

Etude comparative des composés TiX_2 ($X = S, Se, Te$). Structures de $TiTe_2$ et $TiSeTe$

Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON

Laboratoire d'Etude des Matériaux (ERA 602), Bt 303, INSA, 20, avenue Albert-Einstein, 69621 Villeurbanne Cédex, France

Received May 19, 1980; in revised form March 27, 1981

The evolution of crystal-structure and chemical-bond characteristics is studied for the series of isotypical compounds TiX_2 , with $X = S, Se, Te$. The structure determination of $TiTe_2$ and $TiSeTe$ confirms the existence of an increasing trigonal C_{3v} distortion of metal sites when the chalcogen electronegativity decreases. The ESCA study shows that this distortion is associated with augmentation of the covalent or metallic character of the bonds. The structural and spectroscopic differences appearing from TiS_2 to $TiSe_2$ can be interpreted by an orbital delocalization in $TiSe_2$ and $TiTe_2$, which would explain the semimetallic behavior of these compounds.

On étudie l'évolution des caractéristiques des structures et des liaisons chimiques des composés isotopes TiX_2 dans la suite $X = S, Se, Te$. La détermination des structures de $TiTe_2$ et $TiSeTe$ confirme l'existence, pour les sites métalliques, d'une déformation trigonale C_{3v} qui croît lorsque l'électronégativité de chalcogène décroît. L'étude par spectroscopie électronique montre que cette déformation est associée à l'augmentation du caractère covalent ou métallique des liaisons. Les différences structurales et spectroscopiques qui apparaissent entre TiS_2 et $TiSe_2$ conduisent à admettre, dans $TiSe_2$ et $TiTe_2$ des délocalisations d'orbitales qui expliqueraient le comportement semi-métallique de ces composés.

Introduction

Les dichalcogénures de titane, comme les différents composés MX_2 des métaux de transition, à structures lamellaires de type CdI_2 ($P\bar{3}m1$) ou NbS_2 ($P6_3/mmc$), dans lesquels le métal est en environnement C_{3v} (Cd) ou D_{3h} (Nb) s'avèrent d'étude délicate du point de vue de la structure et de la conductivité (1-5). TiS_2 et $TiSe_2$ en particulier ont fait l'objet de nombreux travaux récents concernant la caractérisation et l'interprétation de leurs propriétés électriques. Leurs structures ont été affinées (6, 7) et ces deux composés ont donné lieu à diverses études spectroscopiques (8-11).

Des modèles théoriques ont été proposés pour définir leurs structures de bandes (12).

Nos propres études de la série TiX_2 ($X = S, Se, Te$) sont le point de départ pour une meilleure compréhension des propriétés cristalochimiques de divers composés obtenus par remplissage progressif des plans lacunaires $z = \frac{1}{2}$ de ces structures lamellaires isotopes. C'est le cas, par exemple, des familles Ti_uS , Ti_uSe (13), Ti_uTe (14) avec $0,5 \leq u \leq 1$ et de composés ternaires des systèmes Ti-Se-Te (15) et M-Ti-Se (16, 17).

Nous présentons ici les études de monocristaux qui nous ont permis de déterminer

les structures de $TiTe_2$ et $TiSeTe$. Nous comparons ces composés à TiS_2 et $TiSe_2$ en nous appuyant sur des mesures de spectroscopie électronique. Une partie de ce travail a déjà été décrite par l'un de nous (14). Par la suite, les caractéristiques structurales de $TiTe_2$ ont été confirmées par diffraction neutronique (33). Nous verrons l'intérêt que présente leur comparaison avec celles de TiS_2 et $TiSe_2$.

Etude structurale de $TiTe_2$ et $TiSeTe$

1. Conditions expérimentales

Les cristaux étudiés sont des plaquettes sensiblement hexagonales de 0,2 mm de diamètre et d'épaisseur très faible (0,03 mm). On effectue les mesures d'intensité sur un diffractomètre Nonius CAD 4 en utilisant le programme de minimisation des effets d'absorption (FLAT). Les conditions de mesures sont: longueur d'onde $MoK\alpha$, avec monochromateur de graphite; 50 kV, 20 mA; $\theta_{max} = 35^\circ$ pour $TiTe_2$ et 40° pour $TiSeTe$; $\theta_{min} = 5^\circ$ pour $TiTe_2$ et 2° pour $TiSeTe$; largeur de balayage = $[1,5 + 0,35 \text{ tg } \theta]^\circ$; écart type requis pour chaque mesure: $\sigma = 0,013$; temps maximum de mesure 30 s ($TiTe_2$) et 180 s ($TiSeTe$); réflexions de référence pour l'intensité 011 ($TiTe_2$) et 420 ($TiSeTe$). On mesure, pour $TiTe_2$, 195 réflexions hkl , pour $TiSeTe$, 361 réflexions $h\bar{k}l$. Les intensités sont corrigées du facteur de Lorentz polarisation. Aucune correction d'absorption n'est effectuée. Les facteurs de diffusion sont extraits des tables de D. T. Cromer et J. T. Walber.¹

¹ See NAPS document No. 03828 for 9 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10017. Remit in advance for each NAPS Accession Number. Institutions and organizations may use purchase orders when ordering; however, there is a billing charge for this service. Make checks payable to Microfiche Publications. Photocopies are \$5.00. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy or \$1.50 for a fiche.

