_4$ | * |
| 0.50 <i>N</i> | <i>m</i> | $3.574 \times \sqrt{3}$ | 3.570 | 5.860×2 | $90^\circ 30'$ | 64.8×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| (7)0.50 <i>L</i> | <i>m</i> | $3.568 \times \sqrt{3}$ | 3.57 | 5.865×2 | $90^\circ 25'$ | 64.7×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| 0.50 + ε <i>L</i> | <i>m</i> | $3.575 \times \sqrt{3}$ | 3.575 | 5.855×2 | $\approx 90^\circ$ | 64.8×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| Ni_xTiSe₂ | | | | | | | | |
| $x = 0.05$ <i>N</i> | <i>h</i> | 3.540 | | 5.987 | | 65.0 | | |
| 0.05 <i>L</i> | <i>h</i> | 3.541 | | 5.991 | | 65.1 | | |
| 0.10 <i>N</i> | <i>h</i> | 3.543 | | 5.967 | | 64.9 | | |
| 0.10 <i>L</i> | <i>h</i> | 3.540 | | 5.969 | | 64.8 | | |
| 0.15 <i>N</i> | <i>h</i> | 3.545 | | 5.946 | | 64.7 | | |
| 0.20 <i>N</i> | <i>h</i> | 3.547 | | 5.925 | | 64.6 | | |
| 0.25 <i>N</i> | <i>h</i> | 3.551 | | 5.913 | | 64.6 | | |
| 0.25 <i>L</i> | (<i>h</i>) | 3.548×2 | | 5.908×3 | | 64.4×12 | $M_5 \square_3 X_8$ | * |
| 0.33 <i>L</i> | (<i>h</i>) | 3.552×2 | | 5.910×3 | | 64.6×12 | $M_5 \square_3 X_8$ | * |
| 0.50 <i>L</i> | <i>m</i> | $3.559 \times \sqrt{3}$ | 3.559 | 5.895×2 | $\approx 90^\circ$ | 64.7×4 | $M_3 \square X_4$ | * |
| (7)0.50 <i>L</i> | <i>m</i> | $3.562 \times \sqrt{3}$ | 3.57 | 5.905×2 | $90^\circ 21'$ | 65.0×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| 0.50 <i>N</i> | <i>m</i> | $3.562 \times \sqrt{3}$ | 3.56 | 5.90×2 | $90^\circ 21'$ | 64.8×4 | $M_3 \square X_4$ | |
| 0.50 + ε <i>L</i> | <i>m</i> | $3.569 \times \sqrt{3}$ | 3.569 | 5.913×2 | $\approx 90^\circ$ | 65.2×4 | $M_3 \square X_4$ | * |

^a On a indiqué la valeur des paramètres de maille, le réseau (*h*: hexagonal; *m*: monoclinique; *o*: orthorhombique) et le type d'ordre lacunaire auquel peut être rattachée la structure des produits purs obtenus et étudiés à Lyon (*L*) et à Nantes (*N*). Pour faciliter les comparaisons on fait apparaître dans tous les cas les valeurs des paramètres a' et c' de la pseudo-maille hexagonale (de type TiSe_2). Le signe * indique les préparations à partir desquelles on a pu isoler des cristaux de dimensions suffisantes pour les études structurales.

Ni. Dans le cas du fer, la valeur $x = 0.66$ semble correspondre sensiblement au maximum. Les limites supérieures exactes de x sont difficiles à déterminer car elles dépendent assez étroitement des traitements thermiques.

Le tableau contient la liste des différents composés préparés à Lyon et à Nantes. Dans tous les cas la température de traitement était fixée à 800°C . Les différences quant au nombre et à la durée des traitements thermiques, ainsi qu'aux conditions de refroidissement, doivent être à l'origine de certaines variations dans les structures obtenues pour une même composition de départ. Néanmoins les corrélations éventuelles entre ces différences de traitements thermiques et les structures observées ne nous paraissent pas jusqu'ici suffisamment nettes et probantes pour que nous puissions en faire état dans ce tableau. Les difficultés rencontrées sont tout à fait analogues à celles déjà mentionnées à propos de la synthèse de différents chalcogénures de titane (1-3).

