Chalcogénures de basse dimensionnalité : de l'unidimensionnel au bidimensionnel incommensurable

Alain Meerschaut* *directeur de recherche CNRS*

Cet article fait suite à l'exposé que j'ai présenté lors de la journée de commémoration (19 mars 1999) du professeur Jean Rouxel. J'ai retracé le parcours suivi durant les trente années de notre collaboration sur la recherche de nouveaux matériaux de basse dimensionnalité. La présentation des principaux résultats respecte la chronologie des événements ; cela permet de mieux appréhender les circonstances, quelquefois heureuses, qui ont guidé notre réflexion et notre détermination dans l'avancement de ces recherches.

En chimie du solide, la notion de basse dimensionnalité se réfère à l'organisation structurale d'un matériau qui, selon le cas, peut se développer en chaînes (1D) ou en plans (2D). Il en résulte des propriétés physiques particulièrement anisotropes, et quelquefois des comportements originaux propres à cette basse dimensionnalité ; c'est le cas, par exemple, des transitions de type Peierls.

En retraçant l'itinéraire que j'ai suivi sous la direction du professeur Rouxel, les principales étapes qui le jalonnent sont associées à la découverte de nouvelles familles de composés de basse dimensionnalité. Je suivrai l'ordre chronologique des résultats, depuis mon entrée au laboratoire (octobre 1968), pour mieux appréhender les motivations, ou les concours de circonstance heureux, qui nous ont guidés dans l'avancement des recherches jusqu'à ce jour.

* Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR-CNRS 6502, Université de Nantes, Laboratoire de chimie des solides, 2, rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3.
Tél. : 02.40.37.39.44. Fax : 02.40.37.39.95.
E-mail : Alain.Meerschaut@cnrs-imn.fr

Bref rappel historique

Au tout début, je fus associé à M. Spiesser qui préparait sa thèse de doctorat sur les chalcogénures de molybdène. L'obtention de monocristaux de Mo_3Se_4 et Mo_3Te_4 permit de caractériser la symétrie cristalline de ces phases, par ailleurs étudiées de façon concurrente par nos collègues de Rennes. Une publication commune [1] a concrétisé ce travail, qui s'est arrêté à ce stade. En effet, il est tout de suite apparu qu'il fallait éviter, pour l'avenir, cette compétition fratricide entre nous ; aussi, après entente entre les deux parties représentées par les professeurs Prigent et Grandjean d'un côté et Jean Rouxel de l'autre, un « Yalta scientifique » fut conclu. Ce « gentlemen's agreement » permettait aux Rennais de poursuivre leurs recherches sur les chalcogénures de Mo et W sans toucher à Nb et Ta, et aux Nantais de s'occuper exclusivement des chalcogénures de Nb et Ta en s'interdisant Mo et W. Cet arrangement n'a jamais été mis en défaut jusqu'à ce jour. Les rennais ont ainsi eu très rapidement leur heure de gloire avec la découverte des phases de Chevrel. Pour notre compte, la découverte de nombreux composés à onde de densité de charge (ODC) (ex. : $NbSe_3$, TaS_3 monoclinique...) nous a aussi été particulièrement gratifiante.

Les structures d'accueil : l'exemple du composé 2D-$NbSe_2$

$NbSe_2$ présente une structure feuilletée où l'intercalation d'espèces hôtes peut se faire dans l'espace inter-feuillets car les liaisons inter-feuillets, de type van der Waals, sont beaucoup plus faibles que celles intra-feuillet. Cet espace, appelé communément lacune de van der Waals, présente des sites vacants de symétrie tétraédrique (2 par unité $NbSe_2$) et octaédrique (1 par unité $NbSe_2$). Ne s'intercalent que des espèces donneuses d'électrons ; c'est le cas des alcalins (Li, Na...), des métaux de transition, mais aussi de molécules telles les amines.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux métaux de transition de la première rangée (T = Ti..., Ni). Comme d'autres, j'ai constaté que les limites d'intercalation étaient déterminées par des considérations stériques et électroniques. Sur l'exemple de T = Cr, le taux maximal d'intercalation, sans