2. Affinement de la structure de $TiTe_2$ (14)

La structure de $TiTe_2$ est de type $C6_3(CdI_2)$, de groupe spatial $P\bar{3}m1$ (D_{3d}). Les atomes sont en positions spéciales (description "reverse"):

$$\begin{array}{lll} Ti\ 1(a) & \bar{3}m & 0, 0, 0, \\ Te\ 2(d) & 3m & \pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z). \end{array}$$

Les paramètres à affiner sont z , le facteur d'échelle et les facteurs d'agitation thermique qui, pour les facteurs anisotropes, obéissent aux relations:

$$\beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12} \quad \text{et} \quad \beta_{13} = \beta_{23}.$$

En prenant pour valeur initiale $z = 0,250$, trois cycles d'affinement amènent la valeur de R à 0,098 avec des facteurs d'agitation thermique isotropes. Quelques cycles d'affinement avec facteurs d'agitation thermique anisotropes réduisent cette valeur à $R = 0,051$ sur l'ensemble des 195 réflexions et $R = 0,035$ sur 163 réflexions. Une synthèse de Fourier-différence effectuée à ce stade révèle seulement des pics résiduels au voisinage immédiat des positions du titane (Ti^{4+}) en 0, 0, 0 et du tellure (Te^{2-}). On n'observe donc pas de pic en 0, 0, $\frac{1}{3}$, et les plans $z = \frac{1}{3}$ peuvent être considérés comme vides. Le Tableau I rassemble les valeurs des paramètres de position et d'agitation thermique de $TiTe_2$ ainsi que les données concernant TiS_2 et $TiSe_2$.

Compte tenu de la faible différence d'électronégativité entre Te et Ti ($\Delta\chi = 0,6$), donc du faible caractère ionique des liaisons, nous avons également recherché la convergence en remplaçant les facteurs de diffusion de Ti^{4+} et Te^{2-} par ceux des atomes neutres. Les valeurs du facteur résiduel obtenues alors, $R = 0,050$ sur 195 réflexions et $R = 0,034$ sur 163 réflexions, diffèrent très peu de celles obtenues dans l'hypothèse ionique pure et on observe parallèlement une variation des paramètres d'agitation thermique anisotropes. Il semble donc difficile d'obtenir par cette

TABLEAU I
CARACTÉRISTIQUES STRUCTURALES DE TiTe_2 ET TiSeTe COMPARÉES À CELLES DE TiSe_2 , TiS_2 ET TiO_2

	TiTe_2	TiSeTe	TiSe_2 (7)	TiS_2 (6)	TiO_2 (rutile)
a' (Å)	3,777(3)	3,651(3)	3,540(1)	3,4073(2)	
c' (Å)	6,498(6)	6,317(6)	6,008(3)	5,6953(2)	
c'/a'	1,720	1,730	1,698	1,671	
z_z	0,2628(1)	0,26053(5)	0,25504(3)	0,2501(4)	
$U_{11}(\text{Ti})$	1,103	0,914	0,884	0,96	
$U_{33}(\text{Ti})$	2,242	1,590	1,196	2,25	
$U_{11}(\text{X})$	0,802	0,510	0,689	1,27	
$U_{33}(\text{X})$	2,267	1,889	0,776	2,03	
Ti-X					
d_{obs} (Å)	2,770	2,674	2,554	2,4279	1,942; 1,979
d_{calc} (Å)	2,74		2,53	2,41	2,00
$X_{(1)}-X_{(1)'} = a'$					
d_{obs} (Å)	3,777	3,651	3,540	3,4073	
$X_{(1)}-X_{(2)}$					
d_{obs} (Å)	4,052	3,908	3,683	3,462	
$X_{(1)}-X_{(2)'}$					
d_{obs} (Å)	3,719	3,687	3,583	3,462	(2,466 à 2,89)
$2r_{X^{2-}}$					
ionique (Å)	4,22	(4,02)	3,82	3,48	2,64
$\Delta\chi$					
(Pauling)	0,6	(0,75)	0,9	1,0	2,0

^a La signification des différentes distances interatomiques d apparaît sur la Fig. 1, avec $X = \text{Te}$. La structure de TiSe_2 (7) a été obtenue par diffraction de neutrons.

méthode des informations sur l'état d'oxydation du titane, susceptibles d'être confrontées aux données fournies par la spectroscopie électronique.

On constate, dans la structure de TiTe_2 (Fig. 1), une déformation notable de l'environnement octaédrique du titane ($c/a = 1,720$; $z = 0,2628$) qui n'apparaît pas pour TiS_2 ($z = 0,2501$) et reste faible pour TiSe_2 ($z = 0,25504$). Les facteurs d'agitation thermique anisotropes β_{11} et β_{33} de Ti et Te sont du même ordre que ceux observés en diffraction X par Chianelli *et al.* (6) pour Ti et S dans TiS_2 .

