

Préparation et Structure Cristalline de $I_{0.33}NbSe_4(I_4Nb_{12}Se_{48})$

A. MEERSCHAUT, P. PALVADEAU, ET J. ROUXEL

*Laboratoire de Chimie Minérale A, Equipe de Recherche Associée au C.N.R.S.
no. 472, B.P. 1044-44037 NANTES Cédex, France*

Received July 19, 1976

$I_{0.33}NbSe_4$, observé lors d'essais de croissance cristalline de $NbSe_3$ par transport sous iode, peut être préparé par réaction directe entre les éléments en proportions convenables à 700°C. La structure est déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. La maille est quadratique avec $a = 9.489 \text{ \AA}$, $c = 19.13 \text{ \AA}$, le groupe spatial est $P4/mnc$ avec $Z = 12$. L'édifice est constitué par un empiement d'antiprismes à base rectangulaire $[NbSe_8]$. Les atomes d'iode sont situés entre ces chaînes.

Single crystals with $I_{0.33}NbSe_4$ composition are grown, along with $NbSe_2$ crystals, by iodine vapor transport from $NbSe_3$. Single phase powder is obtained by heating the elements in corresponding proportions at 700°C. The structure has been studied by X-ray diffraction on a single crystal. The symmetry is tetragonal with the following parameters of the unit cell $a = 9.489 \text{ \AA}$, $c = 19.13 \text{ \AA}$. The space group is $P4/mnc$ with $Z = 12$. The structure is built up with chains of rectangular $[NbSe_8]$ -antiprisms. Iodine atoms are located between these chains.

Introduction

Les chalcogénures bidimensionnels de niobium ont suscité ces dernières années un intérêt considérable car ils manifestent des propriétés physiques et chimiques remarquables en relation directe avec leur grande anisotropie géométrique. Le diséléniure $NbSe_2$ présente ainsi une structure que l'on peut ramener à une succession de feuillets bidimensionnels infinis $[Se-Nb-Se]$ parallèles entre eux. L'édifice est construit à partir de prismes réguliers $[NbSe_6]$ accolés latéralement de manière à former les strates infinies $[NbSe_2]$.

Récemment nous avons caractérisé le séléniure $NbSe_3$ (1) dans lequel des prismes trigonaux $[NbSe_6]$, irréguliers cette fois, sont associés par leurs bases de manière à constituer des charpentes prismatiques triangulaires délimitées par les atomes de sélénium et dans lesquelles se situent les atomes de niobium. Il en résulte un modèle pseudo unidimensionnel que confirment les divers caractères physiques associés à ce dérivé (2, 3) et aussi la

possibilité "d'intercaler" du lithium de manière réversible entre fibres $NbSe_3$ (4, 5).

Le présent travail est en continuité avec le précédent. Il porte sur l'élaboration et la caractérisation d'un nouveau dérivé sélénié du niobium avec arrangement linéaire des atomes de niobium au sein de charpentes se développant unidimensionnellement dans la structure.

Préparation de $I_{0.33}NbSe_4$

Si l'on veut faire croître des cristaux de $NbSe_3$ par transport sous pression d'iode, à 700°C avec un gradient de 50°C, on peut observer la formation de plaquettes $NbSe_2$ aux côtés de cristaux originaux ayant l'apparence d'aiguilles noires. Ces cristaux contiennent de l'iode, il ne s'agit pas d'un simple transport de $NbSe_3$ ou d'une autre phase niobium-sélénium. L'iode ne peut être enlevé par lavage aux solvants habituels (tétrachlorure de carbone par exemple), ni par chauffage à 150°C sous vide. Le rapport sélénium-niobium

TABLEAU I
ANALYSE CHIMIQUE

	Expérimental %	Théorique %
Niobium	20.7 ± 1	21.09
Sélénium	72.1 ± 1	71.66
Iode	8.0 ± 1	7.3

déterminé à la sonde de Castaing est voisin de 4.

Le même dérivé peut être obtenu par réaction directe entre le niobium, le sélénium et l'iode (niobium en poudre J.M.C. 99.99%, sélénium Koch Light 99.999%, iode bisublimé).

Dans ce but un mélange Nb + 4 Se + I est porté à 700°C en tube scellé de silice pendant 14 jours. Avec ces proportions un excès d'iode subsiste en fin d'opération, il peut être enlevé par lavage au tétrachlorure de carbone.