modification structurale, est de x = 1/3, avec distribution ordonnée des cations Cr^{3+} sur les sites octaédriques, définissant une surstructure de type a√3-a√3 (1/3 des sites disponibles sont occupés). Pour x = 1/4, la distribution ordonnée sur 1/4 des sites d'accueil conduit à une surstructure de type 2a-2a. Par contre, pour x = 1/2, on obtient un nouveau type structural suite à un changement de coordinence autour de Nb, qui passe d'un environnement trigonal prismatique (TP) au départ (bandes a'_1, e' et e'' d'énergie croissante), à un environnement octaédrique (split t_{2g}- e_g) pour $Cr_{1/2}NbSe_2$ [2]. Ainsi, pour un transfert électronique supérieur à $1e^-$/Nb, (i.e. bande d_z^2 pleine et e' progressivement remplie), la configuration TP devient moins stable que la configuration octaédrique. C'est bien ce que l'on observe quand x = 1/2 avec Cr^{3+}. Cette chimie d'intercalation était très à la mode dans les années 70 car, outre la recherche de nouveaux matériaux pour cathode (intercalation de Li dans TiS_2 par exemple), on cherchait aussi des matériaux supraconducteurs dans la famille des composés 2D (ex $NbSe_2$: T_c = 7,2 K). Lors des synthèses de $NbSe_2$ en tube scellé de silice, à partir des éléments en quantité stœchiométrique, on remarquait à chaque fois la présence d'une petite quantité de produit, d'aspect cotonneux, à l'extrémité froide du tube. Il s'est avéré par la suite qu'il s'agissait d'un nouveau composé, $NbSe_3$.

En route vers les composés 1D : l'exemple de $NbSe_3$ et TaS_3 (monoclinique)

Une analyse chimique sommaire sur une très petite quantité de produit donnait une composition intermédiaire entre $NbSe_2$ et $NbSe_3$. Une nouvelle synthèse sur la base de ce résultat a fourni une bonne quantité de ce nouveau composé, et notamment des monocristaux en forme de longs cheveux de qualité R. X convenable. L'étude aux R. X sur un monocristal a ainsi permis la détermination structurale [3]. La *figure 1a* présente la projection de la structure sur le plan (a, c). On y observe des couches constituées par l'association de chaînes trigonales prismatiques infinies se développant suivant la direction b (*figure 1b*). Les chaînes se connectent par les liaisons latérales Nb-Se, ce qui correspond à la coordinence trigonale prismatique bicappée autour de Nb. Il s'avère que les six chaînes TP sont identiques deux à deux en raison de la centrosymétrie ; les trois types de chaînes se différencient par la longueur de la liaison Se-Se de la base triangulaire du prisme ; les chaînes notées I, II, et III correspondent respectivement aux distances Se-Se de 2,37 Å, 2,49 Å et 2,91 Å (*figure 2a*). La *figure 2b* montre la variation de la résistance électrique en fonction de la température. On note un comportement métallique sur tout le domaine de température, mais surtout deux anomalies géantes qui prennent naissance à T_1 = 145 K et T_2 = 59 K [4]. Par la suite, Monceau et coll. [5] ont montré que ces deux anomalies résultaient de la formation de deux ondes de densité de charge se développant sur la chaîne I (2,37 Å) à 145 K, et sur la chaîne II (2,49 Å) à 59 K. La chaîne III est considérée comme « isolante » puisque Nb

