

Etude structurale des composés $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ et $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$ à cristaux maclés. Surstructures et degré d'ordre des lacunes

Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON

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

Received July 19, 1979; in revised form March 19, 1980

Des macles par mériédrie sont décelées par diffraction X sur des cristaux de $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ et $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$, à partir des règles d'extinction observées sur les mailles apparentes, multiples de la maille hexagonale $C6(a', c')$. Dans $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ [maille vraie monoclinique I , quasi orthohexagonale: $a (\approx a' 3^{1/2}) = 3,566(1) \times 3^{1/2}$; $b (\approx a') = 3,566(1)$; $c (\approx 2c') = 5,964(1) \times 2 \text{ \AA}$; $\beta \approx 90^\circ$], on confirme ainsi l'existence d'un ordre lacunaire du type $M_3 \square X_4$ déjà rencontré sur poudres. Dans $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$, la maille vraie est monoclinique F ($a \approx 2a' 3^{1/2}$, $b \approx 2a'$, $c \approx 2c'$). Mais la déformation du réseau de base $C6$ n'est pas appréciable et l'on peut également décrire la structure dans une maille hexagonale ($a_1 = b_1 = 2a'$; $c_1 = 2c'$); sur le cristal étudié on détermine: $a_1 = 7,1014(9)$; $b_1 = 7,0993(8)$; $c_1 = 11,800(2) \text{ \AA}$; $\gamma_1 = 119,97(3)^\circ$. L'affinement de la structure ($R = 0,036$ sur 120 réflexions "C6"; $R = 0,056$ sur 70 réflexions de surstructure) permet de préciser les paramètres atomiques dans le modèle $M_3 \square_3 X_8$, variété $2c'$, groupe spatial $C2/m$. Les atomes de Co étant placés dans les plans $(00l)$ lacunaires, on trouve des taux d'occupation de 0,55 sur les sites métalliques et 0,092 sur les sites lacunaires.

$\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ and $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$ crystals have been studied. Meriedric twins are detected by means of X-ray diffraction, from extinction rules observed on the apparent cells that are multiples of the $C6$ hexagonal unit cell (a', c'). In $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ [quasi-orthohexagonal monoclinic I true unit cell: $a (\approx a' 3^{1/2}) \approx 3.566(1) \times 3^{1/2}$; $b (\approx a') = 3.566(1)$; $c (\approx 2c') = 5.964(1) \times 2 \text{ \AA}$; $\beta \approx 90^\circ$] existence of a $M_3 \square X_4$ ordering of vacancies, previously observed on powders, is confirmed by this study. In $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$, the true unit cell is monoclinic F , ($a \approx 2a' 3^{1/2}$, $b \approx 2a'$, $c \approx 2c'$). The basic $C6$ lattice is apparently undistorted and the structure may be described through a hexagonal unit cell ($a_1 = b_1 = 2a'$; $c_1 = 2c'$); on the studied crystal we have found $a_1 = 7.1014(9)$; $b_1 = 7.0993(8)$; $c_1 = 11.800(2) \text{ \AA}$; $\gamma_1 = 119.97(3)^\circ$. The structure refinement ($R = 0.036$ from 120 "C6" reflections; $R = 0.056$ from 70 superstructure reflections) is carried out with the $M_3 \square_3 X_8$ model, $2c'$ variety, space group $C2/m$. Assuming Co atoms to be in vacancy-containing layers, occupation rates of 0.55 on "metal" sites and 0.092 on "vacant" sites are found.

Introduction

Les chalcogénures non-stoechiométriques des métaux de transition de la première famille, dont la structure dérive des types $B8$ ou $C6$, ont été classés selon le mode de répartition ordonnée des cations et des lacunes (1). Les études de cristaux [par exemple (2, 3)], qui sont en général maclés

et difficiles à préparer, sont peu nombreuses et la plupart des résultats proviennent des diagrammes de poudre. Nous avons montré (4) avec les composés $\text{Ti}_3 \square (\text{Se}, \text{Te})_4$, comment la présence systématique de macles produit sur les figures de diffraction des apparences de symétrie et de périodicité qui rendent difficile leur interprétation. Nous avons retrouvé des phéno-

mènes comparables dans la série $MTi_4\Box_3Se_8$ ($M = Fe, Co, Ni$; $\Box =$ lacune) déjà étudiée sur poudres (5, 6) et dont nous présentons ici les premiers résultats obtenus sur cristaux.

Cette étude permet de confirmer et de préciser en termes de taux d'occupation les schémas de structures lacunaires ordonnées établis pour des compositions idéales. On atteint ainsi expérimentalement des distributions de cations et de lacunes dont l'aspect statistique était resté en partie implicite mais s'impose de toute façon lorsque les compositions des produits s'écartent sensiblement des valeurs idéales correspondant aux modèles (1).

Nous décrivons successivement l'étude de $Fe_{0,25}TiSe_2$ et celle de $Co_{0,25}TiSe_2$. Pour ce dernier composé, un affinement est réalisé à partir des données du diffractomètre automatique. Les méthodes de préparation des différents composés, par synthèse directe à partir des éléments très purs, et l'obtention de cristaux ont été décrites par ailleurs (4-6).

