

## Caractérisation d'un tritellure d'uranium: $\beta$ - $\text{UTe}_3$ de structure type $\text{NdTe}_3$

H. NOEL ET J. C. LEVET

*Laboratoire de Chimie Minérale B, UA No. 254, CNRS, Université de Rennes 1, Avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes, France*

Received July 27, 1988; in revised form October 27, 1988

A new uranium tritelluride,  $\beta$ - $\text{UTe}_3$ , has been characterized. The crystal structure was determined from single-crystal data;  $\beta$ - $\text{UTe}_3$  crystallizes with the  $\text{NdTe}_3$ -type structure: orthorhombic system, space group  $Cmcm$ , with the pseudotetragonal lattice parameters  $a = 4.338(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 24.743(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.338(2) \text{ \AA}$ . Tellurium atoms with planar Te–Te bonds from (010) tellurium layers separated by Van der Waals gaps, giving a bidimensional character to the structure. Unit cell volume considerations indicate that uranium is in the tetravalent state whereas rare earths and transuranium elements are trivalent in isostructural compounds. Magnetization measurements on powder and single crystal show Curie–Weiss behavior in the paramagnetic range and ferromagnetic ordering below 12 K, with the measured magnetic moments:  $M = 0.63 \mu_B/\text{U}$  for  $H \parallel b$  (the pseudotetragonal axis) and  $M = 0.22 \mu_B$  for  $H \parallel (a, c)$ . © 1989 Academic Press, Inc.

### Introduction

Les trichalcogénures d'uranium actuellement connus:  $\text{US}_3$ ,  $\text{USE}_3$ , et  $\text{UTe}_3$  cristallisent dans le système monoclinique (groupe d'espace  $P2_1/m$ ) avec une structure lamellaire de type  $\text{ZrSe}_3$  (1, 2) qui n'est adoptée que par des trichalcogénures de métaux  $M$  à l'état tétravalent.

Le sulfure et le sélénure de neptunium  $\text{NpS}_3$  et  $\text{NpSe}_3$  cristallisent également dans le type  $\text{ZrSe}_3$ , mais le tellure  $\text{NpTe}_3$  est, ainsi que tous les tritellures d'éléments transuraniens ( $\text{Np}$ – $\text{Cm}$ ) (3, 4), isotype de  $\text{NdTe}_3$  qui est le type structural des tritellures de terres rares trivalentes (5–7). Dans cette publication, nous montrons qu'il existe également une forme de tritellure d'uranium isotype de  $\text{NdTe}_3$ , que nous nommons  $\beta$ - $\text{UTe}_3$ ; le tritellure de type  $\text{ZrSe}_3$  étant alors désigné  $\alpha$ - $\text{UTe}_3$ .

### Préparation et structure cristallographique

$\beta$ - $\text{UTe}_3$  est obtenu par chauffage d'uranium en copeaux avec un excès de tellure ( $\text{Te}/\text{U} \approx 4$ ) en tube scellé de silice à  $700^\circ\text{C}$  pendant une semaine. L'excès de tellure après réaction est séparé par condensation à une extrémité froide du tube déplacé vers une zone à fort gradient thermique.

Nous avons obtenu des monocristaux par la méthode de transport en phase gazeuse, à partir du mélange initial riche en tellure, en utilisant le brome (introduit sous forme de  $\text{UBr}_4$ ) comme agent de transport et le gradient thermique  $700$ – $600^\circ\text{C}$ . Les cristaux ont la forme de plaquettes dont les dimensions peuvent atteindre  $6 \times 5 \times 0.3$  (mm).

Le diagramme de diffraction X de poudre de ce composé est similaire à celui précédemment annoncé (8, 9) pour un tellure

de formule approximative  $UTe_{3,38}$ . En fait, nous montrons ici que cette formule est incorrecte, l'échantillon soumis à analyse (8) contenait probablement du tellure à l'état libre. Ce diagramme de diffraction X de poudre peut être indexé dans le système tétragonal mais les règles de sélection observées sur les diagrammes de Weissenberg, et confirmées lors de la mesure des intensités expérimentales, sont telles que  $hkl: h+k = 2n$  et  $h0l: l = 2n$  et indiquent une symétrie orthorhombique, avec les groupes d'espace possibles:  $Cmcm$ ,  $Cmc2_1$  ou  $C2cm$ . Les paramètres de la maille élémentaire sont les suivants:  $a = 4,338(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 24,743(10) \text{ \AA}$ ,  $c = 4,338(2) \text{ \AA}$ . Leur affinement par moindres carrés, à partir de la mesure précise sur diffractomètre automatique des positions angulaires de 25 réflexions, n'a pas permis de différencier significativement les valeurs des paramètres  $a$  et  $c$ .