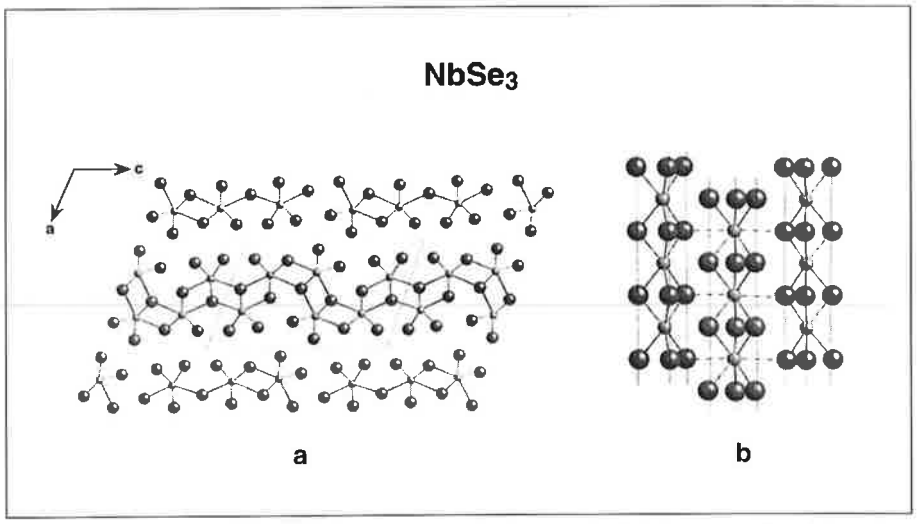

Figure 1 - a) Projection de la structure de $NbSe_3$ sur le plan (a, c). b) Développement des chaînes trigonales prismatiques bicappées le long de l'axe **b**.

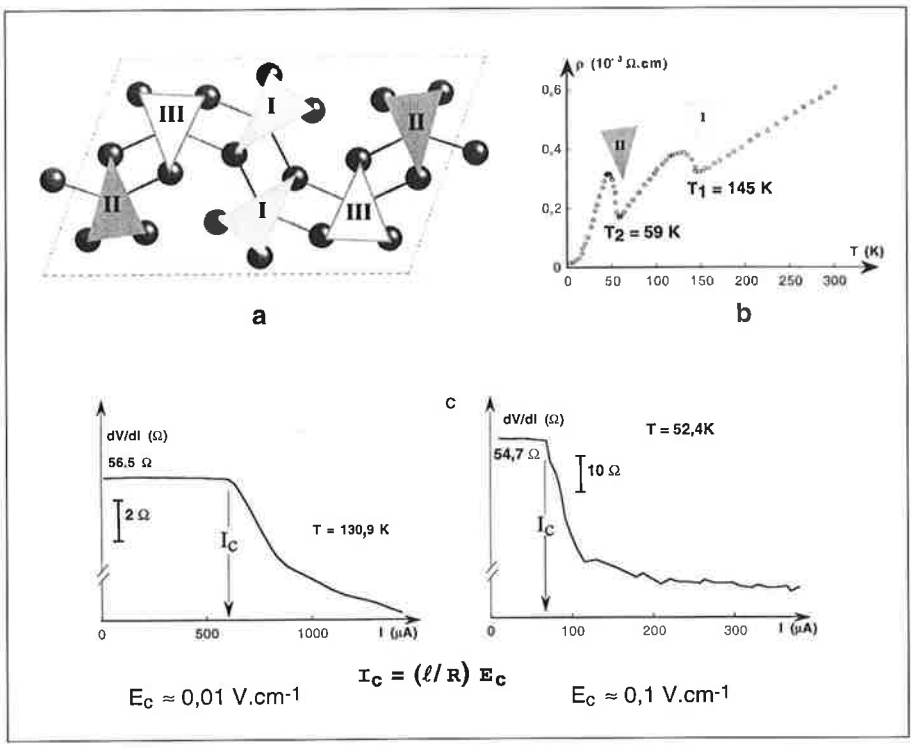

Figure 2 - a) Identification des trois différentes chaînes de $NbSe_3$. b) Variation de la résistance électrique en fonction de la température. c) Variation de la résistance différentielle en fonction du courant appliqué pour T = 130,9 K et T = 52,4 K.