Etude de cristaux de $Fe_{0,25}TiSe_2$: Surstructure de type $M_3\Box X_4$

1. Etudes préliminaires sur poudres

Dans l'étude des poudres (5, 6), nous avons observé deux sortes de diagrammes pour des produits préparés dans différentes conditions thermiques, mais dont les compositions sont toutes voisines de $Fe_{0,25}TiSe_2$.

Nous distinguons ainsi:

(a) *Le type 1.* L'indexation est effectuée à l'aide d'une maille monoclinique [$a = 3,574(3) \times 2(3)^{1/2}$; $b = 3,574(3) \times 2$; $c = 5,985(6) \times 2 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 30'$] ou d'une maille orthorhombique [$a = 3,560(3) \times 2(3)^{1/2}$; $b = 3,560(3) \times 2$; $c = 5,966(6) \times 2 \text{ \AA}$].

Dans les deux cas, la surstructure observée est telle que: $a \approx 2a'$, $b \approx 2a'$; $c \approx 2c'$, a' et c' étant les paramètres de la maille hexagonale C6 de $TiSe_2$.

Cette surstructure relève du type d'ordre lacunaire $M_3\Box X_8$, variété $2c'(1)$ déjà illustré par V_5S_8 , V_3Se_8 (7), V_5Te_8 (8), et Ti_3Se_8 (9). La structure de V_5S_8 a d'ailleurs été vérifiée et affinée récemment sur un monocristal (10).

(b) *Le type 2.* On trouve une maille monoclinique [$a = 3,566(3) \times 3^{1/2}$; $b = 3,566(3)$; $c = 5,964(6) \times 2 \text{ \AA}$; $\beta \approx 90^\circ$], quasi-orthohexagonale.

La même maille monoclinique centrée, ($a \approx a'3^{1/2}$; $b \approx a'$; $c \approx 2c'$) se retrouve d'ailleurs (5, 6), sur les poudres comme sur les cristaux, dans les composés $Fe_{0,50}TiSe_2$ et $Fe_{0,38}TiSe_2$. Elle est caractéristique de la structure $M_3\Box X_4$ (1) et rend bien compte, dans le cas général, de la symétrie du réseau et de la distribution I des lacunes. Dans le cas particulier rencontré ici ($a = b3^{1/2}$ et $\beta \approx 90^\circ$) on peut également réaliser une indexation à l'aide d'une maille hexagonale ($a \approx 2a'$; $c \approx 2c'$). Il s'agit pourtant de la même surstructure qui, dans $Fe_{0,25}TiSe_2$, manifeste encore la présence du type d'ordre lacunaire $M_3\Box X_4$, variété $2c'$, bien que l'on soit notablement éloigné de la composition idéale correspondant à ce modèle.

2. Etude d'un cristal de $Fe_{0,25}TiSe_2$

Nous avons étudié, prélevé sur une préparation du type 2, un cristal en forme de plaquette hexagonale de dimensions $0,2 \times 0,2 \times 0,03$ mm. Les paramètres de la pseudo-maille C6 sont identiques à ceux déterminés sur poudre [$a' = 3,566(1)$; $c' = 5,964(1) \text{ \AA}$], ce qui confirme la composition exacte du cristal.

Des diagrammes de Weissenberg, on déduit une maille apparente hexagonale ($a_1 = 2a'$, $c_1 = 2c'$) mais les règles d'extinction observées ne relèvent d'aucun groupe spatial compatible avec un arrangement possible des cations et des lacunes. En effet, on a extinction, avec $l_1 = 2n$, pour h_1 et k_1 non simultanément pairs et, avec $l_1 = 2n + 1$,

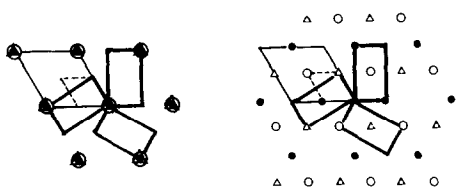


FIG. 1. Réseaux réciproques (4, 6) de trois cristaux de $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ (type $M_3\Box X_4$) en position de macle. (a) plans $l_1 = 2n$; (b) plans $l_1 = 2n + 1$. Les noeuds correspondant aux trois orientations sont distingués par: \bullet , Δ , \circ . En pointillé, maille hexagonale apparente ($2a'$, $2c'$); en trait fin, maille hexagonale $C6(a'$, c'); en trait plein, maille vraie orthorhombique ($a'3^{1/2}$, a' , $2c'$).

pour h_1 et k_1 simultanément pairs (Fig. 1). De telles règles d'extinction sont identiques à celles déjà rencontrées dans l'étude des cristaux des composés $\text{Ti}_3(\text{Se}, \text{Te})_4$. Nous avons montré (4) qu'elles s'expliquent par un phénomène de macle et que la structure est du type $M_3\Box X_4$. Cette structure est d'abord celle des composés Ti_3Se_4 et $\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{Te}$, dans lesquels une déformation monoclinique permet de distinguer trois réseaux réciproques décalés entre eux de 120° autour de leur axe commun $[001]^*$. On la retrouve avec $\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$, Ti_3SeTe_3 , et Ti_3Te_4 dans lesquels les déformations du réseau sont imperceptibles. Elle apparaît encore ici avec $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ bien que l'absence de déformation monoclinique ou orthorhombique ($\beta = 90^\circ$; $a = b3^{1/2}$) ne laisse pour preuve que les règles d'extinction qui découlent de la figure 1.

