

Nouveaux chalcogénures mixtes $\text{GaMo}_4(\text{XX}')_8$ ($X = \text{S, Se, Te}$) à clusters tétraédriques Mo_4

H. BEN YAICH, J. C. JEGADEN, M. POTEL, R. CHEVREL,
ET M. SERGENT

*Université de Rennes-Beaulieu, Laboratoire de Chimie Minérale B,
Laboratoire Associé au CNRS n° 254, Avenue du Général Leclerc,
35042 Rennes Cédex, France*

ET A. BERTON, J. CHAUSSY, A. K. RASTOGI, ET R. TOURNIER
CRTBT CNRS, B.P. 16 X, 38042 Grenoble Cédex, France

Received July 8, 1983

Nous présentons ici la préparation et la caractérisation de nouveaux chalcogénures mixtes de molybdène de formulation $\text{GaMo}_4(\text{XX}')_8$ avec ($X, X' = \text{S, Se, Te}$) appartenant à la famille des chalcogénures GaMo_4X_8 à clusters tétraédriques Mo_4 .

The preparation, the structural and physical properties of $\text{GaMo}_4(\text{XX}')_8$ ($X, X' = \text{S, Se, Te}$) new mixed chalcogenides are presented. These compounds contain tetrahedral (Mo_4) clusters and are isostructural with GaMo_4X_8 ($X = \text{S, Se}$).

Introduction

Dans des publications précédentes, nous avons présenté de nouveaux chalcogénures et chalcogénures dérivant du Mo (III): GaMo_4X_8 ($X = \text{S, Se}$), AlMo_4S_8 , et MoSY ($Y = \text{Cl, Br, I}$) (1, 2). Ces phases sont caractérisées par des clusters tétraédriques Mo_4 ($\text{Mo}-\text{Mo} \approx 2.8 \text{ \AA}$) dans des motifs Mo_4X_4 avec des distances interclusters de l'ordre de 4 Å, et certaines montrent, pour la première fois dans la chimie des clusters, un ordre ferromagnétique à basse température dû aux électrons d du molybdène (3-5).

Nous présentons ici la préparation et la caractérisation de nouveaux chalcogénures

mixtes de molybdène appartenant à cette famille, et de formulation $\text{GaMo}_4(\text{XX}')_8$ avec ($X, X' = \text{S, Se, Te}$).

Synthese

Précédemment, nous avons décrit la synthèse des composés GaMo_4S_8 et GaMo_4Se_8 (1). Ils cristallisent dans le système cubique, groupe spatial $F43m$.

Une solution solide continue entre les composés GaMo_4S_8 et GaMo_4Se_8 a été obtenue. Les différentes compositions de cette solution solide sont préparées par synthèse directe vers 1100°C en tube scellé de silice. La variation du paramètre a de la maille cubique suit sensiblement la loi de

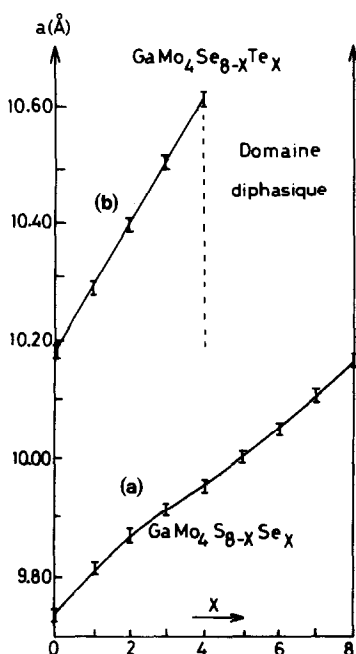


FIG. 1. (a) Variation du paramètre a de la maille de $\text{GaMo}_4\text{S}_{8-x}\text{Se}_x$, $0 < x < 8$. (b) Variation du paramètre a de la maille de $\text{GaMo}_4\text{Se}_{8-x}\text{Te}_x$, $0 < x < 4$.

Végard dans tout le domaine d'existence (Fig. 1a).