serait plutôt Nb +V contrairement aux deux autres chaînes avec plutôt Nb +IV si l'on se réfère à l'équilibre Nb^{4+} Se^{2-} $(Se_2)^{2-}$, du fait de la formation d'une paire Se-Se. Mais le plus inattendu fut d'observer, et ce pour la première fois dans un matériau, un comportement non ohmique au-delà d'un champ seuil E_c, ou courant critique I_c [selon la relation $I_c = (1/R)E_c$] (*figure 2c*), à des valeurs très peu élevées (ex : E_c= 0,1 $V.cm^{-1}$). On a parlé dans ce cas d'un dépiègeage de l'ODC, celle-ci étant préalablement accrochée au réseau par les centres d'impuretés ou les défauts. Une fois décrochée, l'ODC se met en mouvement et contribue ainsi à la conductivité (« sliding mode »), sans toutefois atteindre la supraconductivité supposée de Fröhlich ; tout au plus retrouve-t-on la conductivité qui eût existé en l'absence d'ODC. Sans aller plus avant dans l'explication des phénomènes physiques qui passionnent toujours nos collègues physiciens, je dirais que nous leur avons fourni nombre de composés qui présentent ce phénomène. Il en est ainsi de TaS_3 monoclinique, qui est isotype de $NbSe_3$, mais pour lequel les liaisons Ta-S sont plus ioniques que les liaisons Nb-Se (plus covalentes). Il en résulte un caractère 1D plus marqué, et un comportement semi-conducteur à basse température [6]. Les deux transitions ODC prennent naissance à plus haute température (240 K et 160 K) avec des effets prétransitionnels plus marqués (observation de lignes diffuses sur les clichés de diffraction électronique au voisinage supérieur de la température d'apparition d'une des anomalies).

Dans le même ordre d'idées, je voudrais signaler les phases $T_{1+x}M_{3-x}X_{10}$, avec T = Fe, Cr... ; M = Nb, Ta ; X = S, Se ; x ≈ 0,33. La *figure 3* montre la projection de la structure de $Fe_{1,33}Nb_{2,66}Se_{10}$ sur le plan (a, c) [7]. On retrouve une chaîne trigonale prismatique, absolument identique à la chaîne I de $NbSe_3$, et une double chaîne octaédrique où Nb et Fe se distribuent de manière désordonnée, à raison de 2 Fe pour 1 Nb. Ce désordre atomique crée un potentiel aléatoire qui localisera, à basse température, les électrons de conduction suivant la chaîne TP ; c'est ce qui caractérise une transition de type Anderson.

Un exemple de phases typiquement 1D : la famille $(MX_4)_nI$, n = 2, 3, 10/3

L'utilisation d'halogènes (Cl, Br, I) comme agent de transport est bien connue de la communauté des solidistes. J'ai principalement utilisé l'iode, car sa mise en œuvre est relativement facile et son emploi est souvent cité. Il arrive cependant que l'élément de transport participe à la combinaison chimique et conduise, en l'espèce, à un chalco-halogénure d'élément de transition. La preuve m'en fut donnée lors d'un essai de transport de $NbSe_3$ par I_2. Des monocristaux en forme de baguette à section carrée ont été obtenus. La présence d'iode ne fut pas subodorée tout de suite. L'étude structurale et surtout l'étude calorimétrique (DSC) m'ont éclairé quant à cette présence. Le bris de l'ampoule scellée ayant servi à l'étude DSC (chauffage jusqu'à 800 °C) sur du papier a provoqué sa brûlure, avec une coloration brun-violet caractéristique de l'iode. Tous les problèmes structuraux se rapportant aux distances, environnement (coordinence)... étaient ainsi réglés. La structure, quoique très complexe, était donc parfaitement résolue [8]. La *figure 4* montre la projection de la structure sur le plan (a, a) d'un composé de cette famille, $(TaSe_4)_2I$, de symétrie quadratique [9]. On observe des entités $(TaSe_4)$, telles des roues de bicyclette, qui délimitent des canaux parallèles à l'axe ***c*** dans lesquels viennent se loger les atomes d'iode. Chaque atome d'iode connecte quatre entités $(TaSe_4)$ selon un axe d'ordre 4. La *figure 5* montre le développement suivant la direction ***c*** des chaînes 1D $(TaSe_4)$, où le tantale exerce la coordinence antiprismatique à base rectangle. Le plan rectangle correspond à 2 paires $(Se_2)^{2-}$. L'iode joue le rôle d'attracteur d'électrons, ce qui diminue la charge moyenne de la paire Se-Se dans son voisinage immédiat, et donc corrélativement diminue le degré