L'étude du cristal de $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ confirme ainsi la surstructure $M_3\Box X_4$ détectée sur les poudres de même composition. La figure 2 permet de comparer les distributions idéales des atomes et des lacunes dans les plans lacunaires $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$ des structures de $\text{Fe}_{0,50}\text{TiSe}_2$ et $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ de type $M_3\Box X_4$. Le mode d'alternance des plans lacunaires selon l'axe $[001]$ explique dans tous les cas la périodicité $c = 2c'$. Le composé $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ à structure $M_3\Box X_4$ peut ainsi être désigné par $[\text{Fe}_{0,5}\Box_{0,5}]\text{Ti}_2\Box\text{Se}_4$; sur les sites 0,0,0 et

$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$, on a un taux d'occupation de 0,5 (Fig. 2b), moitié du taux idéal de la structure type illustrée par $\text{Fe}_{0,5}\text{TiSe}_2 = \text{FeTi}_2\Box\text{Se}_4$ (Fig. 2a).

A la structure de type $M_5\Box_3 X_8$ de $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2 = \text{FeTi}_4\Box_3\text{Se}_8$, observée sur poudres, correspond un taux d'occupation idéal de 1 pour un site octaédrique sur quatre dans les plans lacunaires (Fig. 2c).

L'existence, pour une même composition, de ces deux structures lacunaires ordonnées distinctes a déjà été rencontrée dans l'étude de $\text{V}_{0,625}\text{Te} = \text{V}_{0,25}\text{VTe}_2$ (8); selon le mode de préparation on observe le type $M_5\Box_3 X_8$ ou le type $M_3\Box X_4$ qui suppose un taux d'occupation 0,5 pour les sites cationiques des plans $(00l)$ lacunaires. Pour $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$, comme pour $\text{V}_{0,625}\text{Te}$, l'ordre lacunaire du type $M_3\Box X_4$ apparaît comme une étape dans l'augmentation de l'entropie de désordre. A haute température, comme le montrent les diagrammes des produits trempés, on tend vers une structure hexagonale avec un taux d'occupation statistique de 0,25 sur tous les sites des plans lacunaires.

Ces différentes conclusions ne préjugent pas du mode d'association des cristaux de trois orientations à 120° dans les macles, ni du taux exact d'occupation des sites, en

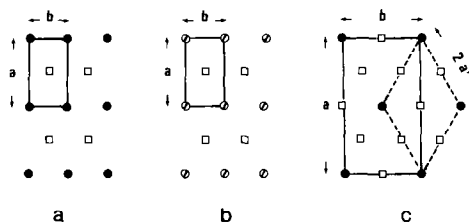


FIG. 2. Plans lacunaires $z = 0$ ou $z = \frac{1}{2}$ des structures $M_3\Box X_4$ de $\text{Fe}_{0,50}\text{TiSe}_2$ (a) et $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ (b) et de la structure $M_5\Box_3 X_8$ de $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ (c). Les symboles distinguent les différents taux d'occupation des sites: 1 (\bullet), $\frac{1}{2}$ (\circ) ou 0 (lacune \square). Dans les trois cas on a la périodicité $c = 2c'$. Pour la structure $M_5\Box_3 X_8$ de $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$, on a représenté en trait plein la maille orthorhombique ($2a'3^{1/2}$, $2a'$, $2c'$) et en pointillé la maille hexagonale ($2a'$, $2c'$).

particulier lorsqu'on s'écarte de la composition idéale correspondant à la structure type. Nous traiterons ces problèmes dans le cas de $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$.

Etude de $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$: Surstructure de type $M_5\Box_3X_8$

1. Etude des poudres

Suivant les conditions de préparation des produits, les diagrammes de poudres de $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$ ont été indexés à l'aide de mailles monocliniques (5, 6) [$a = 3,551(3) \times 2(3)^{1/2}$; $b = 3,551(3) \times 2$; $c = 5,913(6) \times 2 \text{ \AA}$; $\beta = 90^\circ 20'$; ou $a = 3,545(3) \times 2(3)^{1/2}$; $b = 3,550(3) \times 2$; $c = 5,880(6) \times 2 \text{ \AA}$; $\beta \approx 90^\circ$] ou d'une maille hexagonale (6) [$a = 3,547(3) \times 2$; $c = 5,897(6) \times 2 \text{ \AA}$]. Dans les deux sortes de mailles, les périodicités observées permettent de faire l'hypothèse du type d'ordre $M_5\Box_3X_8$, variété $2c'$, déjà rencontré dans $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$.

2. Etude des cristaux en chambre de précession

Les cristaux que nous étudions ici ont été obtenus après traitement de 7 jours à 800°C et refroidissement lent ($12^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$). Les diagrammes de précession (strates $l_1 = 0, 1, 2$, et 3 avec $\text{MoK}\alpha$; strate $l_1 = 0$ avec $\text{CuK}\alpha$) conduisent encore à une maille apparente hexagonale: $a_1 = 2a'$, $c_1 = 2c'$ (Fig. 3). Pour $l_1 = 2n$, toutes les taches $h_1 k_1 l_1$ sont présentes; pour $l_1 = 2n + 1$, on a extinction lorsque h_1 et k_1 sont simultanément pairs.

