

AgMo₆Te₆: Nouveau type structural unidimensionnel a chaînes linéaires |Mo_{6/2}|_∞¹

P. GOUGEON, M. POTEL, J. PADIOU et M. SERGENT

Laboratoire de chimie minérale B. Université de Rennes I, Unité Associée au CNRS n° 254, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France

Received July 14, 1986

The new compound AgMo₆Te₆ was synthesized and its crystal structure was refined in the monoclinic space group *C*₂/*m*. It constitutes a new one-dimensional structure type containing infinite chains |Mo_{6/2}Te_{6/2}|_∞¹. Silver atoms occupy some of the octahedral telluride sites between those chains. Single crystal resistivity measurements indicate a metallic behavior between 300 and 4.2 K. © 1987 Academic Press, Inc.

Introduction

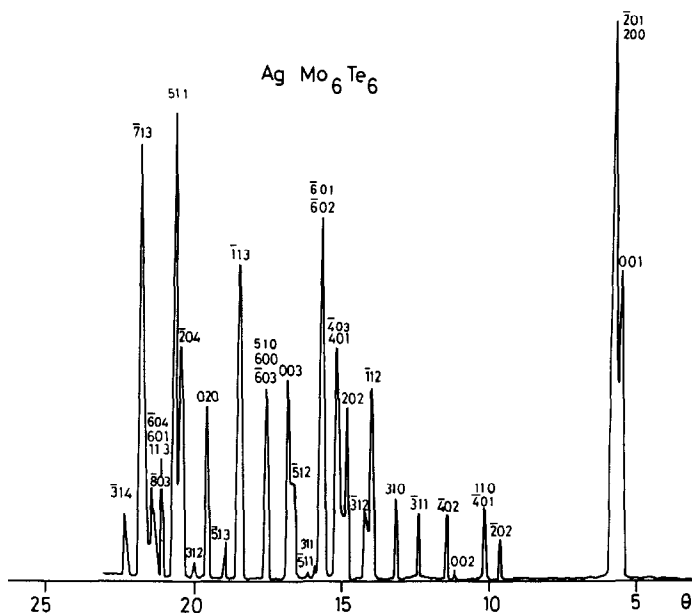
Récemment nous avons synthétisé une nouvelle famille de composés de formule $M_2Mo_6X_6$ ($M = Na, K, Rb, Cs, In, Tl, Ba$; $X = S, Se, Te$) (*I-3*). La structure de ces composés de symétrie hexagonale peut être décrite à l'aide de chaînes infinies |Mo_{6/2}X_{6/2}|_∞¹ provenant de la condensation uniaxiale de motifs élémentaires Mo₆X₈, séparées par les cations M^+ , en site 9-prismatique de chalcogènes.

Nous décrivons ici la synthèse et la structure cristalline d'un nouveau composé de formule AgMo₆Te₆, qui constitue un nouvel exemple de structure à chaînes infinies |Mo_{6/2}|_∞¹.

Synthèse et cristallo-genèse

Le composé AgMo₆Te₆ est préparé soit à partir des éléments (Ag, Mo, Te), soit à partir des binaires Ag₂Te, MoTe₂, et Mo pris en proportions stoechiométriques. La réaction s'effectue en tube de silice scellé sous vide, à une température de l'ordre de 1200°C. Le composé, stable à l'air, se présente sous forme d'une poudre microcristalline noire, et est caractérisé par son diagramme de diffraction X enregistré, à la radiation CuKα, sur un goniomètre CGR Theta 2000, équipé d'un compteur proportionnel (Fig. 1). Toutes les raies sont indexables dans une maille de symétrie monoclinique dont les paramètres sont rassemblés dans le Tableau I. Aucun domaine d'homogénéité décelable aux rayons X n'a été observé, tout écart à la stoechiométrie produisant les raies caractéristiques de binaires.