Ces caractéristiques cristallographiques: maille orthorhombique pseudotétragonale, groupe d'espace et valeurs des paramètres cristallins, sont tout à fait similaires à celles des trichalcogénures de lanthanides  $LnTe_3$  (7), ce qui suggère que ce tellure d'uranium est en fait une forme de  $UTe_3$  ayant une structure type  $NdTe_3$  (6).

La structure cristallographique a été déterminée à partir des intensités de diffraction X par un monocristal, mesurées sur un diffractomètre automatique 4 cercles Nonius. Les cristaux de ce composé ont la forme de plaquettes, avec une texture lamellaire qui implique des défauts d'empilements dans la direction [010] et qui conduit à l'existence de pics de diffraction relativement larges. Les principaux paramètres relatifs à cette détermination structurale sont rassemblés dans le tableau I. Tous les calculs ont été effectués à l'aide de la chaîne de programme SDP (10). Les intensités expérimentales ont été corrigées de l'absorption en tenant compte de la forme du cristal à l'aide du programme Abscor (10).

La position des quatre atomes d'uranium

de la maille élémentaire a été déterminée par résolution de la fonction de Patterson et celle des douze atomes de tellure a été obtenue par une synthèse de Fourier différence. Les résultats ont confirmé que ce composé est de structure type  $NdTe_3$ , tous les atomes occupant des positions 4c du groupe d'espace  $Cmcm$ . Les affinements du paramètre de position affiné  $y$  et des facteurs de température isotropes conduisent au facteur de fiabilité  $R = 0,109$  et  $R_w = 0,132$ . Les affinements portant sur les facteurs d'agitation thermique anisotrope abaissent notablement ce facteur à  $R = 0,056$  et  $R_w = 0,070$  mais les tenseurs d'agitation thermique des atomes ne sont alors pas définis positifs. Les affinements effectués dans le groupe spatial non centrosymétrique  $Cmc2_1$  ne changent pas significativement ces valeurs de  $R$ , qui restent relativement élevées en raison de la médiocre qualité des pics de diffraction. Une synthèse de Fourier différence finale ne révèle aucun pic de densité électronique supplémentaire, susceptible d'être attribué à un excès de tellure dans la structure par rapport à la formule  $UTe_3$ .

Une vue de la structure est représentée sur la figure 1; les coordonnées atomiques sont données dans le tableau II et les princi-

TABLEAU I  
CARACTÉRISTIQUES DE LA DÉTERMINATION  
STRUCTURALE

Dimensions du cristal (mm)	$0,1 \times 0,06 \times 0,01$
Volume de maille élémentaire	$465,6 \text{ \AA}^3$
Nombre de moles par maille	$Z = 4$
Masse volumique	$8,86 \text{ g cm}^{-3}$
Radiation utilisée	$MoK\alpha$
Coefficient d'absorption linéaire	$513 \text{ cm}^{-1}$
Limites d'enregistrement	$\theta \leq 30^\circ$ $0 \leq h \leq 6$ $0 \leq k \leq 34$ $0 \leq l \leq 6$
Nombre de réflexions mesurées:	667
Nombre de réflexions indépendantes conservées ( $l \geq 3\sigma(I)$ ):	290
Schéma de pondération $\omega = 1/\sigma(F^2)$	
Facteurs de fiabilité $R = \frac{\sum  F_o  -  F_c }{\sum  F_o }$ $R_w = \frac{[\sum \omega ( F_o  -  F_c )^2 / \sum \omega  F_o ^2]^{1/2}}$	