3. Affinement de la structure de TiSeTe

Dans la structure de TiSeTe se pose le problème de la distribution relative du sélénium et du tellure sur les sites en $\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$. En plus des paramètres déjà vus pour TiTe_2

nous devons définir les taux d'occupation des sites par Se et Te.

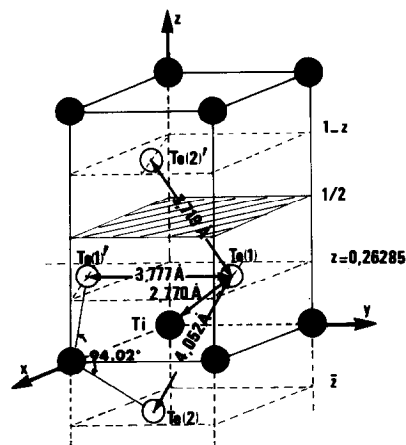


FIG. 1. TiTe_2 ($P\bar{3}m1$): maille hexagonale ($a = a'$, $c = c'$). Les plans $z = \frac{1}{2}$ sont vides. Les atomes de tellure sont décalés en $z = \pm 0,26285$ et engendrent une déformation trigonale C_{3v} des sites octaédriques.

Si nous admettons une distribution statistique du sélénium et du tellure (taux d'occupation $\tau = 0,50$), l'affinement, réalisé dans des conditions identiques à celui de $TiTe_2$, conduit, après introduction de facteurs d'agitation thermique anisotropes, aux valeurs du facteur résiduel $R = 0,107$ sur 361 réflexions et $R = 0,039$ sur 247 réflexions. Des tentatives d'affinement des taux d'occupation des sites entraînent une détérioration du facteur résiduel lorsqu'on s'écarte de la valeur $\tau = 0,50$, tout comme l'hypothèse d'une distribution ordonnée du tellure (en $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z$) et du sélénium (en $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \bar{z}$) qui correspondrait au groupe spatial $P3$ ou $P3m1$.

L'hypothèse d'une distribution statistique de Se et Te paraît ainsi vérifiée et chaque site $\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z)$ peut être considéré comme occupé par un atome hybride ($0,5Se + 0,5Te$) en accord avec les observations effectuées sur poudre (15). Une synthèse de Fourier-différence ne révèle alors que des pics résidus sur les sites $(0, 0, 0)$ et $\pm(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, 0,26053)$. Cependant il subsiste un mauvais accord entre les facteurs de structure calculés et observés pour les réflexions $00.l, 10.l, 1\bar{1}.l$ et $0\bar{1}l, l$ petit ($l \leq 5$ et $\sin \theta/\lambda \leq 0,50$). Nous n'avons pas observé de répercussion importante de l'absorption dans le cas de $TiTe_2$, mais celle-ci doit avoir des conséquences plus sensibles dans $TiSeTe$, compte tenu des valeurs des coefficients d'absorption. Nous calculons en effet, pour $TiTe_2$, $\mu = 208,7$ et pour $TiSeTe$, $\mu = 262,4 \text{ cm}^{-1}$. Les valeurs des paramètres de maille, de positions atomiques et d'agitation thermique sont rassemblées dans le Tableau I. La valeur $z = 0,26053$ est comprise entre celles observées dans $TiSe_2$ et $TiTe_2$.

Etude de TiS_2 , $TiSe_2$ et $TiTe_2$ par spectroscopie électronique

Nous avons étudié les trois composés isotopes de la série TiX_2 ($X = S, Se, Te$) par

spectroscopie électronique, avec excitation par rayons X: spectromètre Vacuum Generators ESCA III avec sources Al et Mg nonmonochromatisées; enregistrement des bandes de valence par accumulation de spectres (15 h). Les échantillons sont comprimés sur feuille d'indium et la correction d'effet de charge est effectuée, après dépôt local d'or, à partir de la raie Au $4f_{7/2}$. Le niveau de Fermi est également positionné par référence à la raie Au $4f_{7/2}$ ($E = 84,0 \pm 0,1 \text{ eV}$).

Par excitation X (XPS) on peut observer les niveaux de coeur et la bande de valence, mais une bonne résolution de la structure de la bande de valence requiert une excitation par uv (UPS). Les spectres UPS de TiS_2 et $TiSe_2$ ont été publiés par Shepherd et Williams dans un mémoire (10) dont nous avons eu connaissance au début de ce travail (14). Nous avons donc enregistré en XPS la bande de valence de $TiTe_2$ et celle de $TiSe_2$ pour comparaison avec le spectre UPS, ainsi que les spectres des niveaux internes du titane dans les trois composés TiX_2 . Ces spectres nous renseignent sur l'état d'oxydation du métal (18, 19), en particulier ceux des niveaux $Ti 2p_{1/2}-2p_{3/2}$.

