

Ag_{3.6}Mo₉Se₁₁ : Premier composé à clusters Mo₉ dans des motifs Mo₉Se₁₁

P. GOUGEON,* J. PADIOU,* J. Y. LE MAROUILLE,† M. POTEL,*
ET M. SERGENT*

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

Received July 25, 1983

The synthesis, the crystal structure and the electrical properties of Ag_{3.6}Mo₉Se₁₁ are presented. The structure is orthorhombic (space group *Cmcm*) and can be well described as a stacking of Mo₉Se₁₁ units. The tridimensional arrangement of these units leaves a certain number of cavities in the chalcogen atom network. These cavities are partially occupied by silver atoms.

Introduction

La chimie des chalcogénures ternaires de molybdène de basse valence se caractérise par la formation de clusters Mo₆, Mo₉, Mo₁₂, ou de chaînes infinies $[\text{Mo}_6]_{\infty}^1$ dans des composés de formule $M_{-3}\text{Mo}_{15}\text{X}_{19}$, $M_2\text{Mo}_{15}\text{X}_{19}$ (clusters Mo₆ et Mo₉), $M_2\text{Mo}_9\text{X}_{11}$ (clusters Mo₆ et Mo₁₂), et $M_2\text{Mo}_6\text{X}_6$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{ou Te}$), M étant un gros cation monovalent (In, Tl, alcalins) ou divalent (Ba) (1–9). Dans le système Ag-Mo-Se, avait précédemment été isolée une "phase de Chevrel," AgMo₆Se₈ à clusters octaédriques Mo₆ (10).

Nous présentons ici la synthèse, la structure cristalline et les propriétés de transport d'une nouvelle phase de ce système, de formule Ag_{3.6}Mo₉Se₁₁ (11, 12), ne comportant que des clusters Mo₉.

Synthese

Le composé Ag_{3.6}Mo₉Se₁₁ est synthétisé à partir des éléments (Ag, Mo, Se) mé-

langés en quantités stoechiométriques. La réaction s'effectue dans un tube de silice scellé sous vide, à une température de l'ordre de 900°C. Après broyage et pastillage, un recuit à température plus élevée (1000–1100°C) permet d'obtenir une phase pure. Elle se décompose en AgMo₆Se₈ et Mo, par recuit à 1200°C.

Les poudres microcristallines, stables à l'air, de couleur noire, sont analysées au moyen de leur spectre de diffraction X enregistré à la longueur d'onde $\lambda\text{CuK}\alpha$, sur un goniomètre CGR G 2000 équipé d'un compteur proportionnel. Tout écart à la stoechiométrie en molybdène ou sélénium fait apparaître les raies caractéristiques, soit de Mo, soit de MoSe₂. De même, un défaut en argent se traduit par la présence de MoSe₂. Par contre, la limite supérieure de la composition en argent est plus difficile à apprécier du fait de la superposition des raies de diffraction X de l'argent et du produit. Cependant, l'invariance du diffractogramme X (Fig. 1) observé en fonction de la teneur en Ag suggère, au plus, un domaine

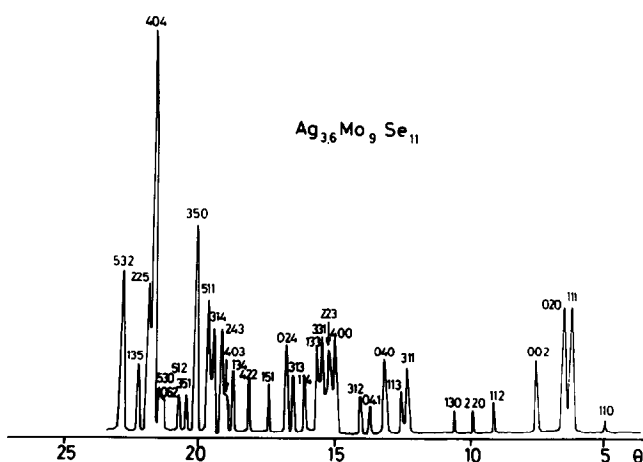


FIG. 1. Diagramme de diffraction X de $\text{Ag}_{3,6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (λ CuK α).

de non-stoechiométrie très faible autour de la composition $\text{Ag}_{3,6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$. Ceci est confirmé par les études structurales complètes effectuées sur deux monocristaux (a) et (b) issus de poudres de composition initiale (a) " $\text{Ag}_{3,5}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ " et (b) " $\text{Ag}_8\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ " qui n'ont fait apparaître que de très faibles variations, aussi bien au niveau de la dimension de la maille cristalline que de la composition en argent (Tableau I).