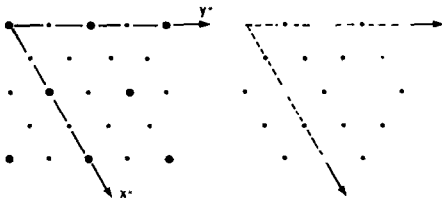


FIG. 3. Taches de diffraction observées pour $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$. (a) plan $l_1 = 2n$; (b) plan $l_1 = 2n + 1$. Tache C6 intense: ●; tache de surstructure: *.

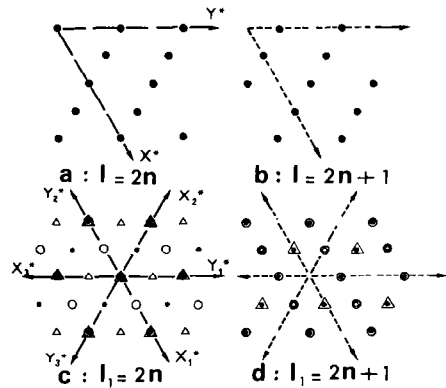


FIG. 4. Interprétation de la distribution des taches produites par un cristal maclé de $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$. En (a) et (b), réseau réciproque correspondant à la maille hexagonale centrée ($2a'$, $2c'$) représentée en pointillé sur la figure 2c. En (c) et (d), réseau réciproque apparent produit par la macle de cristaux décalés de 120° autour de l'axe $[001]$. Les noeuds associés à chacune des trois orientations sont distingués par: ●, Δ, ○.

De telles règles d'extinction, là encore, ne relèvent d'aucun groupe spatial compatible avec une surstructure lacunaire. Comme dans le cas du composé $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ de type $M_3\Box X_4$, c'est une hypothèse de macle, définie par rotation de 120° autour de l'axe $[001]^*$, qui permet d'interpréter les extinctions observées. Un ordre lacunaire du type $M_5\Box_3X_8$ (Figs. 4a et b) rend compte alors de la distribution des taches $h_1 k_1 l_1$. La figure 4 montre bien que dans cet effet de macle par mériédrie la maille apparente, $a_1 = 2a'$, $c_1 = 2c'$, se confond avec une maille vraie de chacun des trois réseaux. On vérifie d'ailleurs avec une bonne précision les paramètres de cette maille hexagonale, $2a'$, $2c'$, déjà observée sur poudres. On trouve sur les diagrammes d'oscillation (strate équatoriale) étalonnés à l'aide d'une poudre d'aluminium, les valeurs $a_1 = 3,546(3) \times 2$; $c_1 = 5,901(6) \times 2 \text{ \AA}$. On contrôle ainsi l'identité de composition du cristal et de la poudre.

Dans les plans $l_1 = 2n$, à chaque tache de surstructure correspond un noeud associé à une seule orientation de réseau (Fig. 4c).

Pour les autres taches (h_1, k_1 , et l_1 pairs) les noeuds sont triples et produisent les taches les plus intenses provenant principalement de la diffraction par le sous-réseau $C6$ des atomes Ti et Se.

Dans les plans $l_1 = 2n + 1$, chaque tache observée provient de deux noeuds superposés (Fig. 4d) appartenant à deux réseaux à 120° l'un de l'autre; les facteurs de structure de ces deux noeuds sont égaux par raison de symétrie.

On doit distinguer ainsi trois groupes de réflexions correspondant à trois ordres de grandeur des intensités. L'observation visuelle des diagrammes (strate $h0l$) permet effectivement de constater que les taches de surstructure $l_1 = 2n + 1$ ont une intensité moyenne bien supérieure à celle des taches de surstructure $l_1 = 2n$.

3. Etude diffractométrique; affinement de la structure¹

(a) Conditions de mesure. Nous avons utilisé un cristal en forme de plaquette de dimensions: $0,25 \times 0,2 \times 0,03$ mm. Les conditions de mesure étaient: diffractomètre Nonius Kappa CAD4; longueur d'onde $\lambda\text{MoK}\alpha = 0,7107 \text{ \AA}$, avec monochromateur graphite (50 kV, 20 mA); $\Theta_{\text{max}} = 34^\circ$; $\Theta_{\text{min}} = 1,7^\circ$; programme FLAT de minimisation de l'absorption; balayage $\omega, \frac{1}{2}\theta$; largeur de balayage ($1,5 + 0,35 \text{ tg}\theta$); écart type requis pour chaque mesure: $\sigma = 0,013$; temps maximum de mesure 180 s; réflexions de référence (en maille hexagonale $a_1 = 2a'$, $c_1 = 2c'$), pour l'orientation: $\overline{12}, 0, 0; 0, 12, 0$;

0, 0, 12; pour l'intensité: 082. Toutes les réflexions ont été mesurées pour $\frac{1}{2}$ d'espace (1602 réflexions). En effet, la macle doit introduire un axe 6 si les trois orientations d'axes sont représentées dans les mêmes proportions. On vérifie cette hypothèse pour les noeuds uniques $l_1 = 2n$ avec h_1 et k_1 non simultanément pairs, par exemple:

$$\begin{aligned} I_{010} &= 156; & I_{100} &= 165; & I_{1\bar{1}0} &= 144, \\ I_{030} &= 74,6; & I_{300} &= 61; & I_{330} &= 70,6, \end{aligned}$$

et l'évaluation des intensités moyennes des taches de surstructure des strates $l_1 = 2n$ pour chacune des orientations de macle confirme que ces trois orientations sont bien représentées de manière équivalente (écarts de l'ordre de 1%).