Dans GaMo_4Se_8 , la substitution du sélénium par le tellure est continue jusqu'à la composition $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$. Les préparations sont réalisées vers 1100°C et le paramètre a de la maille cubique de la composition limite est $a = 10.62 \text{ \AA}$. Au-delà de cette composition apparaissent les raies de diffraction X de Mo_6Te_8 (Fig. 1b). Sur la Fig. 1, on note que la substitution du sélénium par le tellure se traduit par une variation nettement plus rapide du paramètre a , comparée à celle liée à la substitution du soufre par le sélénium.

Dans GaMo_4S_8 , la substitution du soufre par le tellure conduit seulement à la formation d'un composé défini $\text{GaMo}_4\text{S}_4\text{Te}_4$. Il est préparé par synthèse directe des éléments à 1000°C . Aucun domaine d'homogénéité n'a été mis en évidence. Le paramètre

de la maille cristalline du composé $\text{GaMo}_4\text{S}_4\text{Te}_4$ est $a = 10,60 \text{ \AA}$.

Structure Cristalline

La structure cristalline de GaMo_4S_8 a été résolue précédemment sur monocristal (1). Nous présentons ici la structure des phases isotopes GaMo_4Se_8 et $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$.

Des monocristaux ont été obtenus par synthèse directe avec un léger excès de gallium. Le traitement thermique est maintenu pendant plusieurs jours à 1150°C , suivi d'une descente à $2^\circ/\text{h}$ jusqu'à 800°C .

L'enregistrement des intensités diffractées a été effectué au moyen d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD-4. Le nombre de réflexions indépendantes retenues pour l'affinement structural a été de 180 pour GaMo_4Se_8 et de 188 pour $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$. L'affinement par moindres carrés des coordonnées de position, ainsi que des facteurs de température isotrope converge vers les facteurs $R = 0,050$ ($R_w = 0,060$) pour GaMo_4Se_8 et $R = 0,053$ ($R_w = 0,055$)

TABLEAU I
POSITIONS ATOMIQUES DE GaMo_4S_8 (1), GaMo_4Se_8 ,
ET $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$ ET COEFFICIENTS DE
TEMPÉRATURES ISOTROPES

Composés	Coordonnées atomiques	B isotrope (\AA^2)
GaMo_4S_8	Mo(16e)	0,3974(5) 0,34 ^a
	S(1)(16e)	0,6343(2) 0,69 ^a
	S(2)(16e)	0,1350(2) 0,43 ^a
	Ga(4a)	0 0,45 ^a
GaMo_4Se_8	Mo(16e)	0,3995(1) 0,29(2)
	Se(1)(16e)	0,6361(5) 0,40(3)
	Se(2)(16e)	0,1365(5) 0,33(3)
	Ga(4a)	0 0,33(8)
$\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$	Mo(16e)	0,4025(4) 0,39(2)
	Se(1)(16e)	0,6338(5) 0,44(3)
	Te(2)(16e)	0,1372(3) 0,58(2)
	Ga(4a)	0 1,20(9)

^a B équivalents.