1. Etude des niveaux $Ti 2p_{1/2}-2p_{3/2}$

La Fig. 2 représente le spectre XPS des niveaux $Ti 2p_{1/2}-2p_{3/2}$ de TiS_2 . Le titane est sous deux états d'oxydation correspondant à TiS_2 et à l'oxyde TiO_2 (rutile), formé en surface lors de la pulvérisation à l'air du produit et dont l'épaisseur peut être évaluée à 3 Å environ d'après l'aire des pics $Ti 2p$.

Les énergies de liaison E_i mesurées pour les niveaux $2p_{1/2}-2p_{3/2}$ du titane dans TiS_2 , $TiSe_2$ et $TiTe_2$, corrigées de l'effet de charge, sont indiquées dans le Tableau II avec la valeur du déplacement chimique ΔE_i mesuré par référence au titane métallique. Nous avons indiqué également dans ce tableau les valeurs correspondantes enregistrées pour TiO_2 (20, 21). Les énergies de

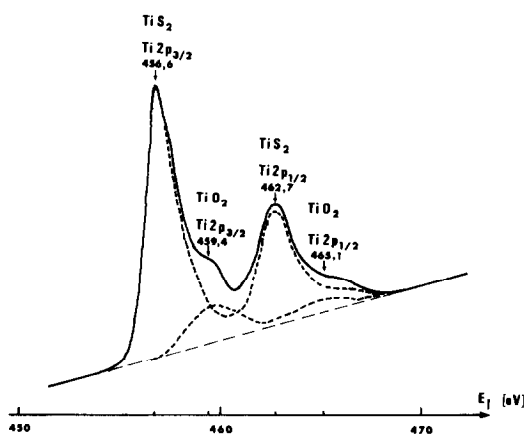


FIG. 2. Spectre XPS Ti 2p de TiS_2 , résolu en tenant compte de la présence de rutile TiO_2 .

liaison augmentent de TiTe_2 à TiO_2 comme l'état d'oxydation effectif du titane dans ces différents composés.

2. Spectres de bande de valence

Sur la Fig. 3, qui représente les spectres XPS des bandes de valence de TiSe_2 et TiTe_2 , nous avons reproduit les spectres UPS de TiSe_2 et TiTe_2 enregistrés par Shepherd et Williams (10) avec les radiations He I (21,2 eV) et He II (40,8 eV).

A énergie de liaison croissante les spectres UPS présentent des structures attribuées par Shepherd et Williams aux orbitales moléculaires antiliantes p_z^* et p_{xy}^* et

TABLEAU II

ENERGIES DE LIAISON E_i ($2p_{1/2}$ ET $2p_{3/2}$) ET DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ΔE_i DU NIVEAU $2p_{3/2}$ DU TITANE MESURÉS PAR XPS (VALEURS CORRIGÉES DE L'EFFET DE CHARGE)

	$E_i 2p_{1/2}$ ($\pm 0,2$ eV)	$E_i 2p_{3/2}$ ($\pm 0,2$ eV)	$\Delta E_i 2p_{3/2}$ ($\pm 0,2$ eV)
Ti (19)		454,0	0
TiTe_2	460,9	455,2	1,2
TiSe_2	461,7	455,9	1,9
TiS_2	462,7	456,6	2,6
TiO_2	465,1	459,4	5,4
rutile (19)			

aux orbitales liantes p_{xy} et p_z (Fig. 3f). Le spectre de TiS_2 obtenu avec He II (3e) présente en outre une faible structure vers 0,6 eV attribuée à des états de symétrie 3d. Sur l'ensemble des spectres on observe de TiS_2 à TiTe_2 un déplacement du pied de la bande de valence et des maxima de cette bande vers les faibles énergies de liaison. Sur le spectre XPS de TiSe_2 (3b) les structures observées à 2,2 et 3,1 eV en UPS (3c, 3d) ne sont pas résolues et l'on identifie seulement deux structures vers 2,6 et 5,3 eV attribuables aux états ($p_z^* + p_{xy}^*$) antiliants et p_{xy} . Le spectre XPS de TiTe_2 (3a) est très semblable à celui de TiSe_2 avec un déplacement plus marqué du pied de la bande de valence.

Interprétation. Evolution du caractère de la liaison chimique. Comparaison avec TiO_2 Rutile

Nous examinons ici du point de vue

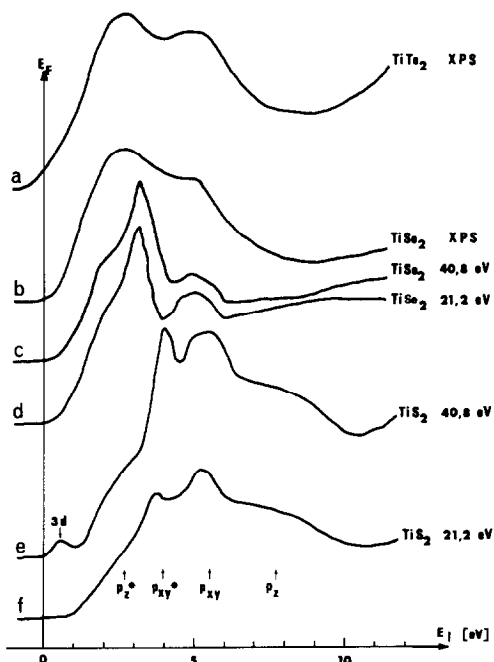


FIG. 3. Bandes de valence des composés TiX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) enregistrées en XPS (a,b) et en UPS (c,d,e,f) (10).