Les paramètres de maille sont déterminés ici avec le maximum de précision possible. Les valeurs trouvées sont: $a_1 = 7,1014(9)$; $b_1 = 7,0993(8)$; $c_1 = 11,800(2) \text{ \AA}$; $\gamma_1 = 119,97(3)^\circ$ (poudre: $a_1 = 7,094(6)$; $c_1 = 11,794(12)$; $\gamma_1 = 120^\circ$).

(b) Affinement: α -paramètres du titane et du sélénium. On vérifie bien l'extinction des réflexions $l_1 = 2n + 1$ avec h_1 et k_1 pairs; cependant, sur un petit nombre d'entre elles aux petits angles, on enregistre un comptage dû à la diffusion (par exemple $I_{221} = 16$, $I_{201} = 6$), qui apparaît sur les diagrammes de précession. Après élimination de ces réflexions parasites et des réflexions d'intensité nulle il subsiste 1063 réflexions utilisables constituant le fichier 1.

Un premier affinement des positions du titane et du sélénium (2 sites), et de leurs coefficients d'agitation thermique isotropes, est effectué dans la pseudo-maille $C6(a', c')$: groupe spatial $P\bar{3}m1$; Ti en $0, 0, 0$; Se en $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, z$, avec $z \approx 0,25$; 4 paramètres affinaibles dont le facteur d'échelle; facteurs de diffusion atomiques extraits des tables de D. T. Cromer et J. T. Walber. A partir des 190 réflexions correspondantes, constituant le fichier 2, on obtient après

¹ See NAPS document No. 03649 for 33 pages of supplementary material. Order from ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N.Y. 10163. Remit in advance, in U.S. funds only, 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 \$8.25. Microfiche are \$3.00. Outside of the U.S. and Canada, postage is \$3.00 for a photocopy or \$1.50 for a fiche.

deux cycles d'affinement: $z_{\text{Se}} = 0,2625$; $B_{\text{Se}} = 0,52$; $B_{\text{Ti}} = 0,59$; $R = 0,177$.

β -détermination de taux d'occupation approchés et affinement du facteur d'échelle. On utilise ensuite la description de la structure dans la maille type orthohexagonale ($a = 2a'3^{1/2}$, $b = 2a'$, $c = 2c'$, $\beta = 90^\circ$, groupe spatial $C2/m$). On suppose que tous les atomes de cobalt sont dans les plans lacunaires. On prend l'origine sur un atome Co en position $2a$; les nouveaux indices, dans les axes choisis, sont désignés par h, k, l . La structure comporte alors 15 sites indépendants dont 6 dans les plans lacunaires en $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. L'existence d'une pseudo-symétrie très marquée entraîne, pour certains coefficients de corrélation entre les paramètres, des valeurs élevées qui nous ont contraint à affiner ces paramètres par petits groupes. Lorsqu'on introduit seulement les atomes Ti et Se, l'affinement du facteur d'échelle sur les 190 réflexions du fichier 2 conduit à $R = 0,160$ ($R = 0,115$ sur 142 réflexions). Pour affiner le facteur d'échelle E , on utilise des taux d'occupation approchés des sites du cobalt et des sites lacunaires: on calcule les F_{hkl} sur l'ensemble des 1063 réflexions en introduisant les sites du cobalt avec des taux d'occupation idéaux de 1. Les valeurs moyennes des rapports $F_{\text{cal}}/F_{\text{obs}}$, évalués pour chacun des trois groupes de réflexions engendrés par la macle, (réflexions "C6," réflexions de surstructure $l = 2n$, réflexions de surstructure $l = 2n + 1$) permettent une estimation des taux d'occupation. On trouve: 0,695 pour Co(1) et Co(2); 0,101 pour chacun des 4 sites lacunaires. Ces taux d'occupation, bloqués, sont utilisés pour affiner le facteur d'échelle à l'aide des 190 réflexions du fichier 2. On obtient la valeur $E = 0,2334$. Après affinement des paramètres z des atomes de sélénium et des facteurs d'agitation thermique anisotropes des atomes Ti et Se, le facteur résiduel prend les

valeurs $R = 0,073$ sur 190 réflexions et $R = 0,046$ sur 143 réflexions. Les facteurs β_{12} et β_{23} restent très faibles ou ne s'affinent pas; dans le groupe $P\bar{3}m1$ en effet on aurait: $\beta_{11} = \beta_{22} = 2\beta_{12}$ et $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$.

γ Mécanisme du maillage. Taux d'occupation dans les plans lacunaires. La macle, a priori, peut modifier ou ne pas modifier la périodicité selon l'axe [001] en ce qui concerne le titane et le sélénium. Dans le premier cas, ce sont les intensités qui s'ajoutent: $I \sim \Sigma F^2$, dans le second cas, ce sont les facteurs de structure: $I \sim (\Sigma F)^2$.