Les paramètres de maille des cristaux (a) et (b) annoncés dans le Tableau I ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir de 25 angles de diffraction optimisés sur diffractomètre automatique. Etant donné la similitude des résultats structuraux relatifs à ces deux cristaux, nous ne présentons que ceux concernant le cristal (a).

Les cristaux de cette phase sont obtenus uniquement par transport chimique en phase vapeur dans un gradient de 30°C (1030–1060°C), l'agent de transport est le chlore, introduit sous forme de AgCl. Les cristaux se présentent en général sous deux aspects: des bipyramides tronquées à bases rectangulaires dont l'axe d'allongement est la direction $|010|$, ou des plaquettes obtenues par croissance privilégiée de la face (010).

Etude Cristallographique

Les études radiocristallographiques effectuées par méthode de Weissenberg et de précession montrent que ce composé cristallise dans le système orthorhombique. Les extinctions systématiques relevées (hkl : $h + k = 2n + 1$; $h0l$: $l = 2n + 1$) sont compatibles avec les groupes spatiaux $Cmcm$, $C2cm$, et $Cmc2_1$.

Les intensités diffractées de l'espace réciproque indépendant ont été mesurées avec un diffractomètre ENRAF NONIUS CAD-4. Les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le Tableau II. Les réflexions observées ont été corrigées des facteurs de Lorentz polarisation, et de l'absorption, en assimilant le cristal à une sphère de volume équivalent. Seules les réflexions répondant au critère $I > \sigma(I)$ ont été conservées lors de la résolution structu-

TABLEAU I

(a) $\text{Ag}_{3,60}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$	$a = 11.910(3)$ $b = 13.614(4)$ $c = 11.679(3)$ Å $V = 1893.7(9)$ Å ³
(b) $\text{Ag}_{3,76}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$	$a = 11.926(3)$ $b = 13.619(3)$ $c = 11.661(9)$ Å $V = 1893.9(16)$ Å ³

Les compositions en argent ont été déterminées à partir de l'affinement par moindres carrés des taux d'occupation; l'écart-type associé à la stoechiométrie globale est de 0.01

TABLEAU II
CONDITIONS DE L'ENREGISTREMENT ET DE
L'AFFINEMENT

Dimension	$0.07 \times 0.07 \times 0.075$ ($\bar{R} = 0.036$ mm)
Coefficient linéaire d'absorption	30.1 mm^{-1} ($\mu\bar{R} = 1.1$)
Radiation utilisée	MoK α ($\lambda = 0.71069$ Å)
Limites d'enregistrement	$\theta < 30^\circ$
Balayage	$\omega - 2\theta$
Amplitude	$(1 + 0.35 \text{ tg } \theta)$ (°)
Ouverture	$(2 + 0.5 \text{ tg } \theta)$ (mm)
Nombre de réflexions observées	
$I > \sigma(I)$	841
Valeur finale de R	0.033
Valeur finale de R_w	0.039
Ecart-type d'une observation de poids unitaire (G.O.F.)	0.999

rale, entièrement réalisée à l'aide de la bibliothèque "SDP" (13) implantée sur un mini-ordinateur PDP 11/60.

Resolution Structurale

La solution présentant la meilleure figure de mérite donnée par le programme MULTAN a permis de localiser dans un premier temps les quatre atomes de molybdène et quatre des cinq atomes de sélénium. Une carte de densité électronique différence révèle alors les positions du cinquième sélénium, ainsi que celles de deux atomes d'argent (Ag(1) en position 8*f*, et Ag(3) en 4*c*). L'affinement de ce modèle abaisse le facteur R de reliabilité à 0.14. L'examen d'une nouvelle carte de densité électronique différence montre alors deux pics situés de part et d'autre de Ag(3), et distants de 0.9 Å. Nous avons donc divisé ce site 4*c* en deux sites 8*f* d'occupation moitié. Le facteur R s'abaisse ainsi à 0.08.

Deux nouveaux pics apparaissent alors, l'un Ag(2) situé à 1.10 Å du site Ag(1), l'autre correspondant à une nouvelle position Ag(4) en 16 *h*. Quatre cycles d'affinement

par moindres carrés et matrice totale des positions atomiques, des facteurs de température anisotrope, ainsi que des taux d'occupation de tous les sites partiellement occupés par les atomes d'argent conduisent aux valeurs R finales annoncées dans le Tableau II. Une dernière carte de densité électronique différence ne fait plus alors apparaître de pics supérieurs à $2 e/\text{Å}^3$.