Une analyse chimique a été faite sur des cristaux broyés. Elle permet de conclure à la formulation $I_{0.33}NbSe_4$. Les pourcentages obtenus sont en effet en excellent accord avec ceux qu'implique cette formulation (Tableau I).

Le niobium et le sélénium sont dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique après mise en solution par attaque acide (HF, H_2SO_4 , HNO_3). Pour l'iode nous utilisons la décomposition sous vide, laquelle intervient à 350°C selon :



Après reprise au tétrachlorure de carbone et dilution dans l'alcool, l'iode est dosée par le thiosulfate N/100. La perte de poids observée s'accorde par ailleurs parfaitement avec le schéma et constitue par elle-même une vérification analytique.

Structure de $I_{0.33}NbSe_4$

I. Paramètres Cristallins

Les cristaux présentent une symétrie tétragonale, le groupe de Laüe est $4/mmm$. Les clichés de Weissenberg mettent en évidence

les conditions de présence des réflexions: hhl avec $l = 2n$, hol avec $h + l = 2n$. Les groupes spatiaux possibles sont alors $P4nc$ et $P4/mnc$.

Les paramètres de la maille cristalline, affinés à partir de diagrammes de poudre par une méthode de moindres carrés sont les suivants :

$$a = 9.489 (1)^1 \text{ \AA}$$

$$c = 19.13 (3) \text{ \AA}$$

La densité mesurée ($d_{mes} = 5.20$) est en excellent accord avec la valeur que l'on peut calculer dans l'hypothèse de la présence de 12 motifs $I_{0.33}NbSe_4$ par maille élémentaire ($d = 5.21$).

Le diffractogramme avec l'indexation des différentes distances interréticulaires est donné dans le Tableau II.

II. Etude Structurale

Le cristal utilisé avait la forme d'une aiguille de dimensions $15 \cdot 10^{-3} \times 25 \cdot 10^{-3} \times 400 \cdot 10^{-3}$ mm. Ceci nous a permis de négliger les corrections d'absorption. Les mesures des intensités diffractées ont été faites à 25°C sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3, en utilisant la radiation $MoK\alpha$. Nous utilisons un balayage $\theta-2\theta$ dans un demi-espace limité au domaine angulaire $4^\circ < \theta < 24^\circ$. Seules les réflexions satisfaisant au test $T(I) > 3$ ont été prises en considération.

$$T(I) = \frac{I_b - (I_{BGL} + I_{BGR})}{I_b^{1/2} + I_{BGL}^{1/2} + I_{BGR}^{1/2}},$$

I_b : intensité mesurée, I_{BGL} et I_{BGR} : fonds continus droit et gauche.

Le nombre de réflexions indépendantes utilisé lors des calculs d'affinement est de 211.

Le fait que les facteurs de diffusion des atomes présents soient peu différents les uns des autres, nous a conduit à résoudre la structure à l'aide des méthodes directes. Nous avons utilisé la version modifiée (Septembre 1972) du programme MULTAN (6). Les facteurs d'échelle et les facteurs de température globaux ont été calculés par la méthode de la droite de Wilson, déterminée par moi-

¹ Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

TABLEAU II
INDEXATION DU SPECTRE DE POUDRE

d_{obs}	hkl	d_{calc}	I^a	d_{obs}	hkl	d_{calc}	I^a	d_{obs}	hkl	d_{calc}	I^a
6.72	1 1 0	6.71	TF	2.6079	3 2 1	2.6069	m	1.8607	5 1 0	1.8607	m
4.745	2 0 0	4.744	F	2.3739	4 0 0	2.3720	M	1.7617	5 2 0	1.7618	f
4.138	2 1 1	4.142	M	2.3009	4 1 0	2.3011	f	1.7538	5 2 1	1.7544	f
3.892	1 1 4	3.894	f		0 4 2	2.3022		f	1.6765	4 4 0	1.6772
3.875	2 1 2	3.879	f	2.2365	1 2 7	2.2977	f	1.6287	5 3 0	1.6272	tf
3.547	0 1 5	3.548	tf		3 3 0	2.2363		f	1.5802	6 0 0	1.5813
3.527	2 1 3	3.532	tf	4 1 2	2.2373	f	1.5583	5 3 3	1.5766	tf	
3.188	0 0 6	3.188	M	2.1222	4 2 0	2.1215		F	6 1 0	1.5528	tf
3.178	2 1 4	3.174	M	2.0144	4 2 3	2.0131	f	0 5 7	1.5587	tf	
2.9980	3 1 0	3.0003	f	1.8990	4 3 0	1.8976	f	6 1 2	1.5395	tf	
2.7183	3 1 3	2.7149	M	1.8898	0 5 1	1.8883	f	1.5406	5 3 4	1.5404	tf
2.6457	0 2 6	2.6464	f		4 3 1	1.8883		f	1.5000	6 2 0	1.5002