Les valeurs moyennes, précédemment calculées, des rapports $F_{\text{cal}}/F_{\text{obs}}$ ne permettant pas de trancher, nous avons affiné, dans les deux hypothèses, les taux d'occupation des 6 sites des plans lacunaires en utilisant seulement les réflexions de surstructure, $l = 2n$, correspondant à une orientation de réseau (fichier 3, 133 réflexions). Dans la première hypothèse, $I \sim \Sigma F^2$, les intensités du fichier 2 doivent être divisées par 3 (noeuds triples) et le nouveau facteur d'échelle vaut $E/3^{1/2} = 0,1347$. Dans la seconde hypothèse, $I \sim (\Sigma F)^2$, les intensités du fichier 2 doivent être divisées par 9 et le facteur d'échelle vaut $E/3 = 0,0778$.

Le tableau I rassemble, dans chacune des deux hypothèses:

—la formulation du composé, déterminée à l'issue de l'affinement des taux d'occupation;

—les taux d'occupation des 6 sites des plans lacunaires (les facteurs d'agitation thermique isotropes correspondants sont dans le tableau II);

—la valeur R_3 du facteur résiduel calculée sur les réflexions de surstructure $l = 2n$, les 6 sites des plans lacunaires étant seuls introduits (fichier 3);

—la valeur finale R_2 du facteur résiduel, obtenue pour les réflexions intenses (fichier 2) en utilisant les taux d'occupation affinés dans chaque hypothèse (15 sites).

TABLEAU I
 RÉSULTATS COMPARÉS DES AFFINEMENTS DANS LES HYPOTHÈSES 1 ET 2

	Hypothèse 1 $I \sim \Sigma F^2$	Hypothèse 2 $I \sim (\Sigma F)^2$
Formulation (fin d'affinement)	$\text{Co}_{0,208}\text{TiSe}_2$	$\text{Co}_{0,257}\text{TiSe}_2$
Facteur d'échelle	0,1349(5)	0,0778(3)
Facteurs résiduels		
R_2 (15 sites)	0,070 sur 190 réflexions 0,036 sur 120 réflexions (facteur de rejet = 0,08)	0,095 sur 190 réflexions 0,038 sur 81 réflexions (facteur de rejet = 0,08)
R_3 (6 sites des plans lacunaires)	0,170 sur 133 réflexions 0,056 sur 70 réflexions (facteur de rejet = 0,15)	0,179 sur 133 réflexions 0,072 sur 66 réflexions (facteur de rejet = 0,15)
Taux d'occupation		
Co(1)	0,531(16)	0,70(3)
Co(2)	0,579(16)	0,75(3)
Lac(1)	0,084(14)	0,135(22)
Lac(2)	0,094(16)	0,128(52)
Lac(3)	0,093(9)	0,058(25)
Lac(4)	0,094(9)	0,094(25)

Note. Les facteurs résiduels R_2 et R_3 ont été obtenus respectivement à partir du fichier 2 (réflexions C6) et du fichier 3 (réflexions de surstructure $l = 2n$ associées à une seule orientation de réseau). Seuls les taux d'occupation calculés dans l'hypothèse 1 ont conduit à une amélioration, légère, mais significative par rapport à l'hypothèse 2, du facteur résiduel R_2 .

La précision à attendre sur les taux d'occupation ou sur les facteurs d'agitation thermique isotropes est nécessairement affectée par la précision sur les intensités, très faibles, des réflexions de surstructure. Pour ces 133 réflexions le rapport: intensité nette/intensité brute est compris entre 0,03 et 0,10. On explique ainsi également, la valeur élevée de R_3 ($R_3 = 0,17$).

La seconde hypothèse conduit à la formulation $\text{Co}_{0,257}\text{TiSe}_2$, très proche de celle attendue. Cependant, d'une part la précision sur les taux d'occupation est faible et la dispersion des valeurs importante, d'autre part l'introduction des taux calculés dans un affinement sur les réflexions intenses fait croître la valeur de R_2 ($R_2 = 0,095$ au lieu de $R_2 = 0,073$). Par contre, dans la première hypothèse où le facteur résiduel atteint la valeur $R_3 = 0,170$ sur les

133 réflexions de surstructure $l = 2n$ et $R_3 = 0,056$ sur 70 de ces réflexions les valeurs des taux d'occupation, plus précises que dans la seconde hypothèse, sont sensiblement égales sur les 4 sites lacunaires ($\approx 0,09$) comme sur les deux sites Co(1) et Co(2) ($\approx 0,55$). Le facteur résiduel R_2 ($R_2 = 0,070$), calculé en introduisant les 15 sites, est alors légèrement inférieur à celui calculé avec les taux d'occupation approximatifs ($R_2 = 0,73$ sur 190 réflexions C6) et il atteint la valeur $R_2 = 0,036$ sur 120 réflexions.

Finalement, nous devons retenir la première hypothèse (additivité des intensités) qui conduit à une formulation Co_xTiSe_2 avec $x = 0,208 \pm 0,020$. On a donc affaire à une macle par mériédrie avec juxtaposition de cristaux dont les plans (001) sont parallèles.