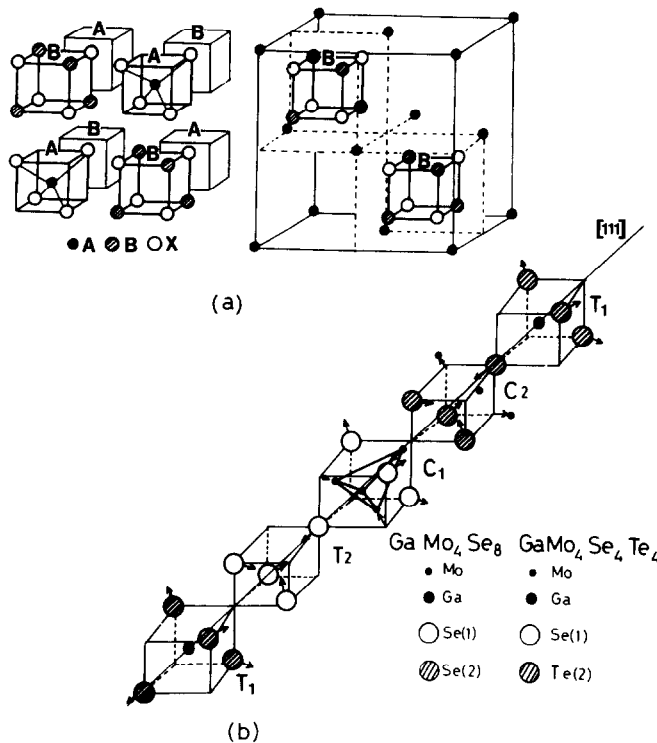


FIG. 2. (a) Motifs AX_4 et B_4X_4 et structure schématisée du spinelle AB_2X_4 . (b) Représentation des motifs dans $GaMo_4Se_8$ et $GaMo_4Se_4Te_4$ le long de l'un des axes ternaires.

pour $GaMo_4Se_4Te_4$. Les coordonnées atomiques, les coefficients de température isotrope sont rassemblés dans le Tableau I.

Description Structurale

La structure de ces composés s'apparente à la structure spinelle AB_2X_4 (groupe spatial $Fd\bar{3}m$). Elle est formée de cubes Mo_4X_4 ($X =$ chalcogène) semblables aux cubes B_4X_4 et de tétraèdres MX_4 ($M = Ga$) et $\square X_4$ analogues aux tétraèdres AX_4 (Fig. 2a). La position $8a$ de l'atome A de la structure spinelle devient deux positions de multiplicité 4: $4a$ en $(0, 0, 0)$ et $4d$ en $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$, ce qui conduit à deux sites tétraédriques différents T_1 et T_2 . Le site T_1 est occupé par le gallium tandis que le site T_2 est toujours vacant (Fig. 2b). La position fixe $16d$ $(\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{3}{8})$ de l'atome B de la structure spinelle de-

vient $16e$ (x, x, x) ce qui conduit à deux types de motifs pseudo-cubiques C_1 et C_2 , et donc à deux types de distances $Mo-Mo$. Dans le motif C_1 , les quatre atomes métalliques sont déplacés des sommets vers le centre du cube suivant les diagonales principales, formant ainsi un cluster tétraédrique Mo_4 . La seule position cristallographique, site $(32e)$ des anions X , dans les spinelles, se sépare en deux positions $(16e)$, X_1 et X_2 non équivalentes.

Comparaison des Structures de $GaMo_4S_8$, de $GaMo_4Se_8$, et de $GaMo_4Se_4Te_4$

Le Tableau II résume les distances interatomiques des composés $GaMo_4S_8$, $GaMo_4Se_8$, et $GaMo_4Se_4Te_4$. On constate que la substitution du sélénium par le tellure se fait de manière ordonnée: le cube C_1 de-

TABLEAU II
 DISTANCES INTERATOMIQUES (EN Å) DAN LES COMPOSÉS GaMo₄S₈, GaMo₄Se₈, ET GaMo₄Se₄Te₄

Composés	Cube C ₁ clusters Mo ₄ dans Mo ₄ X ₄ (1)		Cube C ₂ cube Mo ₄ X ₄ (2)		Tétraèdre T ₁ GaX ₄ (2)		Tétraèdre T ₂ X ₄ (1)	
	GaMo ₄ S ₈ (1)	Mo—Mo	2,823	Mo—Mo	4,056	Ga—S(2)	2,275	S(1)—S(1)
	Mo—S(1)	2,346	Mo—S(2)	2,592			S(1)—S(2)	3,450
	S(1)—S(1)	3,696	S(2)—S(2)	3,165	S(2)—S(2)	3,715		
							Ga—Mo = 4,116	
GaMo ₄ Se ₈	Mo—Mo	2,892	Mo—Mo	4,299	Ga—Se(2)	2,400	Se(1)—Se(1)	3,277
	Mo—Se(1)	2,460	Mo—Se(2)	2,724			Se(1)—Se(2)	3,610
	Se(1)—Se(1)	3,914	Se(2)—Se(2)	3,266	Se(2)—Se(2)	3,925		
							Ga—Mo = 4,312	
GaMo ₄ Se ₄ Te ₄	Mo—Mo	2,915	Mo—Mo	4,566	Ga—Te(2)	2,515	Se(1)—Se(1)	3,471
	Mo—Se(1)	2,507	Mo—Te(2)	2,870			Se(1)—Te(2)	3,750
	Se(1)—Se(1)	4,005	Te(2)—Te(2)	3,337	Te(2)—Te(2)	4,107		
							Ga—Mo > 4,6	