^a TF, très fort; F, fort; f, faible; tf, très faible.

dres carrés, et les facteurs de structure ont été normalisés.

Les résultats indiqués dans le Tableau III permettent de conclure au groupe spatial centrosymétrique $P4/mnc$.

En utilisant les 191 réflexions possédant des $E > 1,0$, il est possible de définir l'ensemble des réflexions de départ et leurs phases (Tableau IV).

Ceci nous a donné 6 solutions possibles dont les figures de mérite varient dans les limites suivantes:

Les sept pics les plus intenses apparus sur cette densité électronique nous ont fourni toutes les positions atomiques. Nous avons vérifié par des synthèses de Fourier et de Fourier-différence tridimensionnelles l'exactitude de la solution envisagée.

Les calculs d'affinement ont été effectués à l'aide d'une version modifiée du programme ORFLS (7). Les facteurs de diffusion sont extraits des tables de MOORE (8) avec prise en compte de la diffusion anormale.

L'affinement par moindres carrés des

	ABS FOM = A	PSI ZERO = B	RESID = C	COMBINED FOM
VAL. MAX	1.0518	323	63.65	2.9875
VAL. MIN	0.6486	167	46.04	0.2924

$$\text{avec COMBINED FOM} = \frac{A - A_{\text{MIN}}}{A_{\text{MAX}} - A_{\text{MIN}}} + \frac{B_{\text{MAX}} - B}{B_{\text{MAX}} - B_{\text{MIN}}} + \frac{C_{\text{MAX}} - C}{C_{\text{MAX}} - C_{\text{MIN}}}$$

Les synthèses de Fourier sont calculées avec les facteurs de structure normalisés E, pour des valeurs décroissantes du COMBINED FOM. La solution retenue correspond à la figure de mérite:

coordonnées et des facteurs de température isotropes, puis anisotropes, conduit aux facteurs de reliabilité.

$$R = 0.030 \quad R_w = 0.038$$

ABS FOM	PSI ZERO	RESID	COMBINED FOM
1.0506	167.3	46.21	2.9875

TABLEAU III
MOYENNES STATISTIQUES ET DISTRIBUTION DES FACTEURS DE STRUCTURE NORMALISÉS

	Experimental	Théorique	
		Centrosymétrique	Noncentrosymétrique
$\langle E \rangle$	0.8317	0.7980	0.8860
$\langle E^2 - 1 \rangle$	0.9242	0.9680	0.7360
% $ E > 1$	28.0	31.7	36.8
% $ E > 2$	5.0	4.6	1.8
% $ E > 3$	0.3	0.3	0.0

TABLEAU IV
RÉFLEXIONS DE DÉPART ET LEURS PHASES

Réflexions fixant l'origine		
<i>h k l</i>	ϕ	
3 1 3	360	
7 6 4	360	
Autres réflexions choisies dans l'ensemble de départ		
3 1 6	831	
4 2 3		

Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique anisotropes des différents atomes sont donnés dans le Tableau V.