Les monocristaux ont été obtenus exclusivement par transport chimique en phase gazeuse. L'agent de transport est le chlore introduit dans l'ampoule de silice sous forme de AgCl et le gradient de température est de 10°C (1050-1060°C). Dans ces conditions, les cristaux croissent en fines aiguilles de couleur noire qui présentent un

FIG. 1. Diffractogramme X de AgMo_6Te_6 ($\text{CuK}\alpha$).

comportement mécanique analogue à celui des cristaux des composés hexagonaux $M_2\text{Mo}_6X_6$: par pression, ils éclatent facilement en un faisceau de fibres parallèles à leur axe de croissance.

TABLEAU I

CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET
CONDITIONS D'ENREGISTREMENT ET D'AFFINEMENT
DE AgMo_6Te_6

Groupe spatial: $C2/m$	
$a = 17,450(9)$ Å; $b = 4,585(2)$ Å;	
$c = 9,129(5)$ Å; $\beta = 118^\circ 75'(2)$;	
$V = 640,4(6)$ Å ³ ; $Z = 2$	
Dimensions du cristal (mm)	$0,02 \times 0,02 \times 0,18$
Coefficient linéaire d'absorption (mm^{-1})	20,4
Radiation utilisée	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71069$ Å)
Limite d'enregistrement	$\theta \leq 30^\circ$
Balayage	$\omega - 2\theta$
Amplitude	$(1 + 0,35 \text{ tg } \theta)^\circ$
Ouverture	$(2 + 0,5 \text{ tg } \theta)$ mm
Nombre de réflexions observées $I > 3\sigma(I)$	656
Nombre de variables	42
Valeur finale de R	0,023
Valeur finale de R_w	0,029
Ecart-type d'une observation de poids unitaire (G.O.F.)	0,905

Etude radiocristallographique et structurale

Les études radiocristallographiques par méthode de Weissenberg et de précession montrent que AgMo_6Te_6 cristallise dans une maille de symétrie monoclinique. La seule extinction relevée (hkl : $h + k = 2n + 1$) conduit aux groupes spatiaux possibles $C2$, Cm , et $C2/m$.

Les intensités de 1876 réflexions ont été mesurées dans la moitié de l'espace réciproque ($\sin \Theta/\lambda < 0,7$) sur diffractomètre automatique Enraf Nonius CAD-4. Les conditions de l'enregistrement ainsi que les caractéristiques cristallographiques sont regroupées dans le Tableau I. Les réflexions observées ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Après avoir moyenné les réflexions équivalents ($R_{\text{int}} = 2,6\%$) dans le groupe de Laüe $2/m$, 656 réflexions indépendantes répondant au critère $I > 3\sigma(I)$ ont été conservées pour la résolution structurale réalisée avec la Bibliothèque

TABLEAU II

COORDONNÉES ATOMIQUES ($\times 10^5$) ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPES ($\times 10^5$) ET ISOTROPES ÉQUIVALENTS (Å^2) DE AgMo₆Te₆

Atomes	Position	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}	B_{eq}
Mo(1)	4i	71559(4)	0	31020(8)	49(2)	440(30)	195(7)	0	43(5)	0	0,49(1)
Mo(2)	4i	84841(4)	0	62319(8)	48(2)	440(30)	202(7)	0	51(6)	0	0,49(1)
Mo(3)	4i	68426(4)	0	56850(8)	50(2)	450(30)	192(7)	0	57(5)	0	0,49(1)
Te(1)	4i	88622(3)	0	35805(7)	90(2)	910(30)	402(6)	0	215(4)	0	0,85(1)
Te(2)	4i	53957(3)	0	25262(7)	66(2)	900(30)	399(7)	0	13(5)	0	0,95(1)
Te(3)	4i	81636(4)	0	90128(7)	117(2)	1130(30)	232(6)	0	96(4)	0	0,95(1)
Ag	2a	0	0	0	150(4)	5900(100)	590(20)	0	-40(10)	0	2,97(3)

Note. $B_{eq} = \frac{1}{3} \sum_{i,j} \beta_{i,j} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j$. Les coefficients de température anisotropes sont définis par: $\exp - |h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + hl\beta_{13}|$.

que S.D.P. implantée sur un miniordinateur PDP 11/60 (5).