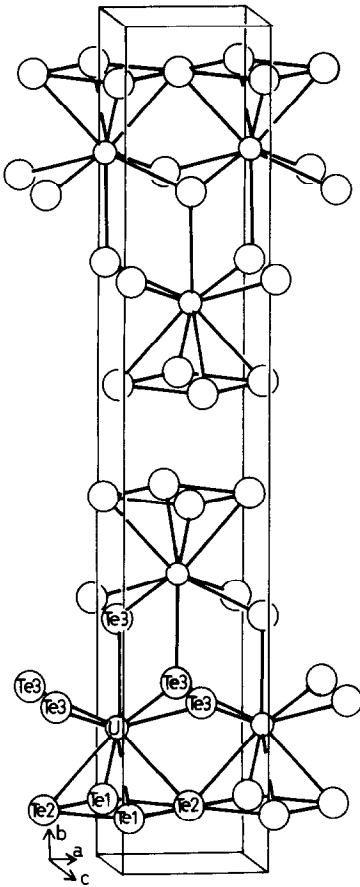


FIG. 1. Vue de la structure de  $\beta$ - $UTe_3$ . Les liaisons U-Te et Te-Te sont représentées.

pales distances interatomiques dans le tableau III.

Ce type structural a été décrit à propos de  $NdTe_3$  et dérive de la structure du ditellurure  $NdTe_2$  par adjonction d'un plan de

TABLEAU II  
PARAMÈTRES ATOMIQUES DE  $\beta$ - $UTe_3$

Atome	Site	x	y	z	B (Å <sup>2</sup> )
U	4c	0	0,8331(1)	0,25	0,99(4)
Te(1)	4c	0	0,0720(2)	0,25	0,51(6)
Te(2)	4c	0	0,4277(2)	0,25	0,50(6)
Te(3)	4c	0	0,7039(2)	0,25	0,46(6)

TABLEAU III

PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å) DANS  $\beta$ - $UTe_3$  (avec écarts type entre parenthèses)

U-2Te(2)	3,192(3)	Te(1)-4Te(2)	3,067(0)
U-2Te(1)	3,196(3)	Te(1)-2U	3,196(3)
U-Te(3)	3,197(5)	Te(2)-4Te(1)	3,067(0)
U-4Te(3)	3,201(1)	Te(2)-2U	3,192(3)
		Te(3)-U	3,197(5)
		Te(3)-4U	3,201(1)

tellure entre deux mailles de  $NdTe_2$  décalées de  $a/2$  (6, 11). L'uranium y a une coordination 9 d'atomes de tellure (fig. 1) avec un environnement de type antiprisme déformé à bases carrées; la base constituée par les atomes Te(3) étant coiffée par un autre atome Te(3). Ces atomes Te(3) ne sont liés qu'à l'uranium, mais chacun des atomes Te(1) et Te(2) est lié à deux uranium et à quatre autres atomes de tellure Te(2) et Te(1) respectivement. La longueur de liaison Te(1)-Te(2) = 3,067 Å, est très légèrement inférieure à celle existant dans  $NdTe_3$  (3,076 Å). Ces atomes Te(1) et Te(2) forment des plans (010) de tellure séparés par une lacune de Van der Waals, ce qui confère à  $\beta$ - $UTe_3$  une structure bidimensionnelle feuilletée. La distance entre les plans d'atomes de tellure constituant les feuillets est de 3,56 Å.

Cette isotypie de  $\beta$ - $UTe_3$  avec les tritellurures de lanthanides pose la question de la valence de l'uranium dans ce type structural. Nous avons porté sur la figure 2 l'évolution des volumes des mailles élémentaires des tritellurures de terres rares et d'actinides. Le volume des composés  $LnTe_3$  décroît conformément à la contraction lanthanidique, par contre, le volume de  $\beta$ - $UTe_3$  est nettement inférieur à celui des tritellurures des éléments transuraniens. Ceci indique que l'uranium est ici à l'état tétravalent (comme dans la forme  $\alpha$ ), alors que les transuraniens sont, comme les terres rares, à l'état trivalent. La résistivité électrique de la série  $LnTe_3$  n'a pas encore

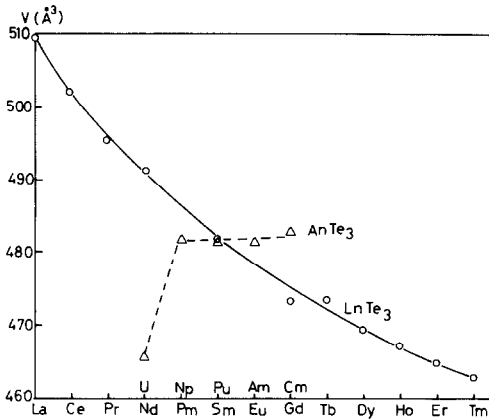


FIG. 2. Evolution du volume des mailles élémentaires dans les séries isotopes des tritellurures de lanthanides ( $LnTe_3$ ) et tritellurures d'actinides ( $AnTe_3$ ).