Le tableau rassemble également les paramètres de maille des différents composés purs obtenus. Pour faciliter les comparaisons, les dimensions et le volume de chaque maille sont éventuellement rapportés aux paramètres a' et c' et au volume V' de la pseudo-maille du type TiSe_2 . On a indiqué aussi les déformations orthorhombiques ou monocliniques du réseau.

Pour les faibles valeurs de x on observe dans les trois séries de composés la maille hexagonale du type TiSe_2 . A partir de $x \approx 0.20$ pour les composés du fer et $x \approx 0.25$ pour ceux du cobalt et du nickel, on obtient des mailles agrandies, multiples de la pseudo-maille hexagonale. Les déformations, orthorhombiques ou monocliniques, sont faibles dans tous les cas.

Les variations de volume, rapportées à la maille hexagonale de référence, restent faibles dans le cas du fer et ne semblent pas significatives avec le cobalt et le nickel. Par contre le paramètre a' augmente régulièrement avec la teneur x en métal M , pendant que le paramètre c' diminue.

Structures Lacunaires Ordonnées

Comme dans les nombreux chalcogénures des métaux de transition déjà étudiés, les

surstructures observées doivent être imputées à un arrangement ordonné des atomes métalliques et des lacunes sur les sites octaédriques définis par l'empilement hexagonal compact des atomes de sélénium, sans exclure la possibilité supplémentaire d'un ordre relatif des deux sortes de cations (9).

1. Structures du Type $M_3 \square X_4$

Les notations $M_3 \square X_4$ ou $MM'_2 \square X_4$ désignent, pour un taux d'occupation idéal $\frac{3}{4}$ des sites octaédriques, un arrangement lacunaire ordonné accompagné généralement d'une légère déformation du réseau et que nous décrivons à l'aide d'une maille I de paramètres $a \approx a' \sqrt{3}$, $b \approx a'$, $c \approx 2c'$ (9). Dans le cas présent une telle structure correspond aux compositions idéales $M_{0.50}\text{TiSe}_2 = M\text{Ti}_2\text{Se}_4$.

Les composés FeTi_2Se_4 , CoTi_2Se_4 , et NiTi_2Se_4 , à structure $M_3 \square X_4$, déjà préparés à Lyon, ont été décrits par ailleurs (7). Nous observons ici que, dans le cas du fer, en plus de la composition FeTi_2Se_4 ($x = 0.50$), ce type d'ordre peut se retrouver dans un large domaine homogène Fe_xTiSe_2 , sensiblement dans l'intervalle $0.25 \leq x \leq 0.66$.

Lorsque le rapport M/X est différent de la valeur $\frac{3}{4}$ idéale, nous devons admettre une distribution statistique des atomes ou des lacunes supplémentaires dans les plans (001) lacunaires, distribution laissant inchangée la périodicité qui rend compte du taux d'occupation idéal $\frac{1}{2}$ de ces plans lacunaires (9).

Avec les composés à structure $M_3 \square X_4$, une difficulté apparaît dans l'étude des cristaux obtenus à Lyon, qui sont maclés par pseudoméridie réticulaire. Un tel phénomène a déjà été rencontré dans Ti_3Se_4 (10), dans Ti_3Te_4 et des composés ternaires $\text{Ti}_3(\text{Se}, \text{Te})_4$ (3). Nous l'observons ici sur des cristaux de composition Fe_xTiSe_2 ($x = 0.25$ et $x = 0.50$), $\text{Co}_{0.50}\text{TiSe}_2$ et $\text{Ni}_{0.50}\text{TiSe}_2$. La macle donne, sur les diagrammes d'oscillation et de Weissenberg, toutes les apparences d'un réseau hexagonal de maille $a = 2a'$ et $c = 2c'$, alors que la maille vraie est sensiblement orthorhombique avec les paramètres: $a = a' \sqrt{3}$, $b = a'$, $c = 2c'$.

2. Structures de Type $M_2 \square X_3$

La structure lacunaire ordonnée $M_2 \square X_3$ comporte une variété $2c'$ à réseau hexagonal (maille hexagonale P : $a = a' \sqrt{3}$, $c = 2c'$) et une variété $3c'$ à réseau rhomboédrique (maille hexagonale de multiplicité trois: $a = a' \sqrt{3}$; $c = 3c'$).