Des tests d'affinement menés dans les autres groupes spatiaux possibles $C2cm$ et $Cmc2_1$ se sont révélés négatifs et confirment la distribution centrosymétrique des modules de facteurs de structure normalisés. Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, ainsi que leurs écarts-types sont rassemblés dans le Tableau III.

Description Structurale

L'originalité de la structure de $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ réside dans le fait qu'elle constitue le premier exemple de structure construit avec uniquement des motifs $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$, par opposition à celles que nous avons décrites précédemment: $M_2\text{Mo}_{15}X_{19}$ et $\text{In}_3\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ dans lesquelles coexistent à la fois les deux entités Mo_6Se_8 et $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$.

Motif $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (Fig. 2)

Sur le plan géométrique, le motif $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ est semblable à ceux rencontrés dans les structures-types $\text{In}_2\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ et $\text{In}_{\sim 3}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$: il peut donc être décrit comme résultant de la condensation uniaxiale de deux motifs Mo_6Se_8 par mise en commun d'une face Mo_3Se_3 . Toutefois, le groupe de symétrie ponctuelle du motif est ici $C2v$, alors que dans les exemples précédents, il était respectivement $D3$ et $C3h$. Cet abaissement de symétrie conduit aussi à une différence notable des distances Mo—Mo dans le cluster. En particulier, on peut noter une diminution de la distance intertriangle (2.227 contre 2.280 Å dans $\text{In}_2\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$), ainsi qu'une assez grande dis-

TABLEAU III
COORDONNÉES ATOMIQUES ($\times 10^5$) ET FACTEURS DE TEMPÉRATURE ISOTROPES EQUIVALENTS DE
Ag_{3,6}Mo₉Se₁₁

Atomes	Position	τ	x	y	z	B_{eq}^a (Å^2)
Mo(1)	8f	1	0	81623(8)	13239(9)	0.43(2)
Mo(2)	4c	1	0	64153(11)	25000	0.47(2)
Mo(3)	8g	1	18782(9)	87162(7)	25000	0.50(2)
Mo(4)	16h	1	18646(6)	70483(5)	13598(6)	0.50(1)
Se(1)	4c	1	0	97810(13)	25000	0.84(3)
Se(2)	8f	1	0	65013(9)	02700(10)	0.78(2)
Se(3)	8g	1	19063(11)	54205(9)	25000	0.84(2)
Se(4)	16h	1	81378(8)	87468(6)	03006(7)	0.72(1)
Se(5)	8g	1	35891(11)	75860(9)	25000	0.96(2)
Ag(1)	8f	0.806(3)	0	13280(10)	38860(10)	2.31(3)
Ag(2)	8f	0.212(3)	0	06100(70)	06290(60)	5.1 (2)
Ag(3)	8f	0.508(3)	0	42530(20)	21090(30)	3.31(7)
Ag(4)	16h	0.138(2)	37250(60)	99240(70)	46790(90)	5.8 (2)

$$^a B_{eq} = 4/3 \sum_{i,j} \beta_{ij} a_i a_j$$

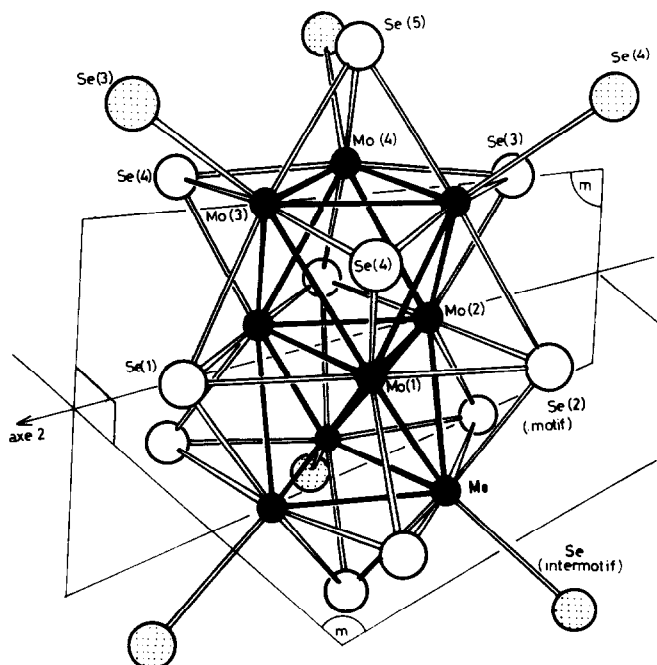


FIG. 2. Motif Mo₉Se₁₁ de symétrie C_{2v}. Les six séléniums en pointillés appartiennent aux six motifs voisins.