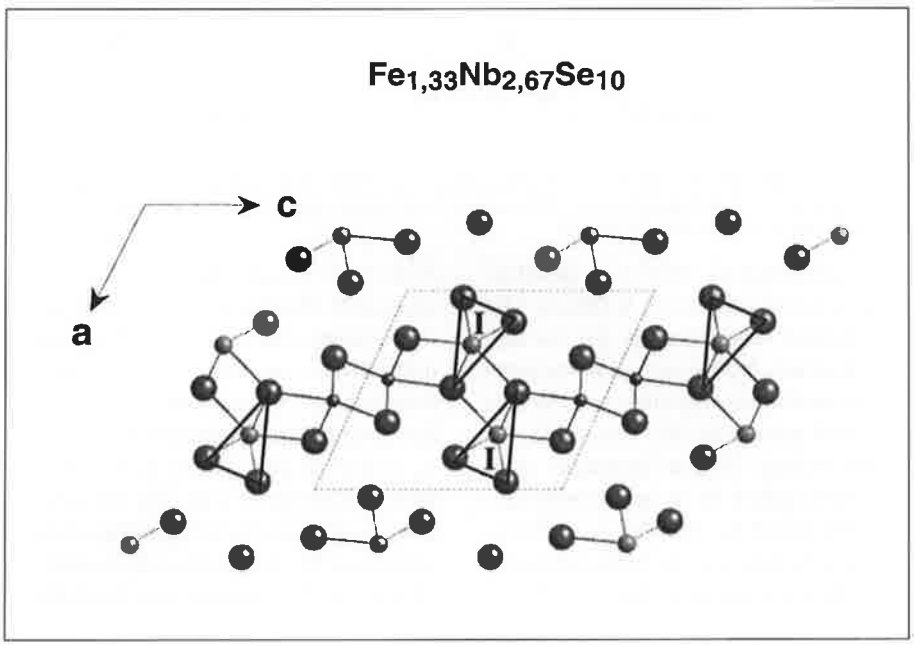

Figure 3 *- Projection de la structure de $Fe_{1,33}Nb_{2,67}Se_{10}$ sur le plan (a, c) : mise en évidence de la chaîne $[NbSe_3]$ (de type I).*