cristallochimique l'influence, sur les propriétés structurales des composés étudiés, de l'électronégativité des éléments, des charges effectives, des rayons atomiques et ioniques et de la nature des orbitales atomiques mises en jeu dans les liaisons. Nous tenterons de répondre aux questions suivantes:

—comment évolue la liaison en fonction de l'électronégativité du chalcogène dans la série des composés isotypes $TiTe_2$, $TiSe_2$, TiS_2 et dans TiO_2 ?

—l'évolution des caractéristiques structurales en fonction de la nature du chalcogène peut-elle nous aider à choisir un modèle théorique de bandes ou d'orbitales moléculaires susceptible d'expliquer les propriétés conductrices? En particulier les structures des composés étudiés sont-elles rigoureusement de type CdI_2 : les plans $z = \frac{1}{2}$ sont-ils vides? En effet la présence d'atomes en $z = \frac{1}{2}$, certaine dans les séries $Ti_{1+x}X_2$, peut modifier le type de conductivité et les interactions couche à couche des composés TiX_2 .

1. Evolution du caractère des liaisons dans les composés TiX_2

Pour interpréter les données d'ESCA relatives aux déplacements ΔE_i des niveaux de coeur, on peut utiliser le modèle dit de potentiel qui fait intervenir les charges effectives q_{eff} des "ions" (18):

$$\Delta E_i = V + kq_{eff}$$

Dans cette relation le potentiel cristallin V dépend lui-même des charges effectives et l'on peut écrire le déplacement chimique sous la forme:

$$\Delta E_i = f(q_{eff}) = f'(\Delta\chi)$$

On fait apparaître ainsi le déplacement chimique comme une fonction de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$, c'est-à-dire de la polarisation des liaisons.

D'après Gelius (22) la constante k , qui

correspond à l'intégrale de répulsion coulombienne entre un électron de valence et un électron du niveau de coeur considéré, peut être évaluée dans l'approximation MO-LCAO par un calcul CNDO et on peut envisager une optimisation de la valeur des charges q_{eff} pour rendre compte des valeurs ΔE_i observées. Les structures étant connues, on peut calculer le potentiel par diverses méthodes dérivées de celle proposée par Bertaut (23). Nous avons déterminé en fait les charges q_{eff} avec une approximation suffisante à partir des électronégativités et selon Pauling (24).

Le caractère ionique partiel $f'_{(i)}$ des liaisons $Ti-X$ dans le solide et les charges effectives sont calculés d'après les relations I et II:

$$I(24) \quad f'_{(i)} = 1 - (N/M) \exp[-0,25(\chi_X - \chi_{Ti})^2],$$

$$II(25) \quad q_{eff(i)} = n \cdot b \cdot f'_{(i)}.$$

N est la valence normale d'un élément engagé dans la liaison; $M = b$ est le nombre de coordination ou le nombre de liaisons; N/M représente l'ordre de la liaison. L'application de ces relations dans le solide suppose que les M liaisons sont identiques, ce qui est le cas pour les composés isotypes TiX_2 ($X = S, Se, Te$) et n'est vrai qu'en première approximation pour TiO_2 (rutile). Comme l'a fait Madhukar (26) nous évaluons n en considérant que la valence normale $N = 2$ d'un atome X est satisfaite par l'établissement de trois liaisons d'ordre $n = \frac{2}{3}$ avec les trois atomes de titane proches voisins. D'après les relations I et II (25), pour une différence d'électronégativité donnée $\Delta\chi$, la charge effective d'un "ion" dans le solide pourra être plus élevée que dans la molécule isolée.

Le Tableau III indique les valeurs calculées pour $f'_{(i)}$ et la charge effective du titane dans les quatre composés considérés. Sauf dans le cas de TiO_2 , ces charges sont très

TABLEAU III

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ΔE_i MESURÉS SUR $Ti\ 2p_{3/2}$; CARACTÈRES IONIQUES PARTIELS $f'_{(i)}$ ET CHARGES EFFECTIVES DU TITANE $q_{eff\ Ti}$ DANS LES COMPOSÉS TiX_2

Composé	$\Delta E_i 2p_{3/2}$ (eV)	$\Delta\chi$ (Pauling)	$f'_{(i)}$ (%)	$q_{eff\ Ti}$ (-e)
TiO_2	5,4	2,0	75,5	3,02
TiS_2	2,6	1,0	48,1	1,92
$TiSe_2$	1,9	0,9	45,6	1,82
$TiTe_2$	1,2	0,6	27,1	1,08

inférieures à la charge + 4 correspondant au modèle ionique qui attribue au titane l'état $3d^0$. Sur la courbe $\Delta E_i = f'(\Delta\chi)$ de la Fig. 4 on constate que ΔE_i décroît fortement de TiO_2 à TiS_2 et surtout $TiTe_2$, avec une anomalie apparente entre TiS_2 et $TiSe_2$.