TABLEAU II
PARAMÈTRES STRUCTURAUX DE $\text{CoTi}_4\text{□}_3\text{Se}_8$ ($z = 4$; $C2/m$)

Sites des plans lac.	x	y	z	Taux d'occupation	B_{iso}				
Co(1)	0	0	0	0,531(16)	-0,14(8)				
Co(2)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,579(16)	0,23(8)				
Lac(1)	0	$\frac{1}{2}$	0	0,084(14)	-0,63(42)				
Lac(2)	0	0	$\frac{1}{2}$	0,094(16)	0,09(47)				
Lac(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0,093(9)	0,62(28)				
Lac(4)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,094(9)	0,76(29)				
Sites C6	x	y	z	$\beta_{11} \times 10^5$	$\beta_{22} \times 10^5$	$\beta_{33} \times 10^5$	$\beta_{12} \times 10^5$	$\beta_{13} \times 10^5$	$\beta_{23} \times 10^5$
Ti(1)	0	0	$\frac{1}{2}$	50(28)	32(11)	21(15)	≈ 0	79(108)	≈ 0
Ti(2)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	66(28)	354(54)	132(63)	≈ 0	7(55)	≈ 0
Ti(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	96(14)	290(27)	114(31)	≈ 0	1(27)	≈ 0
Se(1)	$\frac{1}{2}$	0	0,3777(6)	20(67)	64(117)	507(98)	≈ 0	112(81)	≈ 0
Se(2)	$\frac{1}{2}$	0	0,1203(6)	10(34)	71(66)	458(61)	≈ 0	1(58)	≈ 0
Se(3)	$\frac{1}{2}$	0	0,8809(6)	165(34)	249(67)	256(46)	≈ 0	1(44)	≈ 0
Se(4)	$\frac{1}{2}$	0	0,6190(5)	-141(56)	246(64)	117(45)	≈ 0	4(53)	≈ 0
Se(5)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,1188(3)	119(17)	237(33)	99(23)	≈ 0	-10(22)	≈ 0
Se(6)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0,6188(3)	88(17)	261(33)	95(23)	≈ 0	0(22)	≈ 0

Note. Lac = lacune. Les paramètres des atomes de cobalt répartis dans les différents sites des plans lacunaires ($z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$) ont été affinés exclusivement à partir de 133 réflexions de surstructure, avec $l = 2n$, correspondant à une seule orientation de réseau. Pour des raisons liées à la pseudo-symétrie hexagonale les paramètres β_{12} et β_{23} restent très faibles ou ne s'affinent pas.

La qualité de l'affinement, en particulier sur les réflexions de surstructure, peut être considérée comme satisfaisante dans un tel composé non-stoechiométrique. A titre de comparaison, Tokonami *et al.* (3), dans l'étude de Fe_7S_8 , atteignent la valeur $R(=R_2) = 0,093$, sans faire intervenir de taux d'occupation. Il n'en reste pas moins, dans notre étude, que l'évaluation des facteurs d'agitation thermique demeure imprécise, comme en témoignent certaines valeurs négatives obtenues (les facteurs d'agitation thermiques isotropes obtenus en maille C6 sont bien positifs). Cette imprécision est liée aux valeurs élevées des coefficients de corrélation entre les facteurs d'agitation thermiques et les taux d'occupation.

(c) Discussion. Les données diffractométriques et l'affinement de la structure de " $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$ " confirment l'hypothèse

de macle émise partir des diagrammes de précession et permettent une bonne évaluation des taux d'occupation des sites des plans lacunaires supposés occupés par le cobalt. Nos résultats vérifient également pour ce composé le modèle $M_5\text{□}_3X_8$, variété $2c'$, proposé précédemment (5, 6). La formulation $\text{Co}_{0,21}\text{TiSe}_2$ adoptée pour le cristal étudié découle de l'affinement; elle est en accord avec les observations effectuées sur poudres où la structure $M_5\text{□}_3X_8$ a été rencontrée (5) à la composition $M_{0,20}\text{TiSe}_2$ aussi bien qu'à $M_{0,25}\text{TiSe}_2$, en particulier pour $M = \text{Fe}$.

Les valeurs des paramètres atomiques obtenues (tableau II) traduisent un déplacement selon l'axe [001] des atomes de sélénium par rapport aux positions idéales ($z = 0,125$; $z = 0,375$; $z = 0,625$; $z = 0,875$) d'un empilement hexagonal compact. La déformation trigonale (C_{3v}) des octaèdres de

coordination du titane est légèrement supérieure à celle observée dans TiSe_2 (6, 11). En ramenant toutes les valeurs à une maille C_6 , on a $z = 0,250$ pour un atome Se en empilement hexagonal compact alors que les valeurs observées sont: pour TiSe_2 , $z = 0,25504$; pour $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$, $z = 0,2594$ et $z = 0,2624$ (valeur moyenne $z = 0,2609$). Dans TiSe_2 , ces déplacements, plus importants que dans TiS_2 , traduisent l'accroissement du caractère covalent des liaisons (6); dans $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$, ils sont également liés à l'apparition de liaisons Se-Co-Se qui font intervenir les atomes de cobalt des plans lacunaires.

Conclusions

L'étude des cristaux de $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ et $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$ nous a permis de confirmer et de préciser les structures lacunaires ordonnées déjà détectées sur poudres (5, 6): les types $M_3 \square X_4$ et $M_5 \square_3 X_8$, variété $2c'$, pour le premier composé et le type $M_5 \square_3 X_8$, variété $2c'$, pour le second.