Compte tenu des nombreux composés isotopes déjà connus (9), on doit admettre ici que les mailles hexagonales ($a = a' \sqrt{3}$ et $c = 2c'$) observées pour les deux composés $\text{Fe}_{0.38}\text{TiSe}_2$ et $\text{Co}_{0.38}\text{TiSe}_2$ sont significatives du type $M_2 \square X_3$, variété $2c'$. Il est remarquable qu'une telle structure n'apparaisse pas à la composition idéale $M_2 \square X_3$ qui correspondrait à $x = 0.33$. La même observation a déjà été faite à propos des premières structures de ce type qui ont été élucidées: Cr_2S_3 (11) et Cr_2Se_3 (12, 13).

Dans de tels composés binaires, les deux variétés $2c'$ et $3c'$ ont été préparées avec le sulfure comme avec le séléniure. L'obtention de la variété $2c'$ est favorisée par une trempe (13). Il semble établi en outre qu'elle est stabilisée par un léger excès de métal. Dans le cas du séléniure, nous avons obtenu la structure $2c'$ à la composition $\text{Cr}_{2.04}\text{Se}_3$ (13). Nous l'avons retrouvée, très stable, avec $\text{Cr}_{2.07}\text{Se}_3$ (14) et les composés $M_{0.38}\text{TiS}_2$ ($M = \text{Fe, Co, Ni}$) (6) qui présentent le même rapport M/X ($2.07/3 = 1.38/2 = 0.69$) que les composés $\text{Fe}_{0.38}\text{TiSe}_2$ et $\text{Co}_{0.38}\text{TiSe}_2$.

Les deux variétés $2c'$ et $3c'$ sont obtenues encore dans les mêmes conditions de teneur en métal et de traitement thermique avec des composés ternaires $\text{Cr}_{2(+e)}\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ et $\text{Cr}_{2(+e)}\text{Se}_{3-x}\text{Te}_x$ (14).

Il reste que les surstructures $M_2 \square X_3$ connues jusqu'ici, beaucoup moins fréquentes que celles du type $M_3 \square X_4$, n'apparaissent que dans des limites très étroites de teneur en métal et souvent dans des conditions très restrictives de traitements thermiques. On n'observe pas ce type d'ordre dans les composés Ni_xTiSe_2 , quelle que soit la valeur de x .

3. Structures de Type $M_5 \square_3 X_8$

Avec un rapport $M/X = \frac{5}{8}$ nous avons préparé et décrit par ailleurs plusieurs structures lacunaires ordonnées qui s'inscrivent

dans une maille agrandie, monoclinique, telle que $a \approx 2a' \sqrt{3}$, $b \approx 2a'$, $c \approx nc'$. Les valeurs de n prévisibles, définies par le mode de décalage le long de l'axe c des plans lacunaires en cations, sont $n = 2$, $n = 3$, ou $n = 4$. Jusqu'ici la variété $2c'$ était la seule connue avec des composés comme V_5S_8 et V_5Se_8 (15), Ti_5Se_8 (16) et V_5Te_8 (17). CoTi_4S_8 présente la même maille, avec $c \approx 2c'$, mais l'arrangement Co-lacunes est légèrement différent (18).

Au voisinage de la composition $M_{0.25}\text{TiSe}_2$ le tableau met en évidence des surstructures qui déterminent des mailles monocliniques ($a \approx 2a' \sqrt{3}$, $b \approx 2a'$, $c \approx 2c'$) ou hexagonales ($a \approx 2a'$, $c \approx 2c'$; $a \approx 2a'$, $c \approx 3c'$). De telles périodes sont tout à fait compatibles avec les schémas (9) que nous venons de rappeler.

Ainsi un composé FeTi_4Se_8 ($=\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$) présente la même maille que Ti_5Se_8 (16). Les produits en poudres étudiés à Nantes présentent encore cette maille pour $x = 0.20$ et $x = 0.225$ comme à la composition idéale $\text{Fe}_{0.25}\text{TiSe}_2$.