Le Tableau III montre bien que ΔE_i varie dans le même sens que les charges effectives. Ainsi, alors que le caractère ionique des liaisons reste important dans TiS_2 , c'est le caractère covalent qui prédomine dans $TiTe_2$ ($q_{eff\ Ti} = 1,08$). On peut expliquer par là que la tendance à l'ordonnement des lacunes dans les tellurures Ti_uTe ($0,50 \leq u \leq 0,81$) (14) soit beaucoup plus faible que dans les sélénures (13) et surtout les sulfures correspondants où l'on rencontre même des polytypes (27).

Cette évolution du caractère des liaisons est tout à fait compatible avec les spectres des bandes de valence qui font apparaître, pour $TiSe_2$ et $TiTe_2$, la possibilité de recouvrement d'orbitales p du chalcogène avec les orbitales d du métal.

2. Comparaison des structures des composés TiX_2 ($X = Te, Se, S, O$)

Le Tableau I permet de comparer les différentes distances interatomiques d . $2r_{X^{2-}}$ représente la distance minimale admise entre 2 ions X^{2-} et $d_{Ti-X} = R$ la longueur de la liaison covalente à caractère ionique partiel calculée d'après les relations

de Pauling (24):

$$R = R_s - 0,6 \log n,$$

$$R_{s(Ti-X)} = R_{Ti} + R_X - C \cdot \Delta\chi;$$

n est l'ordre de liaison, R_s la longueur d'une liaison d'ordre 1; R_{Ti} et R_X sont les rayons covalents et C est une constante semi-empirique qui rend compte de la polarisabilité des orbitales de valence: $C = 0,06$ pour les orbitales $5s-5p$, $C = 0,04$ pour $4s-4p$, $C = 0,02$ pour $3s-3p$.

Les distances $Ti-X$ observées et calculées sont en bon accord, mais ce sont surtout les valeurs des distances $d_{X_i-X_j}$ entre atomes de chalcogène qui révèlent l'évolution du caractère des liaisons.

Dans TiS_2 , toutes les distances S-S sont du même ordre de grandeur que la distance $2r_{S^{2-}} = 3,48 \text{ \AA}$. Par contre, dans $TiSe_2$ et $TiTe_2$ les distances Se-Se et Te-Te sont toutes inférieures, respectivement, à $2r_{Se^{2-}} = 3,82 \text{ \AA}$ et $2r_{Te^{2-}} = 4,22 \text{ \AA}$; de même dans $TiSeTe$ la distance X-X est inférieure à $2r_{X^{2-}}$, si l'on considère $2r_{X^{2-}} = r_{Se^{2-}} + r_{Te^{2-}} = 4,02 \text{ \AA}$. Ainsi, la comparaison des structures montre bien un accroissement important du caractère covalent lorsqu'on passe de TiS_2 à $TiSe_2$.

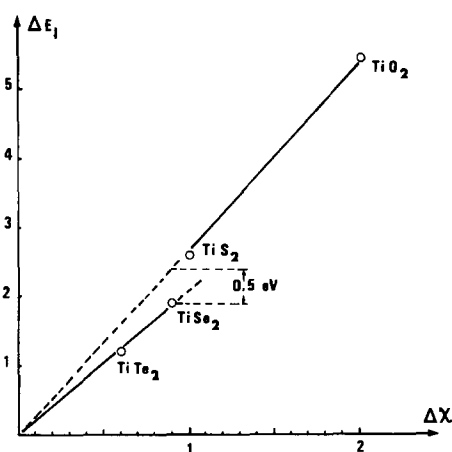


FIG. 4. Variation du déplacement chimique ΔE_i ($2p_{3/2}$) en fonction de la différence d'électronégativité $\Delta\chi$ dans les composés TiX_2 .

Dans $TiTe_2$, la distance $d = 3,719 \text{ \AA}$ entre atomes de chalcogène appartenant à deux feuillets différents est voisine de la distance calculée dans le cas d'interactions de Van der Waals ($3,74 \text{ \AA}$). Elle est plus élevée que cette valeur calculée dans le cas de $TiSe_2$ ($3,583 \text{ \AA} > 3,46 \text{ \AA}$) et de TiS_2 ($3,462 \text{ \AA} > 3,30 \text{ \AA}$). On peut expliquer ces différences par l'existence de répulsions électrostatiques notables dans TiS_2 et $TiSe_2$.