Les cristaux obtenus sont maclés par mériédrie réticulaire ($M_3 \square X_4$) ou mériédrie ($M_5 \square_3 X_8$). Les difficultés qui en résultent dans l'interprétation des diagrammes ne sont pas nouvelles: nous avons déjà montré (4) qu'elles sont à l'origine d'interprétations erronées concernant des composés Ti-Se et Ti-Te. Ces difficultés ont été surmontées ici grâce à nos résultats antérieurs sur d'autres cristaux maclés. L'étude quantitative par diffractométrie automatique et l'affinement des différents paramètres atomiques, effectués sur $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$ se sont avérés difficiles toujours en raison des macles.

Notre étude de $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$ a été conduite en admettant que le cobalt s'insère dans les plans lacunaires de la structure de TiSe_2 . La possibilité de rencontrer du titane dans ces plans n'est pas à exclure. Il faudrait

alors introduire dans les calculs le taux de substitution du titane au cobalt comme variable supplémentaire et faire des hypothèses sur la répartition relative du titane et du cobalt dans les plans pleins. La précision des mesures d'intensité sur les réflexions de surstructure est trop faible pour qu'on puisse distinguer le titane du cobalt dans les plans lacunaires. Cette précision reste cependant suffisante pour permettre, d'une part de confirmer l'hypothèse de macle émise à partir des diagrammes de précession, d'autre part d'obtenir une bonne évaluation des taux d'occupation des différents sites des plans lacunaires. On vérifie bien que les taux d'occupation calculés pour les sites "occupés" ($\approx 0,55$) et pour les sites "lacunaires" ($\approx 0,09$) sont tout à fait différents, comme le laisse prévoir l'importance des interactions électrostatiques (2, 6).

Comme on l'avait constaté dans les travaux antérieurs (1, 8), le type d'ordre $M_5 \square_3 X_8$ apparaît beaucoup moins stable que le type $M_3 \square X_4$, seul observé dans les cristaux de $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$. L'étude de ce dernier composé montre que l'ordre $M_3 \square X_4$ peut même intervenir de manière transitoire après disparition de l'ordre $M_5 \square_3 X_8$, avant que l'on atteigne, avec l'augmentation de l'entropie, un état complètement désordonné dans les plans lacunaires.

Mis à part les cas de Ti_3Se_4 (12) et $\text{Ti}_3\text{Se}_3\text{Te}$ (4) où la déformation monoclinique du réseau est suffisamment prononcée, les macles rencontrées dans les composés $M_3 \square X_4$ tels que Ti_3Te_4 , Ti_3SeTe_3 , $\text{Ti}_3\text{Se}_2\text{Te}_2$ (4), $\text{Fe}_{0,25}\text{TiSe}_2$ et dans les composés $M_5 \square_3 X_8$ tels que $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$, ne sont pas décelables directement par la séparation des réflexions provenant des différentes orientations de macle. Il s'agit alors de macles par mériédrie ou par mériédrie réticulaire, polysynthétiques, dans lesquelles l'axe [001] est l'axe de rotation et les plans (001) les plans de compo-

tion. Leur existence est révélée par l'examen attentif des règles d'extinction qui ne s'expliquent dans aucun groupe spatial prévisible d'après les modèles déjà établis (1). Les macles peuvent présenter de telles caractéristiques chaque fois que disparaissent les déformations monocliniques ($\beta \neq 90^\circ$) ou orthorhombique ($a \neq b$ $3^{1/2}$), plus fréquemment et plus facilement observées sur les poudres.

Il est vraisemblable que ces macles, que l'on ait ou non déformation du réseau, se forment chez de nombreux composés non-stoechiométriques des métaux de transition. Elles n'ont pas été signalées dans les cristaux du sulfure $\text{Co}_{0,25}\text{TiS}_2$ (13, 14) dont la structure proposée diffère notablement de celle que nous décrivons pour le séléniure correspondant $\text{Co}_{0,25}\text{TiSe}_2$ et qui s'accorde tout à fait avec les différents modèles d'ordre lacunaire que nous avons établis jusqu'ici.

Bibliographie

1. M. CHEVRETON, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **90**, 592 (1967).
2. E. F. BERTAUT, *Acta Crystallogr.* **6**, 557 (1953).
3. M. TOKONAMI, K. NISHIGUCHI, ET N. MORIMOTO, *Amer. Mineralogist* **57**, 1066 (1972).
4. Y. ARNAUD ET M. CHEVRETON, *J. Solid State Chem.* **9**, 54 (1974).
5. Y. ARNAUD, M. CHEVRETON, A. AHOUANDJINO, M. DANOT, ET J. ROUXEL, *J. Solid State Chem.* **18**, 9 (1976).
6. Y. ARNAUD, Thèse, Lyon (1977).
7. S. BRUNIE ET M. CHEVRETON, *C.R. Acad. Sci.* **258**, 5847 (1964).
8. S. BRUNIE ET M. CHEVRETON, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **91**, 422 (1968).
9. M. CHEVRETON ET S. BRUNIE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **87**, 277 (1964).
10. I. KAWADA, M. NAKANO-ONODA, M. ISHII, ET M. SAEKI, *J. Solid State Chem.* **15**, 246 (1975).
11. C. RIEKEL, *J. Solid State Chem.* **17**, 389 (1976).
12. S. BRUNIE ET M. CHEVRETON, *C.R. Acad. Sci. Ser. B* **274**, 278 (1972).
13. M. DANOT, Thèse, Nantes (1973).
14. M. DANOT ET R. BREC, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **279**, 1133 (1974).