TABLEAU III—*Suite*
FACTEURS DE TEMPÉRATURE ANISOTROPE (10^5)

Atomes	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Mo(1)	66(6)	72(4)	70(6)	0	0	0(10)
Mo(2)	89(9)	49(6)	100(9)	0	0	0
Mo(3)	81(6)	73(5)	91(6)	0(10)	0	0
Mo(4)	74(4)	73(3)	95(4)	10(7)	10(8)	-3(7)
Se(1)	160(1)	65(8)	20(1)	0	0	0
Se(2)	156(8)	117(6)	105(8)	0	0	-80(10)
Se(3)	136(8)	82(6)	208(8)	90(1)	0	0
Se(4)	128(5)	109(4)	111(5)	-15(8)	-72(9)	17(8)
Se(5)	73(7)	160(6)	232(8)	0(10)	0	0
Ag(1)	450(10)	408(8)	239(9)	0	0	-370(20)
Ag(2)	280(40)	1360(60)	650(50)	0	0	1680(70)
Ag(3)	470(20)	160(10)	1120(40)	0	0	230(30)
Ag(4)	590(50)	330(30)	2100(100)	-400(100)	-1100(100)	1210(90)

parité des distances Mo—Mo dans le triangle (2.633 à 2.748 Å).

Arrangement Tridimensionnel

Les motifs $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ sont empilés en files suivant un axe parallèle à la direction $[100]$ (Fig. 3b). Cet axe joue ainsi un rôle comparable à celui de l'axe ternaire dans les

phases de Chevrel $M\text{Mo}_6\text{X}_8$ (Fig. 3a). Cependant, ici, les motifs $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ d'une même file interagissent au moyen d'une courte distance Se(5)—Se(5) de 3.36 Å, et sont environnés par huit autres motifs appartenant à quatre files voisines, tandis que dans les phases de Chevrel, le long d'une même file, les motifs Mo_6X_8 sont séparés

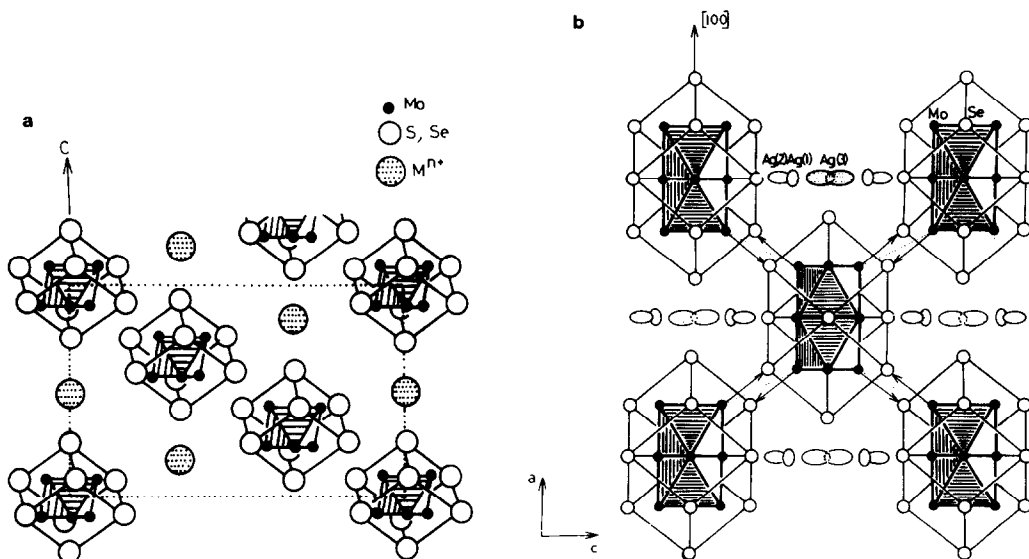


FIG. 3. (a) Projection de la structure de $M\text{Mo}_6\text{X}_8$ sur le plan $(11\bar{2}0)$. (b) Projection de la structure de $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ sur le plan (010) .