Lorsqu'on passe de TiS_2 à $TiTe_2$, le rapport c'/a' s'écarte de la valeur 1,632 correspondant à un empilement compact de sphères ioniques, bien que le rayon plus grand de l'"anion" rende plus facile l'insertion du titane dans les sites octaédriques. La symétrie de ces sites, presque réguliers (O_h) dans TiS_2 , subit une déformation trigonale (C_{3v}) croissante. Parallèlement, dans $TiTe_2$, on observe que la distance $d = 3,777 \text{ \AA}$ entre atomes de chalcogène d'un même plan z est nettement inférieure à la distance interionique correspondante $2r_{Te^{2-}} = 4,22 \text{ \AA}$.

Ainsi, alors que le caractère ionique des liaisons reste prononcé dans TiS_2 , le caractère covalent devient prépondérant dans $TiSe_2$, $TiSeTe$ et $TiTe_2$ où l'on peut envisager des délocalisations d'orbitales avec apparition d'une conductivité de type métallique. Ceci expliquerait l'anomalie observée sur la courbe $\Delta E_l = f'(\Delta\chi)$ entre TiS_2 et $TiSe_2$, la délocalisation s'accompagnant d'une stabilisation.

3. Caractère lamellaire des structures

Les affinements de structure ne permettent de déceler aucune trace de peuplement des plans $z = \frac{1}{2}$ dans les différents composés TiX_2 , mais les taux d'occupation ne sont déterminés qu'avec une précision de l'ordre de 1%. Par ailleurs, l'étude de la variation de paramètre c' , par exemple dans la série Ti_uTe ($0,50 \leq u \leq 0,81$), montre que l'on peut déceler une variation Δu avec une précision qui reste également de l'ordre de 1% ($\Delta c' = 0,046 \pm 0,005 \text{ \AA}$

pour $\Delta u = 0,10$) (14). On ne peut donc pas éliminer l'hypothèse de traces de peuplement des plans $z = \frac{1}{2}$. En outre, d'éventuelles macles dans les cristaux des composés TiX_2 seraient probablement indécélables; or nous avons observé leur existence quasi systématique dans les composés $M_{0,25}TiSe_2$ ($M = Fe, Co$) (17) et $Ti_3Se_{4-x}Te_x$ (28).

Discussion

La variation du déplacement chimique ΔE_l des niveaux $2p_{1/2}-2p_{3/2}$ du titane en fonction de la différence de l'électronégativité $\Delta\chi$, ainsi que les valeurs des distances séparant les atomes de chalcogène dans les structures des composés de la série TiX_2 indiquent le passage, que nous situons entre TiS_2 et $TiSe_2$, d'états à orbitales localisées (TiO_2 , TiS_2) à des états à orbitales délocalisées ($TiSe_2$, $TiSeTe$, $TiTe_2$). Cette délocalisation peut être interprétée par des recouvrement Π liants avec contribution des orbitales p_z de Se ou Te et des orbitales d du titane.

Le caractère ionique restant important dans TiS_2 , on pourrait y admettre l'existence d'orbitales à symétrie d vides. Cette hypothèse paraît infirmée par l'observation d'une structure de faible importance dans le spectre de bande de valence de TiS_2 que Shepherd et Williams (10) attribuent à des électrons d . Si l'on s'en tient aux critères définis par Goodenough (2) pour le choix entre un modèle à champ de coordinat et un modèle de bandes, on peut hésiter dans le cas de TiS_2 . Ainsi, Fischer (8) base simplement son interprétation des spectres d'absorption et d'émission de rayons X de TiS_2 sur un modèle d'orbitales moléculaires avec une symétrie O_h pour l'environnement d'ions Ti^{4+} par six ions S^{2-} . Il conclut que s'il existe une bande interdite dans TiS_2 , sa largeur doit être inférieure à 0,9 eV. Wilson (12) tire des conclusions analogues en con-

sidérant un modèle de semiconducteur impur et admet l'existence de bandes interdites jusqu'à +0,5 eV dans TiS_2 et -0,5 eV dans TiSe_2 . Le modèle de semiconducteur impur paraît justifié par l'aptitude de la structure de TiS_2 à admettre, sans distorsion de réseau, des atomes de titane en $z = \frac{1}{2}$; ce composé est alors semiconducteur de type n . Par ailleurs, Wilson interprète la conductivité de TiS_2 en faisant intervenir un fort couplage des porteurs avec des phonons optiques homopolaires; par contre, dans TiSe_2 , conducteur p , on aurait des interactions électrons-trous dans les bandes p .

L'existence de recouvrements Π -liants permet aussi d'expliquer la contraction des structures TiX_2 dans les plans (00.1) et l'accroissement du rapport c'/a' que nous avons observé de TiS_2 à TiTe_2 . La diminution des charges effectives du titane dans la série et l'augmentation du taux d'occupation des orbitales d qui en découle doivent contribuer à l'effet de délocalisation (29) dans TiSe_2 et TiTe_2 . Sur la Fig. 5, nous traduisons le recouvrement des orbitales p et d en symétrie C_{3v} . Ces modèles sont comparables à ceux utilisés par Babot *et al.* (30) pour interpréter la transition semiconducteur-métal dans les composés $\text{Cr}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ où l'on a mis en évidence une évolution de l'énergie d'activation en fonc-

tion de x . Vellinga (31) a proposé pour $\beta\text{-MoTe}_2$ un diagramme de densité d'états analogue qui permet à Conroy (32) d'interpréter le comportement des disulfures mixtes $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{S}_2$ et $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{S}_2$. Dans le cas de TiSe_2 et TiTe_2 , nous admettons que la stabilisation du niveau e^* antiliant ($d_{x^2-y^2} + d_{xy}$) est suffisante pour permettre le recouvrement avec les bandes p du sélénium ou du tellure. Une stabilisation comparable expliquerait (31) le comportement métallique de $\beta\text{-MoTe}_2$ par rapport au comportement semiconducteur de $\alpha\text{-MoTe}_2$ où le métal est en coordination prismatique trigonale D_{3h} .