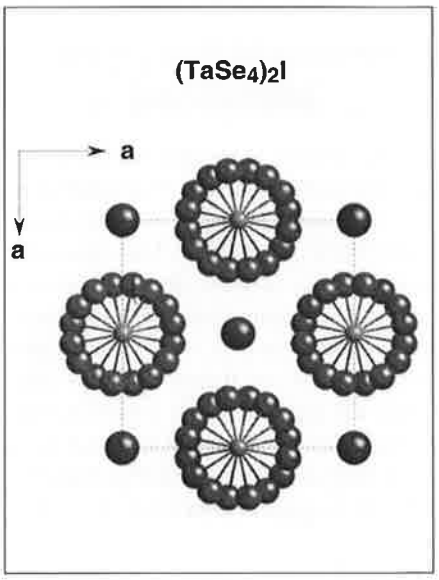

Figure 4 *- Projection de la structure de $(TaSe_4)_2I$ sur le plan (a, a).*

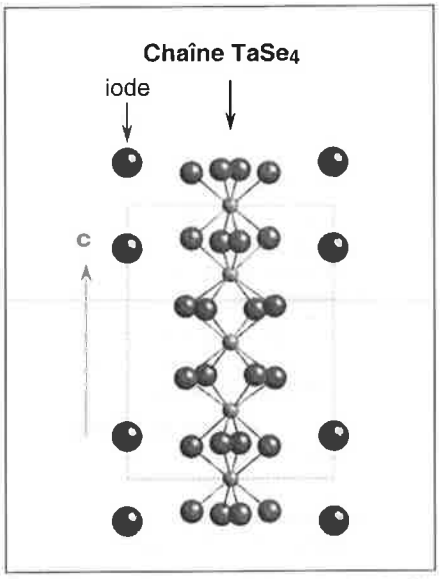

Figure 5 - Développement de la chaîne [$TaSe_4$] le long de l'axe **c**.

d'oxydation formel associé à l'atome de tantale en vis-à-vis. C'est ce principe qui fait que l'on observe une charge formelle variable sur la colonne métallique conduisant de ce fait à des phénomènes de type ODC.

L'utilisation du brome à la place de l'iode nous a permis de découvrir de très nombreuses phases nouvelles, dont l'une d'entre elles affiche un caractère 1D très marqué, avec en plus une structuration composite commensurable. Il s'agit du composé $Nb_3Se_{10}Br_2$ [10], dont la *figure 6* représente la projection de la structure le long de l'axe des chaînes. Le côté composite commensurable tient au fait que les deux entités chimiques distinctes de ce matériau, '($NbSe_4$)' et '(~$NbSe_3Br$)', ont la même

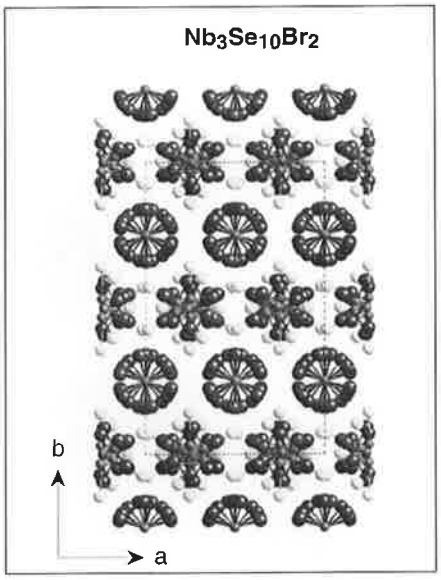

Figure 6 - Projection de la structure de $Nb_3Se_{10}Br_2$ sur le plan (a, b).

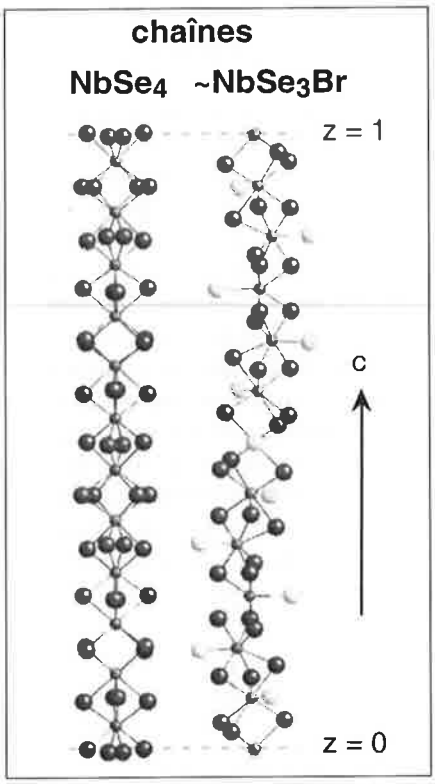

Figure 7 - Développement des deux types de chaînes, [$NbSe_4$] et [~$NbSe_3Br$], selon l'axe **c**.