III. Description de la Structure

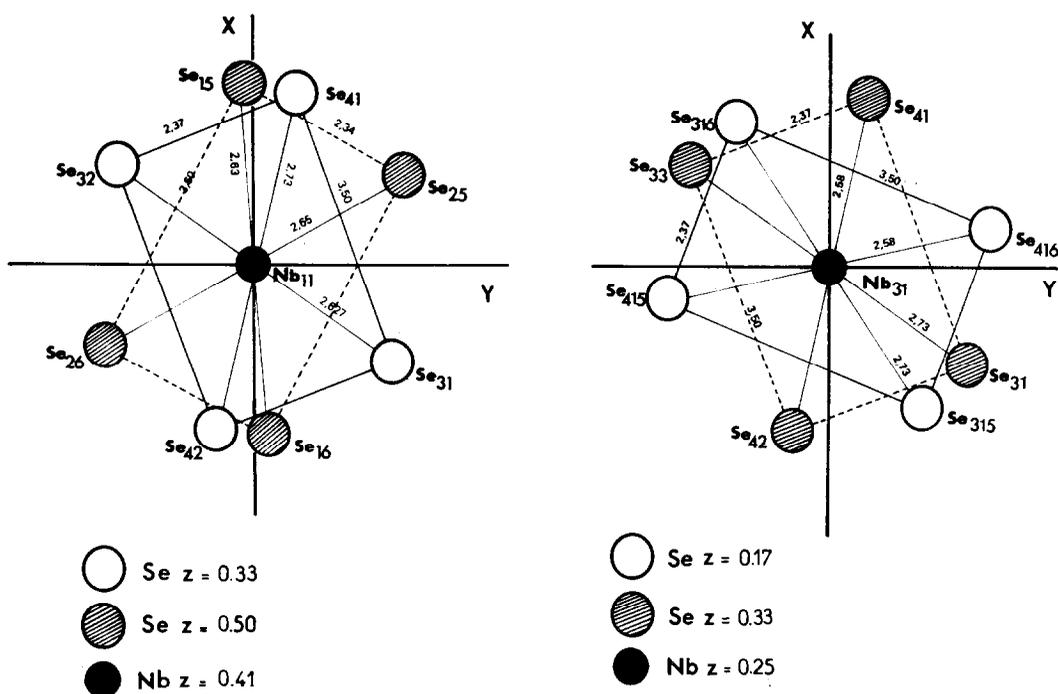
Les Figures 1 et 2 représentent les projections de la structure respectivement sur les plans *xoy* et *xoz*, cependant que le Tableau VI fait apparaître les distances interatomiques.

Dans la structure se développent selon l'axe *c* des arrangements linéaires d'atomes de niobium séparés par des groupements plans rectangulaires de quatre atomes de sélénium. Ces groupements dont chacun est commun à deux antiprismes [NbSe₈] sont successivement décalés autour de l'axe *c*. Chaque atome de niobium est donc entouré de 8 atomes de sélénium formant un antiprisme à base rectangulaire (Figure 3). Les motifs NbSe₈ ainsi constitués ne sont pas tous identiques. Il existe en effet 2 atomes de niobium différents selon l'axe *c*. Dans chaque rectangle on peut admettre l'existence d'une paire (Se-Se)²⁻. Nous avons par exemple Se₄₂-Se₃₁ = 2.37 Å et Se₂₄-Se₁₄ = 2.34 Å pour une longueur de liaison Se-Se donnée égale à 2.30 Å (12). Ces distances sont à rapprocher de celles trouvées dans NbSe₃ (1).

Les atomes d'iode se situent dans les tunnels entre les développements NbSe₄ (Fig. 1). Leurs plus proches voisins sont quatre atomes de sélénium situés à une distance de 3.27 Å.

TABLEAU V
COORDONNÉES ATOMIQUES ET FACTEURS DE TEMPÉRATURE ANISOTROPES (LES ÉCARTS TYPES SONT INDIQUÉS ENTRE PARENTHÈSES)

Atome	Coordonnées			Facteurs de température anisotropes ($\times 10^4$)					
	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Nb ₁ (8 <i>f</i>)	0.0	0.5	0.4200(3)	25(5)	26(5)	25(2)	1(4)	0	0
Nb ₂ (4 <i>d</i>)	0.0	0.5	0.25	26(5)	26(5)	29(4)	-2(6)	0	0
I(4 <i>e</i>)	0.0	0.0	0.6297(4)	47(3)	47(3)	72(4)	0	0	0
Se ₁ (8 <i>h</i>)	0.2754(6)	0.0180(7)	0.0	30(7)	55(8)	19(3)	-7(6)	0	0
Se ₂ (8 <i>h</i>)	0.3910(6)	0.8000(7)	0.0	40(7)	27(7)	22(3)	-4(6)	0	0
Se ₃ (16 <i>i</i>)	0.1265(3)	0.6851(4)	0.3394(2)	30(4)	30(4)	21(2)	-2(3)	1(3)	1(2)
Se ₄ (16 <i>i</i>)	0.7844(4)	0.5476(4)	0.3283(2)	30(4)	32(4)	21(2)	4(3)	1(2)	4(2)