Dans le cas du cobalt, on trouve sur un cristal de CoTi_4Se_8 ($=\text{Co}_{0.25}\text{TiSe}_2$) étudié à Lyon une maille sensiblement hexagonale ($a = 2a'$, $c = 2c'$) en accord, à une très faible déformation près, non décelée sur le cristal, avec la maille monoclinique $a \approx 2a' \sqrt{3}$, $b \approx 2a'$, $c \approx 2c'$, trouvée à Nantes sur un échantillon en poudre de même composition, ainsi que sur un monocristal.

Des poudres et des monocristaux de composition $\text{Ni}_{0.25}\text{TiSe}_2$ ($=\text{NiTi}_4\text{Se}_8$) ont été étudiés à Lyon. La composition des cristaux a été vérifiée à la microsonde électronique. La maille hexagonale trouvée ($a = 2a'$, $c = 3c'$) est encore compatible avec le type d'ordre $M_5 \square_3 X_8$. La périodicité $a \approx 2a' \sqrt{3}$, $b \approx 2a'$ habituellement rencontrée dans les plans (001) lacunaires, au lieu de la périodicité hexagonale ($a = 2a'$) observée ici, ne correspond en fait qu'à une légère déformation du réseau. Nous aurions donc avec NiTi_4Se_8 la première illustration de la variété $3c'$ prévue par nos schémas (9).

C'est par l'étude détaillée des cristaux que nous pourrions établir avec certitude l'existence de ce type nouveau d'ordre lacunaire. C'est également par l'étude des cristaux que nous

pourrons préciser le mode d'arrangement des lacunes et des cations aux compositions proches de FeTi_4Se_8 et CoTi_4Se_8 (mailles $2a' \sqrt{3}$, $2a'$, $2c'$) dont nous considérons provisoirement la structure comme la variété $2c'$ du type $M_5 \square_3 X_8$. Pour l'instant, les difficultés signalées dans l'étude de Ti_3Se_4 (10) et des composés $\text{Ti}_3\text{Se}_{4-x}\text{Te}_x$ (3) nous obligent à formuler quelques réserves. En effet dans les cristaux de ces composés à structure $M_3 \square X_4$ le maillage par pseudo-mériédrie réticulaire pouvait donner les apparences d'un réseau à symétrie hexagonale. Ainsi une maille apparente hexagonale ($2a'$, $2c'$) masquait la maille vraie ($a' \sqrt{3}$, a' , $2c'$) orthorhombique ou monoclinique.

Résumé et Conclusions

Les études menées parallèlement dans nos deux laboratoires ont permis d'établir l'existence de nouveaux composés ternaires Fe_xTiSe_2 , Co_xTiSe_2 et Ni_xTiSe_2 . Des produits purs ont été obtenus pour toutes les valeurs de x qui ne dépassent pas $x \approx 0.50$ dans le cas du cobalt et du nickel et $x \approx 0.66$ dans le cas du fer.

Pour les faibles valeurs de x on ne peut observer aucun ordonnancement des atomes M introduits sur les sites octaédriques disponibles de la structure TiSe_2 (maille hexagonale a' , c').

A partir de $x = 0.20$ pour le fer, $x = 0.25$ pour le cobalt et le nickel, apparaissent des structures lacunaires ordonnées inscrites dans des mailles agrandies et conformes aux schémas précédemment établis (9).

La structure $M_3 \square X_4$ (maille monoclinique $a' \sqrt{3}$, a' , $2c'$), déjà rencontrée pour les compositions idéales $M\text{Ti}_2\text{Se}_4$ (7), se retrouve dans un certain domaine homogène $M_x\text{TiSe}_2$ qui, pour $M = \text{Fe}$, peut correspondre à $0.25 \leq x \leq 0.66$. La déformation monoclinique reste faible dans tous les cas. Elle est pratiquement indécélable sur les cristaux qui sont maclés comme ceux de Ti_3Te_4 (3) et qui présentent une pseudosymétrie hexagonale avec une maille apparente hexagonale de paramètres $a = 2a'$, $c = 2c'$. La maille vraie est sensiblement orthorhombique ($a = a' \sqrt{3}$, $b = a'$, $c = 2c'$).