périodicité (c = 38,24 Å). Le développement de ces chaînes suivant l'axe c est illustré sur la *figure 7* ; on remarquera que la distance moyenne Nb-Nb diffère d'une chaîne à l'autre, soit 3,17 Å et 3,31 Å, respectivement. La distance moyenne la plus élevée s'explique par un développement en spirale le long de ***c***. L'étude de la variation de la résistance électrique en fonction de la température indique un comportement semi-conducteur (E_a = 0,34 eV), tout comme pour $(NbSe_4)_3I$ (E_a = 0,38 eV). On peut penser que la fourchette des distances intrachaînes Nb-Nb (de 3,10 Å à 3,36 Å), comparable à celle observée pour $(NbSe_4)_3I$ (Nb-Nb de 3,06 Å à 3,25 Å), est trop large pour autoriser une délocalisation électronique le long de l'axe, et donc un comportement métallique jusqu'à très basse température.

Retour vers les structures 2D : l'exemple des composés composites bidimensionnels incommensurables

L'exemple précédent du composé composite 1D nous permet un très bon enchaînement pour parler à présent de la famille des chalcogénures composites 2D incommensurables (appelés aussi « misfits »). La structure de ces composés peut se décrire sur la base d'un empilement régulier de deux types de feuillets correspondant à des entités chimiques distinctes ; différentes séquences d'empilement ont été mises à jour (*figure 8*). Le caractère incommensurable tient au fait que les périodicités de deux composantes (MX et TX_2), suivant une direction du plan (axe a), ne sont pas dans un rapport rationnel. La nature composite, les diverses séquences ainsi que la notion

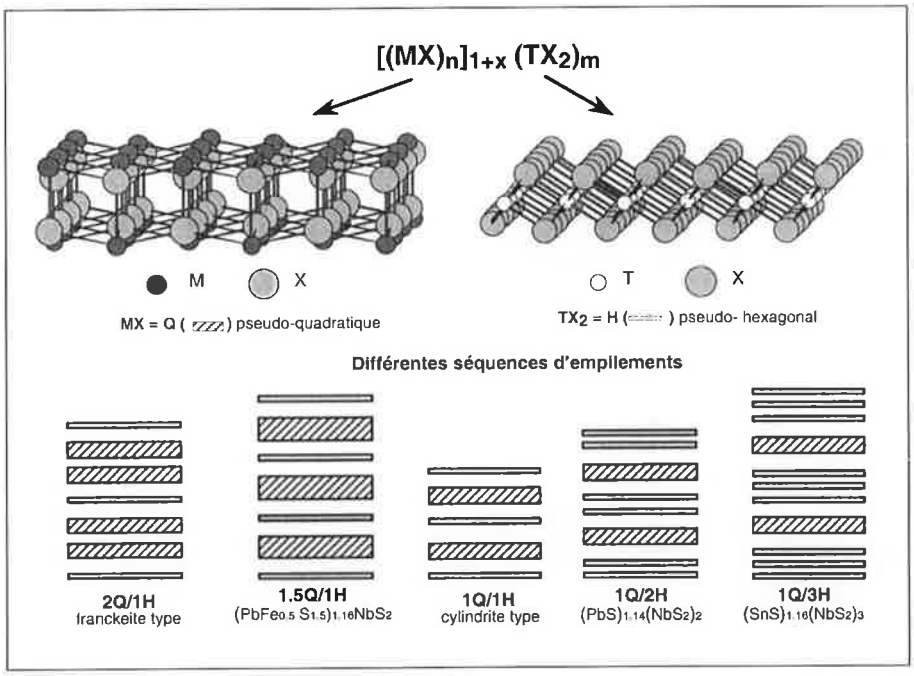

Figure 8 - Détail de la structure des parties [MX] et [TX_2] des phases misfits, et représentation schématique des différentes séquences d'empilement mises à jour.