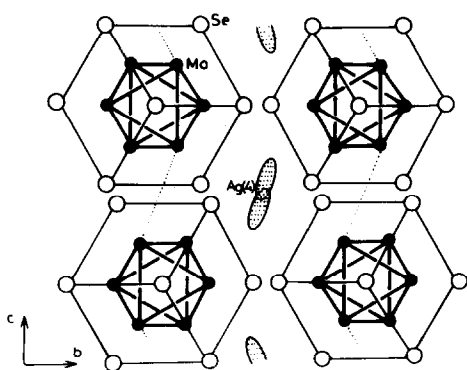


FIG. 4. Projection de la structure de $Ag_{3.6}Mo_9Se_{11}$ sur le plan (100).

par le site cubique occupé par l'élément M, et sont entourés par six autres motifs appartenant à six files voisines (10). Parallèlement à l'axe a, cette disposition ménage de vastes canaux entre les files (Fig. 4).

Suivant la direction c, chaque motif Mo_9Se_{11} échange huit liaisons Mo—Se intermotifs avec quatre motifs voisins (Fig. 3b):

Quatre liaisons à partir de molybdène du motif vers des séléniums externes;

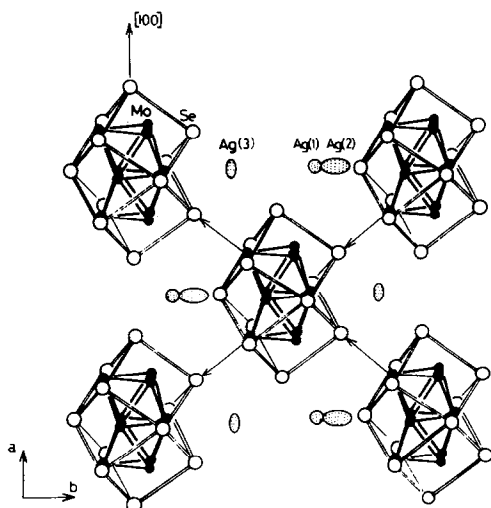


FIG. 5. Projection de la structure de $Ag_{3.6}Mo_9Se_{11}$ sur le plan (001).

Quatre liaisons à partir de molybdène externe vers des séléniums du motif.

Sur la Fig. 3b, ces liaisons sont représentées par des flèches allant du molybdène vers le sélénium. Ce mode de liaison intermotif est identique à celui des phases de Chevrel, et aboutit également à l'existence d'une courte distance Mo—Mo intercluster; ici, elle est de 3.73 Å. Elle est marquée en pointillés sur les schémas.

Par contre, suivant la direction b, il ne reste que quatre liaisons Mo—Se intermotifs avec les quatre motifs voisins:

deux liaisons type Mo → Se
deux liaisons type Se ← Mo.

Ainsi, la distance Mo—Mo intercluster est aussi considérablement plus longue: 4.96 Å (Fig. 5).

Arrangement des Atomes Argent

Tous les atomes d'argent sont délocalisés et occupent statistiquement quatre positions cristallographiques autour des motifs Mo_9Se_{11} . Ag(1), Ag(2), et Ag(3) sont dans trois sites octédriques déformés de sélénium situés entre les motifs, autour de leur axe d'empilement. Cette disposition est semblable à celle rencontrée dans $In_3Mo_{15}Se_{19}$ pour les atomes d'indium In(2) qui occupent partiellement trois sites pseudo-octaédriques situés entre les motifs Mo_6Se_8 et distribués autour de l'axe hexagonal (Fig. 6). Suivant cet axe, les motifs sont également séparés par une courte distance Se—Se de 3.42 Å, comparable donc à celle rencontrée ici (3.36 Å) (Fig. 3b). Par contre, l'occupation des sites est ici plus complexe, car, à l'intérieur de chaque site, les atomes d'argent sont délocalisés en deux positions. D'un côté, Ag(1) et Ag(2) occupent, dans le même site, deux positions distantes de 1.13 Å: Ag(1), déplacé du centre de l'octaèdre, est en site pyramidal à base carrée de sélénium, et Ag(2) est au centre d'une face triangulaire formée par trois séléniums du site précédent. Les ato-