meurant un motif Mo₄Se₄ comme dans GaMo₄Se₈, tandis que le cube C₂ devient un motif Mo₄Te₄. GaMo₄Se₄Te₄ présente un ordre dans le réseau anionique analogue à celui observé dans les chalcogénures isotypes Mo₄S₄Y₄ (Y = Cl, Br, I) entre chalcogènes et halogènes (2).

Dans les trois composés, les distances Mo—Mo intracluster sont voisines (2,83, 2,89, et 2,9 Å, respectivement) tandis que la variation des distances interclusters est importante (4,06, 4,30, et 4,57 Å). Dans ces trois structures, les affinements structuraux ont montré que le site T₂ est toujours inoccupé, le gallium se situant uniquement dans le site tétraédrique T₁ (à la différence du

composé apparenté Ga_{1,33}Cr₄S₈ qui possède du gallium dans les deux sites tétraédriques (6)).

Propriétés

Des mesures de susceptibilités magnétiques ont été réalisées en utilisant la méthode de Faraday entre la température de l'hélium liquide (4,2 K) et l'ambiante. Les courbes $1/\chi = f(T)$ montrent que les composés GaMo₄S₈, GaMo₄Se₈, GaMo₄S₄Te₄, et GaMo₄Se₄Te₄ présentent un paramagnétisme de type Curie-Weiss $1/\chi = C/T + \theta$ jusqu'à 60 K. A basse température, de larges déviations par rapport à la

 TABLEAU III
 CARACTÉRISTIQUES MAGNÉTIQUES $1/\chi = f(T)$ DES COMPOSÉS M Mo₄X₈

Composés	Constante de Curie, C	Températures de Weiss (K)	Moment effectif en μ_B	Température de l'ordre magnétique (K)
GaMo ₄ S ₈	0,75	+20	2,45	20
GaMo ₄ Se ₈	0,85	+18	2,57	25
GaMo ₄ S ₄ Te ₄	0,68	-18	2,34	10
GaMo ₄ Se ₄ Te ₄	0,63	-10	2,26	5

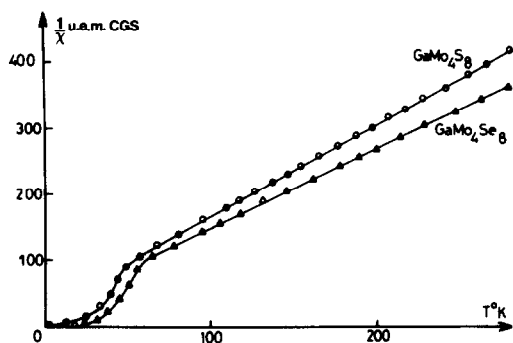


FIG. 3. Courbe de $1/\chi = f(T)$ de GaMo_4X_8 ($X = \text{S}, \text{Se}$) = susceptibilité magnétique corrigée du diamagnétisme des ion.

loi de Curie-Weiss se produisent et un ordre magnétique de type ferromagnétique apparaît. Le Tableau III montre les valeurs de la constante de Curie, la température de Weiss θ , le moment effectif μ_{eff} en μ_B , ainsi que la température de l'apparition de l'ordre magnétique déduite des courbes $1/\chi = f(T)$ (Figs. 3 et 4).