La structure a été résolue à l'aide du programme MULTAN (6) dans le groupe centrosymétrique $C2/m$. La solution présentant le meilleur jeu des différentes figures de mérite a permis de placer tous les atomes de molybdène et de tellure en position (4i) située dans les plans miroirs. Après trois cycles d'affinement des paramètres de position, une carte de densité électronique révèle un pic à l'origine que nous attribuons à un atome d'argent. L'affinement des positions atomiques, des températures isotropes, puis anisotropes de ce modèle, conduit aux valeurs R finales indiquées dans le Tableau I. L'affinement du taux d'occupation du site d'argent montre que celui-ci est totalement occupé et la dernière carte de densité électronique différence ne montre pas de pic supérieur à $2 e^{-/\text{Å}^3}$.

Les coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, ainsi que leurs écarts-types sont rassemblés dans le Tableau II.

Description structurale

La structure de AgMo₆Te₆, comme celle des composés à symétrie hexagonale $M_2\text{Mo}_6\text{X}_6$, est construite à partir de chaînes

infinies $|\text{Mo}_{6/2}\text{Te}_{6/2}|_{\infty}$. Toutefois, ici, elles adoptent entre elles une disposition originale.

Chaînes $|\text{Mo}_{6/2}\text{Te}_{6/2}|_{\infty}^I$

Les chaînes $|\text{Mo}_{6/2}\text{Te}_{6/2}|_{\infty}^I$ peuvent être décrites comme une suite infinie de motifs Mo₆Te₆ liés les uns aux autres par la mise en commun de deux faces opposées Mo₃Te₃. Bien que, dans le cas présent, la symétrie ponctuelle ne soit plus que C_i (C_{3i} dans les composés hexagonaux $M_2\text{Mo}_6\text{X}_6$), nous retrouvons deux types de distances Mo-Mo à l'intérieur des chaînes: des distances courtes (2,66–2,68 Å) entre molybdènes situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe de croissance, et des distances plus longues (2,74–2,77 Å) entre atomes de molybdène situés dans des plans adjacents. Ces distances sont tout à fait comparables aux deux types de distances Mo-Mo (2,66 et 2,76 Å) observés dans les tellurures hexagonaux $\text{Tl}_2\text{Mo}_6\text{Te}_6$ et $\text{Cs}_2\text{Mo}_6\text{Te}_6$ (7), bien que la charge formelle portée par la chaîne soit différente: -1 dans Ag Mo₆Te₆ et -2 dans Tl_2 (ou Cs_2) Mo₆Te₆. Ceci se retrouve dans la quasi invariance du paramètre c hexagonal de $M_2\text{Mo}_6\text{Te}_6$, en fonction de la charge du cation inséré, ainsi que du paramètre b monoclinique de AgMo₆Te₆ qui mesurent l'écartement des

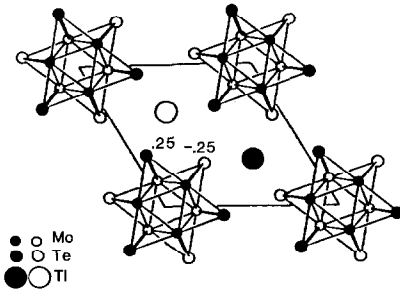


FIG. 2. Projection de la structure de $Tl_2Mo_6Te_6$ sur le plan (001) du repère hexagonal. Les atomes représentés en blanc sont en cote $z = -0,25$, ceux en noir en cote $z = 0,25$.