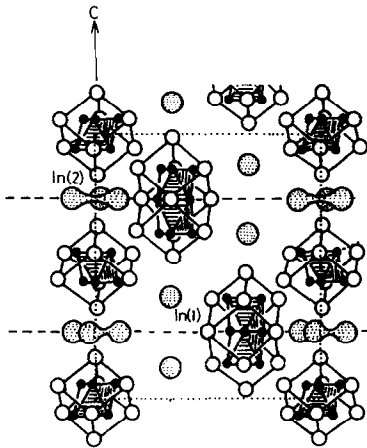


FIG. 6. Projection de la structure de $\text{In}_{-3}\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ sur le plan $(11\bar{2}0)$.

mes $\text{Ag}(3)$ sont délocalisés de part et d'autre d'un plan miroir et se retrouvent ainsi en deux sites pyramidaux à base carrée distants de 0.9 \AA . Chaque site octaédrique est totalement occupé puisque $\text{Ag}(1)$ et $\text{Ag}(2)$ possèdent des taux d'occupation de 80 et 20%, respectivement, et que chaque $\text{Ag}(3)$ occupe son site à 50% (Fig. 7).

$\text{Ag}(4)$, en position générale 16 h, est en site octaédrique de séléniums situés dans les canaux parallèles à l'axe a (Fig. 4). Il est délocalisé de part et d'autre d'un axe binaire pour se retrouver ainsi dans deux sites pyramidaux à base carrée distants de

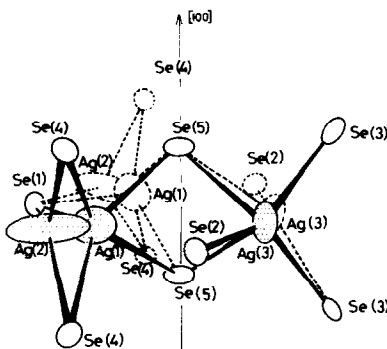


FIG. 7. Disposition des atomes d'argent $\text{Ag}(1)$, $\text{Ag}(2)$, et $\text{Ag}(3)$ autour de l'axe $[100]$.

0.78 \AA . Le taux d'occupation, voisin de 14%, suggère la possibilité d'une plus grande occupation de ce site: dans le cristal (b), mentionné au départ, ce taux d'occupation monte en effet à 18%, ce qui influe très peu sur la stoechiométrie en argent (0.16 Ag en plus par groupement formulaire).

Les principales distances interatomiques de $\text{Ag}_{3,6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ sont données dans le Tableau IV.

TABLEAU IV

DISTANCES INTERATOMIQUES DANS $\text{Ag}_{3,6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$