d'incommensurabilité sont bien traduites par l'expression générale de la formulation chimique ci-après : $[(MX)_n)_{1+x}(TX_2)_m$, avec M = terres rares, Sn, Pb, Bi ou Sb ; T = Ti, V, Cr, Nb, Ta ; X = S, Se ; $1{,}08 < 1+x < 1{,}28$; n = 1, 1,5, 2 et m = 1, 2, 3 (pour un article de revue voir [11]).

Dans tous ces misfits 2D, le feuillet MX joue un rôle de donneur d'électrons, le feuillet TX_2 jouant celui d'accepteur. Très succinctement, (et de manière approximative), le comportement de type métallique est attribuable à l'entité TX_2 (pour T = Ti, Nb, Ta), et les propriétés magnétiques à la partie MX (quand M = terre rare, sauf La) ou TX_2 (pour T = Cr). Nous pressentons toute la richesse de ce jeu de Meccano par les multiples combinaisons possibles entre les propriétés électriques et/ou magnétiques, selon la nature des éléments M et T.

Conclusions

Ces études de structures de basse dimensionnalité ont largement contribué à jeter un éclairage nouveau quant à l'importance des caractéristiques cristallochimiques sur la détermination des propriétés électroniques les plus exotiques, telle l'ODC. A chaque étape, l'étude d'un type de structure a constitué une ouverture vers de nouvelles synthèses. Sur ce point, la force de proposition de Jean Rouxel et sa passion pour ces sujets fondamentaux ont été déterminants pour impulser cette recherche et répondre aux attentes des physiciens, avides de composés types pour l'étude de telle ou telle propriété fondamentale du solide. Jean Rouxel nous a constamment nourris de ses conseils, mais surtout, il a assuré la valorisation de nos recherches par ses nombreuses conférences et contacts avec la communauté internationale.

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes collègues qui ont contribué au développement de ces recherches.

Références

[1] Bars O., Grandjean D., Meerschaut A., Spiesser M., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **1970**, *93*, p. 498.

[2] Meerschaut A., Spiesser M., Rouxel J., Gorochov O., *J. Sol. State Chem.*, **1980**, *31*, p. 31.

[3] Meerschaut A., Rouxel J., *J. Less Common Metals*, **1975**, *39*, p. 197.

[4] Chaussy J., Haen P., Lasjaunias J.C., Monceau P., Waysand G., Waintal A., Meerschaut A., Molinié P., Rouxel J., *Sol. State Comm.*, **1976**, *20*, p. 759.

[5] Monceau P., Ong N.P., Portis A.M., Meerschaut A., Rouxel J., *Phys. Rev. Lett.*, **1976**, *37(10)*, p. 602.

[6] Roucau C., Ayroles R., Monceau P., Guemas L., Meerschaut A., Rouxel J., *Phys. Stat. Sol*, **1980**, (a)*62*, p. 483.

[7] Meerschaut A., Gressier P., Guemas L., Rouxel J., *Mat. Res. Bull.*, **1981**, *16*, p. 1035.

[8] Meerschaut A., Palvadeau P., Rouxel J., *J. Sol. State Chem.*, **1977**, *20*, p. 21.

[9] Gressier P., Guémas L., Meerschaut A., *Acta Cryst.*, **1982**, *B38*, p. 2877.

[10] Meerschaut A., Grenouilleau P., Guémas L., Rouxel J., *J. Sol. State Chem.*, **1987**, *70*, p. 36.

[11] Wiegers G.A., Meerschaut A., *Materials Science Forum*, Trans.Tech. Pub., ed A. Meerschaut, **1992**, *100-101*, p. 101.