TABLEAU III

PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS $AgMo_6Te_6$

I. Distances Mo-Mo intrachânes			
Distances Mo-Mo intratriangles		Distances Mo-Mo intratriangles	
Mo(1)-Mo(2)	2,677(1)	Mo(1)-Mo(2)	2,743(1)
Mo(1)-Mo(3)	2,664(1)	Mo(1)-Mo(3)	2,770(1)
Mo(2)-Mo(3)	2,661(1)	Mo(2)-Mo(3)	2,772(1)
Distance entre les triangles $\Delta-\Delta$		2,293(1)	
II. Distances Mo-Mo intrachânes (<7 Å)			
Parallèles à la direction $[100]$		Parallèles à la direction $[102]$	
Mo(3)-Mo(3)	5,931(2)	Mo(2)-Mo(2)	6,349(2)
Mo(2)-Mo(3)	$2 \times 6,532(1)$	Mo(1)-Mo(2)	$2 \times 6,855(1)$
Mo(2)-Mo(2)	6,670(2)	Mo(1)-Mo(1)	6,906(2)
Parallèles à la direction $[001]$			
Mo(1)-Mo(3)	6,526(1)		
Mo(1)-Mo(1)	$2 \times 6,732(2)$		
III. Distances Mo-Te intrachânes			
Mo(1)-Te(1)	2,894(1)	Mo(3)-Te(2)	2,772(1)
Mo(1)-Te(2)	2,856(1)	Mo(3)-Te(3)	2,794(1)
Mo(1)-Te(3)	$2 \times 2,874(1)$	Mo(3)-Te(1)	$2 \times 2,830(1)$
Mo(2)-Te(1)	2,798(1)		
Mo(2)-Te(3)	2,850(1)		
Mo(2)-Te(2)	$2 \times 2,869(1)$		
IV. Distances Te-Te intrachânes			
Parallèles à la direction $[100]$		Parallèles à la direction $[102]$	
Te(1)-Te(1)	3,547(1)	Te(2)-Te(2)	4,130(1)
Te(1)-Te(2)	$2 \times 3,977(1)$	Te(2)-Te(3)	$2 \times 4,324(1)$
Parallèles à la direction $[001]$			
Te(1)-Te(3)	$2 \times 3,740(1)$		
Te(3)-Te(3)	$2 \times 4,229(1)$		
V. Environnement de l'argent			
Ag-Te(3)	$2 \times 2,811(1)$		
Ag-Te(2)	$4 \times 3,085(1)$		
VI. Lacunes			
(1)-Te(3)	2,70	(2)-Te(2)	$2 \times 2,66$
(1)-Te(2)	3,00	(2)-Te(1)	$4 \times 2,90$
(1)-Te(1)	$2 \times 2,96$		
(1)-Te(3)	$2 \times 2,96$		

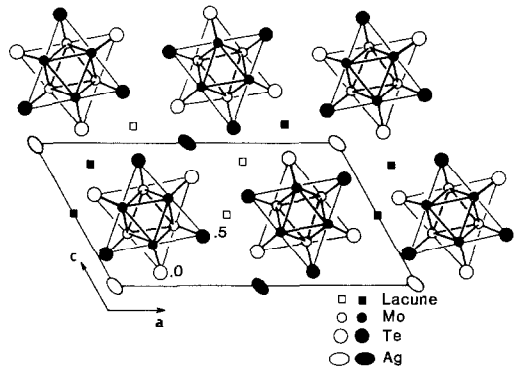


FIG. 3. Projection de la structure de $AgMo_6Te_6$ sur le plan (010) du repère monoclinique. Les atomes représentés en blanc sont en cote $y = 0,0$ et ceux en noir en cote $y = 0,5$.

plans successifs de molybdène dans la chaîne: 4,57 Å dans $(Ba^{2+})_2(Mo_6Te_6)^{4-}$, 4,59-4,60 Å dans $(M^+)_2(Mo_6Te_6)^{2-}$, et 4,585 Å dans $Ag^+(Mo_6Te_6)^-$.