Distances dans $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ (Å)		
$(\text{Mo}(1)-\text{Mo}(1))_{\Delta}$	$1 \times 2.748(2)$	$\text{Mo}(1)-\text{Se}(1)$ 2.597(2)
$(\text{Mo}(1)-\text{Mo}(2))_{\Delta}$	$2 \times 2.748(2)$	$\text{Mo}(1)-\text{Se}(2)$ 2.575(2)
$(\text{Mo}(3)-\text{Mo}(4))_{\Delta}$	$4 \times 2.633(1)$	$\text{Mo}(1)-\text{Se}(4)$ $2 \times 2.642(1)$
$(\text{Mo}(4)-\text{Mo}(4))_{\Delta}$	$2 \times 2.664(2)$	$\text{Mo}(2)-\text{Se}(2)$ $2 \times 2.608(1)$
$\text{Mo}(1)_{\Delta}-\text{Mo}(3)_{\Delta}$	$4 \times 2.732(1)$	$\text{Mo}(2)-\text{Se}(3)$ $2 \times 2.644(2)$
$\text{Mo}(1)_{\Delta}-\text{Mo}(4)_{\Delta}$	$4 \times 2.690(1)$	$\text{Mo}(3)-\text{Se}(1)$ 2.666(1)
$\text{Mo}(2)_{\Delta}-\text{Mo}(4)_{\Delta}$	$4 \times 2.730(1)$	$\text{Mo}(3)-\text{Se}(3)_{\text{inter}}$ 2.736(1)
$\Delta-\Delta$	2.227(3)	$\text{Mo}(3)-\text{Se}(4)$ $2 \times 2.570(2)$
$\text{Mo}(4)-\text{Mo}(4)_{\text{inter}}$	3.728(2)	$\text{Mo}(3)-\text{Se}(5)$ 2.554(2)
		$\text{Mo}(4)-\text{Se}(2)$ 2.666(1)
$\text{Se}(5)-\text{Se}(5)$	3.362(3)	$\text{Mo}(4)-\text{Se}(3)$ 2.587(1)
$\text{Se}(4)-\text{Se}(4)$	3.485(2)	$\text{Mo}(4)-\text{Se}(4)$ 2.623(2)
$\text{Se}(3)-\text{Se}(5)$	3.566(2)	$\text{Mo}(4)-\text{Se}(5)$ 2.555(1)
$\text{Se}(5)-\text{Se}(4)$	$2 \times 3.652(1)$	$\text{Mo}(4)-\text{Se}(4)_{\text{inter}}$ 2.690(1)
$\text{Se}(1)-\text{Se}(4)$	$4 \times 3.675(1)$	
$\text{Se}(3)-\text{Se}(4)$	$2 \times 3.735(1)$	
$\text{Se}(2)-\text{Se}(3)$	$2 \times 3.756(1)$	
$\text{Se}(1)-\text{Se}(5)$	$2 \times 4.174(2)$	
$\text{Se}(3)-\text{Se}(3)$	4.542(2)	
Notations utilisées		
$(\text{Mo}-\text{Mo})_{\Delta}$	Distance entre atomes de molybdène appartenant au même triangle, perpendiculaire à l'axe de l'allongement du cluster	
$\text{Mo}_{\Delta}-\text{Mo}_{\Delta}$	Distance entre atomes de molybdène appartenant à deux triangles voisins	
$\Delta-\Delta$	Distance intertriangle	
Environnement des argents (Å)		
$\text{Ag}(1)-\text{Se}(1)$	2.657(2)	$\text{Ag}(4)-\text{Se}(2)$ 2.56(2)
$\text{Ag}(1)-\text{Se}(4)$	$2 \times 2.768(2)$	$\text{Ag}(4)-\text{Se}(2)$ 2.63(2)
$\text{Ag}(1)-\text{Se}(5)$	$2 \times 2.895(3)$	$\text{Ag}(4)-\text{Se}(4)$ 2.74(2)
$\text{Ag}(2)-\text{Se}(1)$	2.460(7)	$\text{Ag}(4)-\text{Se}(3)$ 2.74(2)
$\text{Ag}(2)-\text{Se}(4)$	$2 \times 2.621(4)$	$\text{Ag}(4)-\text{Se}(4)$ 2.95(2)
$\text{Ag}(3)-\text{Se}(3)$	$2 \times 2.810(2)$	
$\text{Ag}(3)-\text{Se}(5)$	$2 \times 2.861(2)$	$\text{Ag}(1)-\text{Se}(2)$ 3.370(4)
$\text{Ag}(3)-\text{Se}(2)$	2.963(3)	$\text{Ag}(4)-\text{Se}(3)$ 3.413(2)
		$\text{Ag}(3)-\text{Se}(2)$ 3.740(5)
Distances entre sites d'argent (Å)		
$\text{Ag}(1)-\text{Ag}(1)$	3.239(4)	
$\text{Ag}(1)-\text{Ag}(2)$	1.13(2)	
$\text{Ag}(2)-\text{Ag}(2)$	2.22(4)	
$\text{Ag}(3)-\text{Ag}(3)$	0.914(7)	
$\text{Ag}(3)-\text{Ag}(4)$	2.74(2)	
$\text{Ag}(4)-\text{Ag}(4)$	0.78(4)	

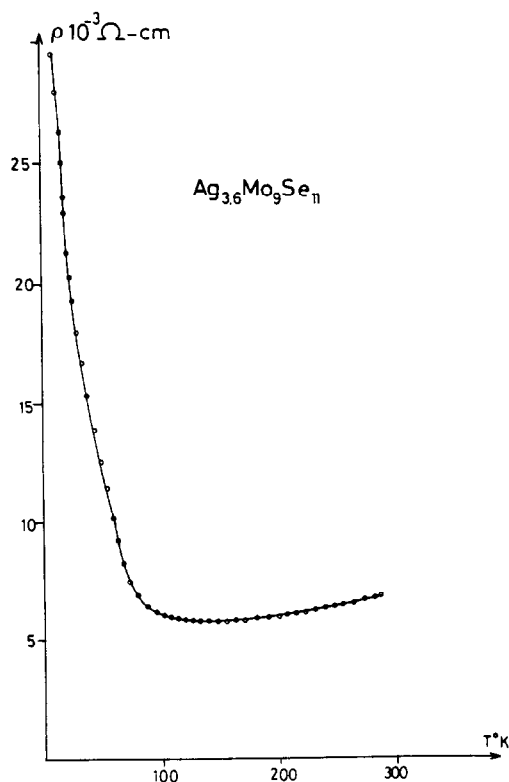


FIG. 8. Courbe de résistivité $\rho = f(T)$ de $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$.