été complètement étudiée, mais les quelques résultats connus semblent indiquer que ce sont des semiconducteurs (12). Le passage d'un état trivalent à un état tétravalent du métal dans cette série isostructurale correspond à une délocalisation électro-

que, ce qui suggère que  $\beta$ - $UTe_3$  a probablement une conductivité métallique, alors que  $\alpha$ - $UTe_3$  est un semiconducteur (13, 14). Il faut remarquer dans ce sens que la densité calculée de  $\beta$ - $UTe_3$  ( $8,86 \text{ g/cm}^3$ ) est nettement supérieure à celle de  $\alpha$ - $UTe_3$  ( $7,85 \text{ g/cm}^3$ ).

### Propriétés magnétiques

Les propriétés magnétiques de  $\beta$ - $UTe_3$  ont été étudiées avec un magnétomètre à détection SQUID, dans la gamme de température 2–300 K et de 0 à 40 Kgauss.

La figure 3 représente les courbes d'aimantation à  $T = 2,5 \text{ K}$  de la poudre et d'un cristal orienté par rapport au champ magnétique appliqué. Alors que  $\alpha$ - $UTe_3$  est un antiferromagnétique avec  $T_N = 5 \text{ K}$  (15),  $\beta$ - $UTe_3$  a un comportement de type ferromagnétique, avec des valeurs extrapolées à champ nul des composantes ferromagnétiques respectivement égales à  $M_p \approx 0,35 \mu_B$  pour la poudre,  $M(b) \approx 0,63 \mu_B$  pour le champ  $H$  parallèle à l'axe  $b$ , et  $M(ac) \approx$

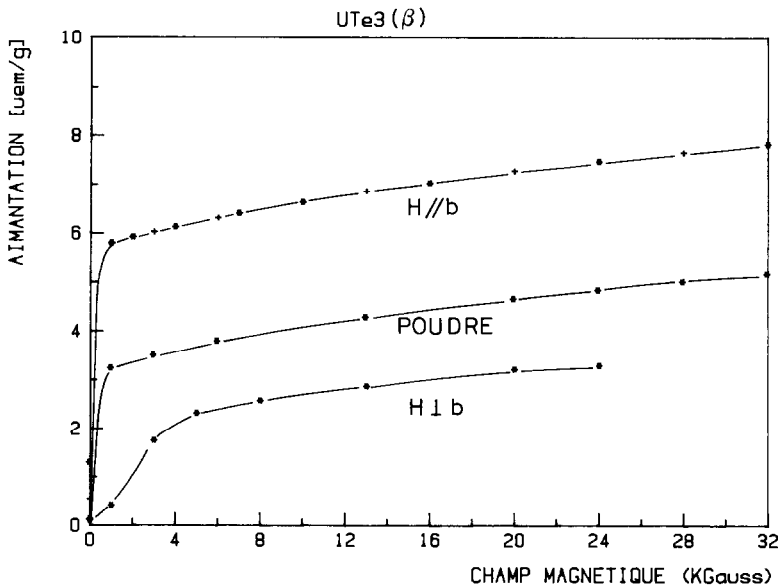


FIG. 3. Courbes de première aimantation à  $T = 2,5 \text{ K}$  de  $\beta$ - $UTe_3$ .

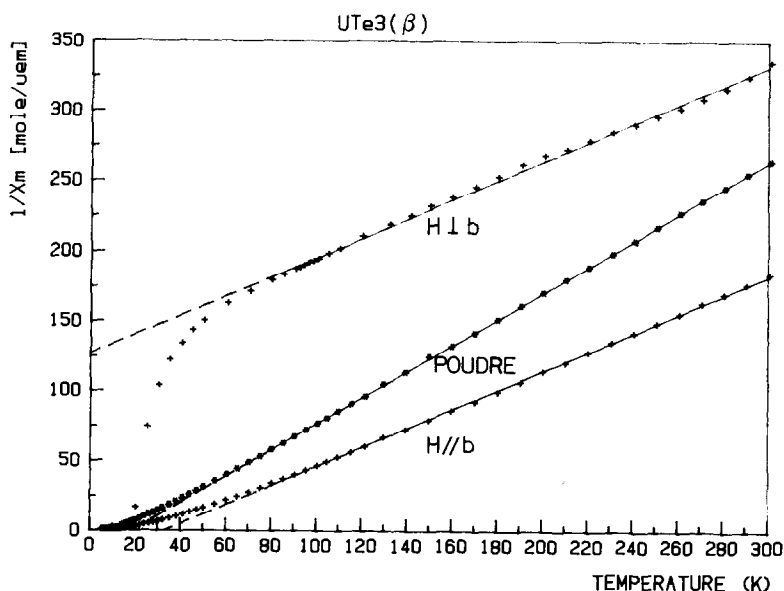


FIG. 4. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité de  $\beta$ - $\text{UTe}_3$ .