Ce comportement est contraire à celui observé dans les sélénures hexagonaux correspondants où une augmentation de la charge cationique provoque une contrac-

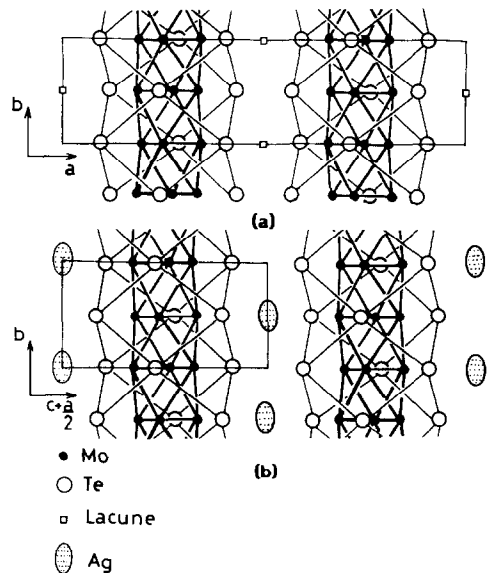


FIG. 4. Projection de la structure de $AgMo_6Te_6$ sur le plan (010) (a) et (201) (b).

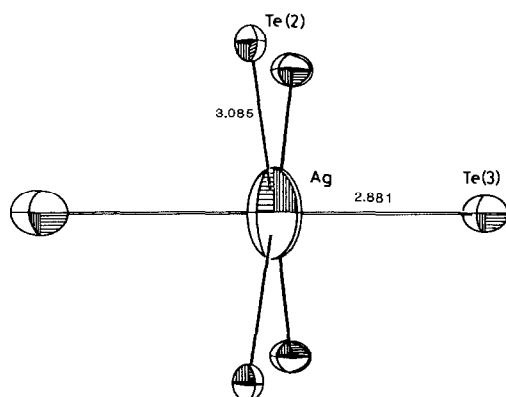


FIG. 5. Environnement octaédrique de l'argent dans AgMo₆Te₆.

tion de la chaîne ($c = 4,29 \text{ \AA}$) pour $(\text{Ba}^{2+})_2(\text{Mo}_6\text{Se}_6)^{4-}$ (1), $c = 4,49\text{--}4,50 \text{ \AA}$ pour $(M^+)_2(\text{Mo}_6\text{Se}_6)^{2-}$, et les chalcogénures ternaires $M^{n+}\text{Mo}_6\text{X}_8$ où le cluster octaédrique Mo₆ se contracte suivant l'axe ternaire en fonction de la charge du cation M^{n+} (8).

Arrangement de chaînes

Dans les composés hexagonaux $M_2\text{Mo}_6\text{X}_6$, chaque file est entourée, dans le plan de base (001), par six files identiques qui se

déduisent les unes des autres par une translation suivant une des trois directions équivalentes $|100|$, $|010|$, ou $|110|$ (Fig. 2). Dans AgMo₆Te₆, la projection sur le plan (010) montre que chaque file est également entourée par six files adjacentes suivant les trois directions $|100|$, $|001|$, et $|102|$ (Figs. 3 et 4). Suivant l'axe c , les files se déduisent par une translation de maille perpendiculaire à l'axe d'allongement b et la séquence est donc identique à celle des composés $M_2\text{Mo}_6\text{X}_6$. Par contre, suivant les deux autres directions, la translation de réseau $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ impose en plus une translation d'une demi-maille, parallèlement à l'axe de croissance. Ce nouveau type d'arrangement des files se répercute sur la distribution des lacunes intersticielles, par la disparition des deux sites 9-prismatiques des composés hexagonaux et l'apparition, entre les chaînes, de quatre lacunes pseudo-octaédriques dont une seule est occupée par l'atome d'argent (Fig. 5).