Propriétés Electriques

Les mesures de résistivité en fonction de la température ont été effectuées sur différents monocristaux de la température ambiante à celle de l'hélium liquide (4.2 K). Les cristaux utilisés se présentent sous forme de plaquettes carrées de 0.5 mm de côté et d'épaisseur comprise entre 0.1 et 0.2 mm, se développant suivant la face (100). La méthode utilisée est celle décrite par Van der Pauw (14). Les quatre contacts sont réalisés par soudure d'indium aux ultrasons sur les bords de la plaquette.

Le comportement de $\text{Ag}_{3.6}\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ s'apparente à celui d'un semi-métal, faiblement métallique, de l'ambiante à 134 K (faible décroissance de la résistivité de 6.88×10^{-3} à $5.74 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) avec tendance à

devenir semi-conducteur de 134 à 4.2 K (remontée de la résistivité jusqu'à $30 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ à 4.2 K) (Fig. 8).

Dans ce type de composés, où les atomes d'argent, probablement à l'état d'ions Ag^+ compatible avec les distances Ag—Se, occupent partiellement plusieurs sites proches, avec des facteurs de température élevés, une conductivité de type ionique est attendue à plus haute température. Actuellement, celle-ci n'a pu être mise en évidence jusqu'à une température de l'ordre de 100°C sans doute en raison de la forte conductivité électronique. Des études vers les plus hautes températures sont en cours.

Conclusion

Cette étude montre le rôle original de l'argent dans les composés à clusters de molybdène, par leur facilité à s'insérer dans de nombreux sites. Cette propriété a été récemment mise à profit pour synthétiser le quaternaire $\text{In}_2\text{Ag}_x\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$ ($0 < x \leq 3$), isotype de $\text{In}_2\text{Mo}_{15}\text{Se}_{19}$, dans lequel les atomes d'argent occupent partiellement ($0 < \tau \leq 0,5$) trois sites situés autour de celui de l'indium (15)

Références

1. M. POTEL, thèse de Doctorat d'Etat, Rennes, 1981.
2. M. POTEL, R. CHEVREL, M. SERGENT, M. DECROUX, ET Ø. FISCHER, *C.R. Acad. Sci. C* **288**, 429-432 (1979).
3. A. GRUTTNER, K. YVON, B. SEEBER, R. CHEVREL, M. POTEL, ET M. SERGENT, *Acta Crystallogr. B* **35**, 285-292 (1979).
4. R. CHEVREL, M. POTEL, M. SERGENT, M. DECROUX, ET Ø. FISCHER, *Mater. Res. Bull.* **15**, 867-874 (1980).
5. M. POTEL, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *Acta Crystallogr. B* **37**, 1007 (1981).
6. R. CHEVREL, M. POTEL, M. SERGENT, M. DECROUX, ET Ø. FISCHER, *J. Solid State Chem.* **34**, 247-251 (1980).

7. M. POTEL, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *Acta Crystallogr. B* **36**, 1319–1322 (1980).
8. M. POTEL, R. CHEVREL, M. SERGENT, J. C. ARMICI, M. DECROUX, ET Ø. FISCHER, *J. Solid State Chem.* **35**, 286–290 (1980).
9. M. POTEL, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *Acta Crystallogr. B* **36**, 1545–1548 (1980).
10. R. CHEVREL ET M. SERGENT, "Superconductivity in Ternary Compounds Topics of Current Physics (Ø. Fischer et M. B. Maple, Eds.), Vol. I, pp. 25–86, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg/New York, 1982.
11. P. GOUGEON, M. POTEL, J. PADIOU, ET M. SERGENT, "Proceedings, VII International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Grenoble, 1982."
12. P. GOUGEON, M. POTEL, J. PADIOU, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci. II* **296**, 351–356 (1983).
13. B. A. FRENZ, ENRAF NONIUS CAD-4 SDP in "Computing in Crystallography" (M. Schenk et R. Olthof-Hazekamp, Eds.) Delft Univ. Press.
14. L. J. VAN DER PAUW, Philips Research Reports, Vol. 13, 1–9 (1958).
15. P. GOUGEON, M. POTEL, ET M. SERGENT, à paraître.