Dans tous ces composés, la valeur du moment magnétique effectif est de l'ordre de $2 \mu_B$ indiquant la présence d'un électron célibataire par cluster Mo_4 . En supposant que les chalcogènes sont à l'état d'oxydation -2 dans ces composés, il reste après transfert de charges onze électrons par cluster Mo_4 . Un calcul analogue effectué sur les phases isotypes $\text{Mo}_4\text{S}_4\text{Y}_4$ ($Y =$

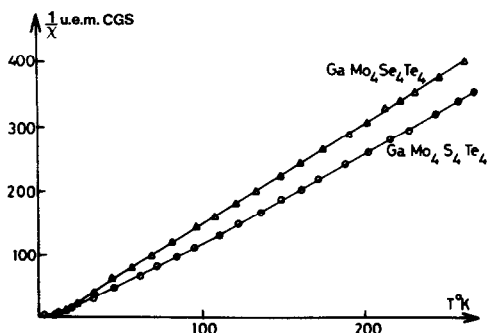


FIG. 4. Courbe de $1/\chi = f(T)$ de $\text{GaMo}_4\text{X}_4\text{Te}_4$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) = susceptibilité magnétique corrigée du diamagnétisme des ion.

$\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) (2) et $M^{2+}(\text{Mo}_2\text{Re}_2)\text{S}_8$ ($M^{2+} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Zn}$) conduit à la présence de 12 électrons par cluster Me_4 . Ces composés sont alors diamagnétiques ou montrent le paramagnétisme de l'ion M^{2+} en site tétraédrique (7). Ces résultats sont tout à fait conformes à ce qui a déjà été observé dans la chimie des clusters: ainsi Nb_6I_{11} , qui possède un nombre d'électrons impair par cluster (19 e) présente un paramagnétisme correspondant à un électron célibataire par Nb_6 , alors que $\text{HNb}_6\text{I}_{11}$, avec vingt électrons par Nb_6 , est diamagnétique (8). Par contre, c'est la première fois, qu'à basse température, apparaît un ordre ferromagnétique dû aux interactions intercluster (20 K pour GaMo_4S_8 , 26 K pour GaMo_4Se_8 , 10 K pour $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$, et 5 K pour $\text{GaMo}_4\text{S}_4\text{Te}_4$).

Les courbes $1/\chi = f(T)$ de GaMo_4X_8 ($X = \text{S}, \text{Se}$) montrent une anomalie vers 50 K, contrairement à celles de $\text{GaMo}_4\text{S}_4\text{Te}_4$ et $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$, qui ne montrent que le comportement paramagnétique jusqu'à la température d'ordre ferromagnétique.

Les mesures de chaleur spécifique effectuées de la température ambiante à 10 K et de 1, 2 à 20 K (9-11) confirment l'existence d'une transition du premier ordre à 46,5 K pour GaMo_4S_8 et 54 K pour GaMo_4Se_8 , ainsi que celle de la transition magnétique (19,5 et 26,7 K, respectivement) (Fig. 5).

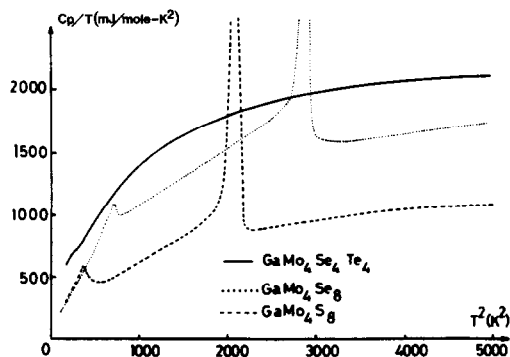


FIG. 5. Variation de $C_p/T = f(T^2)$ de GaMo_4X_8 ($X = \text{S}, \text{Se}$) et de $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$.

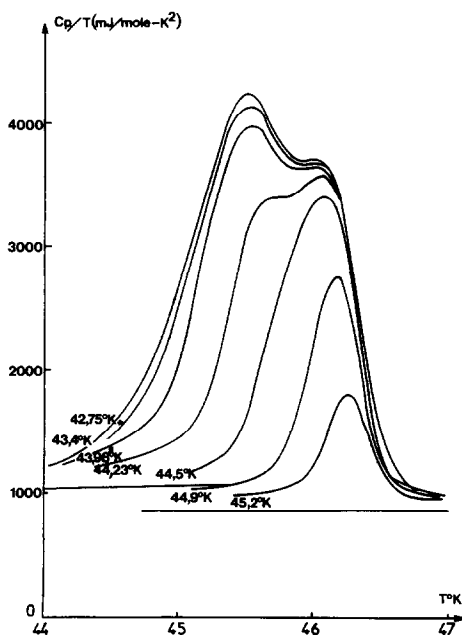


FIG. 6. Etude détaillée de la variation de $C_p/T = f(T)$ de GaMo_4S_8 entre 42 et 47 K au cours de différents cycles thermiques: refroidissement de la température ambiante à la température indiquée au début de chaque courbe, puis remontée en température.