FIG. 3. Antiprismes NbSe_8 .

voisinage de la composition NbSe_4 . Des paramètres de mailles cristallines étaient avancés pour α et β (α et β seraient quadratiques de paramètres respectifs $a = 27.57 \text{ \AA}$, $c = 3.86 \text{ \AA}$ et $a = 9.50 \text{ \AA}$, $c = 19.15 \text{ \AA}$) mais les compositions exactes n'étaient pas précisées. Il apparaît une grande similitude entre les caractéristiques de maille du dérivé β et celles de $\text{I}_{0.33}\text{NbSe}_4$. Nous avons établi antérieurement (10) que le dérivé noté γ était en fait le composé $\text{NbSe}_{4.50}$ de symétrie triclinique.

Des mesures de conductivité électrique en cours sur des monocristaux de $\text{I}_{0.33}\text{NbSe}_4$ en collaboration avec P. Haen à Grenoble (11), indiquent un comportement semi-conducteur avec une faible énergie d'activation. Les distances entre chaînes $[\text{NbSe}_4]$ sont suffisamment importantes pour exclure une conductivité métallique selon les directions x et y . Par contre les distances Nb-Nb dans chaque chaîne (3.25 ou 3.06 \AA selon le motif) sont inférieures à ce qu'elles sont dans NbSe_3 (3.48 \AA), dérivé du niobium IV qui présente une conduction métallique. L'absence de comportement métallique dans $\text{I}_{0.33}\text{NbSe}_4$

nous conduit à préciser le degré d'oxydation du niobium par ESCA.

La disposition des atomes de sélénium dans $\text{I}_{0.33}\text{NbSe}_4$ n'est pas sans rappeler celle qui est la leur dans la variété hexagonale du sélénium. Dans cette structure les atomes de sélénium sont également disposés en chaînes hélicoïdales le long de l'axe c et par ailleurs les distances interatomiques (Se-Se = 2.30 \AA dans une chaîne, Se-Se = 3.45 \AA entre chaînes) sont analogues à celles que nous observons respectivement pour les paires Se-Se dans un motif NbSe_4 ($\approx 2.35 \text{ \AA}$) et entre chaînes NbSe_4 (3.37 et 3.56 \AA).

Remerciements

Nous remercions Messieurs Grandjean et Le Marouille du laboratoire de cristalochimie de l'Université de Rennes pour l'aide qu'ils nous ont apporté lors de la mise en oeuvre du programme Multan.

Bibliographie

1. A. MEERSCHAUT ET J. ROUXEL, *J. Less Common Metals* **39**, 197 (1975).
2. P. HAEN, P. MONCEAU, B. TISSIER, G. WAYSAND, A.

- MEERSCHAUT, P. MOLINIE, ET J. ROUXEL, Inter. Conf. on Low Lying Lattice Vibrational modes, 1975, Dec. 1-3, San Juan, Porto-Rico.
3. P. HAEN, P. MONCEAU, B. TISSIER, G. WAYSAND, A. MEERSCHAUT, P. MOLINIE, ET J. ROUXEL, "Proceeding of the Low Temperature Conference LT 14 Otaniemi, Finland," Vol. 5, p. 445 (1975).
 4. R. R. CHIANELLI ET M. B. DINES, *Inorg. Chem.* **14** 2417 (1975).
 5. D. MURPHY, Bell Laboratories, Murray Hill, New Jersey, communication personnelle.
 6. G. GERMAIN, P. MAIN, ET M. M. WOOLFSON, *Acta Cryst.* **A27**, 368 (1971).
 7. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, Program ORFLS report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge Tennessee 1962.
 8. F. H. MOORE, *Acta Cryst.* **16**, 1169 (1963).
 9. K. SELTE ET A. KJEKSHUS, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1002 (1965).
 10. L. GUEMAS, A. MEERSCHAUT, ET P. PALVADEAU, *C.R. Acad. Sci., Sér. C*, **39**, 197 (1975).
 11. A paraître en collaboration avec P. Haen, C.R.T.B.T., Grenoble.
 12. International Tables for X-Ray crystallography, The Kynoch Press, Birmingham (1962).