Cette occupation s'accompagne d'un accroissement des distances Te–Te interchaînes suivant la direction $|102|$ qui sont, pour les plus courtes, de $4,13 \text{ \AA}$. Suivant les

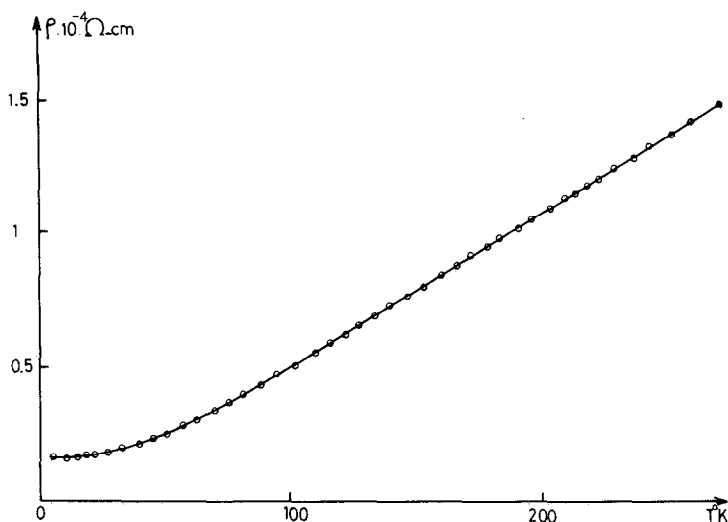


FIG. 6. Variation de la résistivité parallèle à l'axe des chaînes $\rho_{\parallel} = f(T)$ observée sur un monocristal de AgMo₆Te₆.

deux autres directions, $|100|$ et $|001|$, ces distances sont de 3,55 et 3,7 Å respectivement, nettement inférieures aux distances type Van der Waals Te-Te (4,4 Å), ce qui suggère un couplage relativement important entre les chaînes.

Dans les tellurures hexagonaux $M_2Mo_6Te_6$, les plus courtes distances Te-Te interfiles sont comprises entre 3,95 Å dans $Tl_2Mo_6Te_6$ et 4,40 Å dans $Cs_2Mo_6Te_6$. Les principales distances interatomiques de $AgMo_6Te_6$ sont rassemblées dans le Tableau III.

Propriétés de transport

Les mesures de résistivité, effectuées sur monocristal suivant l'axe de croissance b (direction des chaînes métalliques $[Mo_{6/2}]_{\infty}^{\perp}$) montrent que $AgMo_6Te_6$ présente un comportement de type métallique (Fig. 6).

De la température ambiante, où la résistivité est de $159 \mu\Omega \cdot cm$, jusqu'à 100 K, la résistivité varie linéairement en fonction de la température; en-dessous de 100 K, la variation suit une loi en T^2 . La valeur de la résistivité résiduelle mesurée à 4,2 K est de

$15,3 \mu\Omega \cdot cm$. Cette valeur, ainsi que celle observée à l'ambiante, sont du même ordre de grandeur que celles signalées dans les composés métalliques de la famille $M_2Mo_6X_6$.

Références

1. M. POTEL, Thèse de Doctorat d'Etat, Rennes (1981).
2. M. POTEL, R. CHEVREL, M. SERGENT, J. C. ARMICI, M. DECROUX, ET Ø. FISCHER, *J. Solid State Chem.* **35**, 286 (1980).
3. P. GOUGEON, M. POTEL, J. PADIOU, M. SERGENT, ET P. MONCEAU, *Ann. Chim. Fr.* **9**, 1087 (1984).
4. M. POTEL, R. CHEVREL, ET M. SERGENT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1545 (1980).
5. B. A. FRENZ, Enraf Nonius CAD-4, S.D.P. in "Computing in Crystallography" (M. Schenk et R. Olthof-Hazekamp, Eds.), Delft Univ. Press, Delft.
6. P. MAIN, S. J. FISKE, S. E. HULL, L. LESSINGER, G. GERMAIN, J. P. DECLERCQ, ET M. M. WOOLFSON, "MULTAN 80: A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data," Universities of York, England, and Louvain, Belgium (1980).
7. P. GOUGEON, Thèse de 3ème cycle, Rennes (1984).
8. K. YVON, in "Current Topics in Materials Science, (E. Kaldis, Ed.), Vol. 3, Chap. 2, North-Holland, Amsterdam, (1979).