Dans le cas de $\text{GaMo}_4\text{Se}_4\text{Te}_4$, un seul pic subsiste correspondant à la température de transition magnétique (9,9 K).

Une étude de diffraction des rayons X à basse température permet d'attribuer la transition du premier ordre de GaMo_4S_8 à une transformation de la maille cubique en une maille rhomboédrique (12). Shamrai *et al.* (13) ont récemment confirmé ces résultats par études de la chaleur spécifique et de diffraction X à basse température.

Une étude détaillée de la variation de la chaleur spécifique $C_p/T = f(T)$ au voisinage de la transition structurale, au cours de différents cycles thermiques, fait apparaître l'existence de deux pics de même importance dans l'intervalle de 1 K, indiquant la présence d'une double transition (Fig. 6). Cette transformation structurale fait actuellement l'objet d'une étude par diffraction X.

Conclusion

Les composés à clusters tétraédriques Mo_4 peuvent être considérés comme intermédiaires entre les composés à forte interaction intercluster ($d_{\text{Mo-Mo}} \approx 3,30 \text{ \AA}$) et ceux à interactions quasi nulles ($d_{\text{Mo-Mo}}$ intercluster $\approx 6 \text{ \AA}$). Dans la première catégorie sont classées les phases de Chevrel qui sont des conducteurs métalliques, supraconducteurs à basse température, dans la deuxième catégorie se trouvent en particulier les halogénures (ex: $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$), qui sont des isolants. Les composés à clusters tétraédriques Mo_4 , avec des distances $d_{\text{Mo-Mo}}$ intercluster $\approx 4 \text{ \AA}$, sont les premières phases à clusters à présenter, à basse température, des interactions magnétiques entre clusters.

Références

1. C. PERRIN, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **280**, 949 (1975).
2. C. PERRIN, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci. Paris C* **281**, 23 (1975).
3. H. BARZ, *Mater. Res. Bull.* **8**, 983 (1973).
4. D. BRASEN, J. M. VAN DEN BERG, M. ROBBINS, R. H. WILLENS, W. A. REED, R. C. SHERWOOD, ET X. J. PINDER, *J. Solid State Chem.* **13**, 298 (1975).
5. J. M. VAN DEN BERG ET D. BRASEN, *J. Solid State Chem.* **14**, 203 (1975).
6. H. BEN YAICH, J. C. JEGADEN, M. POTEL, M. SERGENT, P. HUGUET, ET G. ALQUIER, *Mater. Res. Bull.*, à paraître.
7. C. PERRIN, M. SERGENT, ET R. CHEVREL, *J. Solid State Chem.* **9**, 305 (1976).
8. D. L. KEPERT, "The Early Transition Elements," Academic Press, New York/London, 1972.
9. A. K. RASTOGI, A. BERTON, J. CHAUSSY, R. TOURNIER, M. POTEL, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, soumis pour publication.
10. N. E. ALEKSEEVSKII, N. M. DOBROVLSKII, V. I. TSEBRO, AND V. F. SHAMRAI, *Pis'ma Zh. E. Teor. Fiz.* **24**, 417 (1976).
11. N. E. ALEKSEEVSKII, G. WOLF, V. I. TSEBRO, N. M. DOBROVLSKII, K. BOHMHAMMEL, ET S. KRANTZ, *J. Low-Temp. Phys.* **38**, 243 (1980).
12. H. BEN YAICH, Thèse 3è cycle, Rennes, 1981.
13. V. SHAMRAI, H. MÄDGE, T. MYDLARZ, ET G. LEITUS, *J. Low-Temp. Phys.* **49**, 123 (1982).