Références

1. V. ERN ET A. C. SWITENDICK, *Phys. Rev. A* **137**, 1927 (1965).
2. J. B. GOODENOUGH, "Colloque CNRS n°157 Orsay 1965," p. 263 (1967).
3. R. HUISMAN, R. DE JONGE, C. HAAS, ET F. JELLINEK, *J. Solid State Chem.* **3**, 56 (1971).
4. U. RÖSSLER ET J. TREUSH, *Rep. Progr. Phys.* **35**, 883 (1972).
5. A. J. FREEMAN, H. W. MYRON, J. RATH, ET R. P. GUPTA, *Internat. J. Quantum Chem. Symp.* **9**, 535 (1975).
6. R. R. CHIANELLI, J. C. SCANLON, ET A. H. THOMPSON, *Mater. Res. Bull.* **10**, 137 (1975).
7. C. REIKEL, *J. Solid State Chem.* **17**, 389 (1976).
8. D. W. FISCHER, *Phys. Rev. B* **8**, 3576 (1973).
9. H. W. MYRON ET A. J. FREEMAN, *Phys. Rev. B* **9**, 481 (1974).
10. F. R. SHEPHERD ET P. M. WILLIAMS, *J. Phys. C* **7**, 4416 (1974).
11. C. WEBB ET P. M. WILLIAMS, *Phys. Rev. B* **11**, 2082 (1975).
12. J. A. WILSON, *Solid State Commun.* **22**, 551 (1977).
13. S. BRUNIE, Thèse doctorat, Lyon (1970).
14. Y. ARNAUD, Thèse doctorat, Lyon (1977).
15. Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.*, en cours de publication.
16. Y. ARNAUD, M. CHEVRETON, A. AHOUANDJINO, M. DANOT, ET J. ROUXEL, *J. Solid State Chem.* **18**, 9 (1976).
17. Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **36**, 151 (1981).
18. K. SIEGBAHN, C. NORDLING, et al., *Ann. Phys.* **3**, 281 (1968).

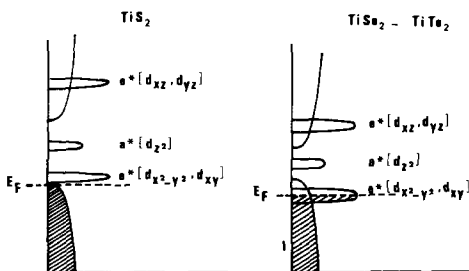


FIG. 5. Structures de bandes de TiS_2 , TiSe_2 et TiTe_2 . Dans TiSe_2 et TiTe_2 on a recouvrement des bandes larges à symétrie p par les bandes étroites correspondant à des orbitales antiliantes e^* ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy}). Ce recouvrement serait pratiquement nul dans TiS_2 .

19. L. RAMQVIST, K. HAMRIN et al., *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1835 (1969); **30**, 1849 (1969).
20. L. RAMQVIST et al., *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1849 (1969).
21. K. HAMRIN ET G. JOHANSSON, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 613 (1968).
22. U. GELIUS, *Phys. Scripta* **9**, 133 (1974).
23. E. F. BERTAUT, *J. Phys. Radium* **13**, 499 (1952); *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 97 (1978).
24. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960).
25. W. E. MODDEMAN ET C. R. GOTHERN, *J. Electron. Spectrosc.* **6**, 253 (1975).
26. A. MADHUKAR, *Solid State Commun.* **16**, 383 (1975).
27. E. TRONC, Thèse doctorat, Paris p. 56 (1972).
28. Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **9**, 54 (1974).
29. B. F. LEVINE, *Phys. Rev. B* **7**, 2591 (1973).
30. D. BABOT, G. PEIX, ET M. CHEVRETON, *J. Phys. Suppl.* **37**(10), C4-113 (1976).
31. M. B. VELLINGA, R. DE JONGE, ET C. HAAS, *J. Solid State Chem.* **2**, 299 (1970).
32. L. E. CONROY ET K. R. PISHARODY, "Proceedings, 5th Mat. Res. Symp. Nat. Bur. Stand. Sp. public. 364; *J. Solid State Chem.* 663 (1972).
33. C. RIEKEL, M. THOMAS, ET R. SCHÖLLHORN, *Phys. Status Solidi A* **50**, K231 (1978).