$0,22 \mu_B$  pour H parallèle au plan ( $a$ ,  $c$ ). L'aimantation pour H// $b$  n'est pas complètement saturée dans un champ de 40 Kgauss où elle atteint  $0,90 \mu_B$ . Le moment magnétique de l'uranium n'est donc pas exactement colinéaire à l'axe pseudotétragonal  $b$ . La composante ferromagnétique s'annule à la température de curie:  $T_c \approx 12$  K. Les variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité magnétique de la poudre et du cristal sont représentées sur la figure 4. Les mesures effectuées avec le champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan ( $a$ ,  $c$ ) confirment que la susceptibilité reste la plus élevée pour H// $b$  dans tout le domaine paramagnétique, où elle peut être analysée par une loi de Curie-Weiss:  $\chi = c/(T - \theta)$ . Les valeurs des températures de curie paramagnétique  $\theta$  et des moments magnétiques effectifs  $\mu_{\text{eff}} = 2,8279 \sqrt{c}$  sont:  $\theta = 18$  K,  $\mu_{\text{eff}} = 2,91 \mu_B$  pour la poudre;  $\theta = -182$  K,  $\mu_{\text{eff}} = 3,42 \mu_B$  pour H//( $a$ ,  $b$ ), et  $\theta = 32$  K,  $\mu_{\text{eff}} = 3,42 \mu_B$  pour H// $b$ . Nous remarquons que les valeurs des moments effectifs obtenues

pour deux directions perpendiculaires dans le cristal sont identiques et relativement proches du moment théorique effectif de l'ion libre  $\text{U}^{4+}$  ( $\mu_{\text{th}} = 3,58 \mu_B$ ) en schéma de couplage L-S, ce qui témoigne d'une interaction de champ cristallin relativement faible dans ce composé.

### Remerciements

Nous remercions le Centre Européen de Recherche sur les Eléments Transuraniens de Karlsruhe (R.F.A.) pour son soutien financier.

### Références

1. V. W. KRONERT ET K. PLIETH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **336**, 207 (1965).
2. A. BEN SALEM, A. MEERSCHAUT, ET J. ROUXEL, *C. R. Acad. Sci.* **299**(10), 617 (1984).
3. D. DAMIEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 307 (1974).
4. D. DAMIEN, A. WOJAKOWSKI, ET A. MULLER, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **12**, 441 (1976).
5. W. LIN, H. STEINFINK, ET E. J. WEISS, *Inorg. Chem.* **4**(6) 877 (1965).
6. B. K. NORLING ET H. STEINFINK, *Inorg. Chem.* **5**(9), 1488 (1966).

7. M. P. PARDO ET J. FLAHAUT, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3658 (1967).
8. E. W. BREEZE, N. H. BRETT, ET J. WHITE, *J. Nucl. Matter.* **39**, 157 (1971).
9. W. SUSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci.* **24**(1), 75 (1976).
10. B. A. FRENZ, Enraf Nonius CAD 4 SDP, dans "Computing in Crystallography" (H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, et H. Von Koningsveld, G. C. Bassy, Eds.), 64, Delft Univ. Press (1978).
11. F. HULLIGER, "Structural Chemistry of Layer Type Phases" (F. Levy, Eds.), 242, Reidel, Dordrecht/Hollande (1976).
12. E. BUCHER, K. ANDRES, F. J. DI SALVO, J. P. MAITA, A. C. GOSSARD, A. S. COOPER, ET G. W. HULL *Phys. Rev. B* **11**, 500 (1975).
13. A. BLAISE, B. JANUS, ET W. SUSKI, *Solid State Commun.* **37**, 417 (1981).
14. J. SHOENES, P. FUMAGALLI, ET H. NOEL, "16emes journées des actinides," Abstract booklet 57, Elbsee, R.F.A. (1986).
15. H. NOEL, *J. Less-Common Met.* **121**, 265 (1986).