$\text{Fe}_{0.38}\text{TiSe}_2$ et $\text{Co}_{0.38}\text{TiSe}_2$ sont des composés nouveaux à structure $M_2 \square X_3$ (variété $2c'$), l'arrangement $2c'$ des lacunes n'apparaissant que pour un excès sensible de métal par rapport à la proportion idéale $M/X = \frac{2}{3}$ ($x = 0.38$ au lieu de $x = 0.33$), conformément aux observations déjà faites sur les sulfures et séléniures de chrome isotypes.

Pour des compositions proches de $M_{0.25}\text{TiSe}_2 = M\text{Ti}_4\text{Se}_8$, on met en évidence deux composés nouveaux FeTi_4Se_8 et CoTi_4Se_8 qui semblent présenter la structure lacunaire ordonnée de type $M_5 \square_3 X_8$, variété $2c'$.

On prépare également des cristaux d'un composé NiTi_4Se_8 . La maille hexagonale ($2a'$, $3c'$) trouvée sur poudre et sur cristal paraît significative encore d'un ordre $M_5 \square_3 X_8$. Le composé NiTi_4Se_8 représenterait ainsi un modèle nouveau d'ordre lacunaire: la variété $3c'$ du type $M_5 \square_3 X_8$, conformément aux schémas prévus par l'un de nous (9). L'étude détaillée en cours à Lyon sur ces cristaux doit permettre de confirmer une telle hypothèse et de préciser la structure. C'est également l'étude de cristaux qui permettra de confirmer les modèles $M_5 \square_3 X_8$ ($2c'$) que nous proposons provisoirement pour FeTi_4Se_8 et CoTi_4Se_8 .

En outre, pour les différentes surstructures obtenues, nous avons admis implicitement que les ions fer, cobalt ou nickel venaient s'insérer dans les sites octaédriques disponibles de la structure d'accueil, c'est-à-dire dans les plans (001) lacunaires de TiSe_2 . Mais des distributions plus compliquées des différentes sortes de cations M et M' ne peuvent être exclues a priori. L'arrangement relatif de M et M' doit apparaître par diffraction des neutrons. Même dans l'hypothèse où tous les atomes de titane sont dans les plans "pleins", la distribution des autres atomes métalliques et des lacunes dans les plans lacunaires peut faire apparaître des périodicités mettant en jeu des taux d'occupation partiels des sites disponibles (18).

Bibliographie

1. S. BRUNIE, Thèse, Lyon (1970).
2. Y. ARNAUD, Thèse de 3ème cycle, Lyon (1972).

3. Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **9**, 54 (1974).
4. M. DANOT, J. BICHON, ET J. ROUXEL, *Bull. Soc. Chim.* **8**, 3063 (1972).
5. A. AHOUANJINO, Thèse de 3ème cycle, Nantes (1972).
6. M. DANOT, Thèse, Nantes (1973).
7. G. BERODIAS ET M. CHEVRETON, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **261** 2202 (1965).
8. Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON, à paraître.
9. M. CHEVRETON, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **90**, 592 (1967).
10. S. BRUNIE ET M. CHEVRETON, *C. R. Acad. Sci. C* **274**, 278 (1972).
11. F. JELLINEK, *Acta Cryst.* **10**, 620 (1957).
12. M. CHEVRETON, M. MURAT, C. EYRAUD, ET E. F. BERTAUT, *J. Phys. Fr.* **24**, 443 (1963).
13. M. CHEVRETON ET B. DUMONT, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **267**, 884 (1968).
14. D. BABOT, Thèse, Lyon (1975).
15. S. BRUNIE ET M. CHEVRETON, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **258**, 5847 (1964).
16. M. CHEVRETON ET S. BRUNIE, *Bull. Soc. Fr. Minéral Cristallogr.* **87**, 277 (1964).
17. S. BRUNIE ET M. CHEVRETON, *Bull. Soc. Fr. Minéral Cristallogr.* **91**, 422 (1968).
18. M. DANOT ET R. BREC, *C. R. Acad. Sci. Paris C* **279**, 1133 (1974).