



**HAL**  
open science

## Relations de phases et cristallogénèse de phases de Chevrel séliniées TRMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (TR = Terre rare) : premiers résultats sur monocristal

F. Maho, F. Le Berre, O. Penã, R. Horyń, A. Wojakowski

### ► To cite this version:

F. Maho, F. Le Berre, O. Penã, R. Horyń, A. Wojakowski. Relations de phases et cristallogénèse de phases de Chevrel séliniées TRMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (TR = Terre rare) : premiers résultats sur monocristal. Journal de Physique III, 1995, 5 (1), pp.1-9. 10.1051/jp3:1995106 . jpa-00249290

**HAL Id: jpa-00249290**

**<https://hal.science/jpa-00249290>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

61.50M — 74.60M — 74.70F

## Relations de phases et cristallogenèse de phases de Chevrel sélénées $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ (TR = Terre rare) : premiers résultats sur monocristal

F. Maho <sup>(1)</sup>, F. Le Berre <sup>(1)</sup>, O. Peña <sup>(1)</sup>, R. Horyn <sup>(2)</sup> et A. Wojakowski <sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Chimie du Solide et Inorganique Moléculaire, URA CNRS 1495, Université de Rennes I, 35402 Rennes Cedex, France

<sup>(2)</sup> Institute for Low Temperature and Structure Research, Polish Academy of Sciences, Wroclaw, Pologne

*(Reçu le 3 février 1994, révisé le 18 juillet 1994, accepté le 4 octobre 1994)*

**Résumé.** — La cristallogenèse de phases de Chevrel sélénées à base de terres rares ( $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ ) a été réalisée avec succès pour TR = Gd, Dy, Ho, Er et Yb. La technique consiste en la fusion (non congruente) des compositions riches en terres rares et en sélénium, dans des nacelles hermétiques, à 1 650-1 750 °C. Une étude des relations de phases à 1 200 °C et son extension à 1 700 °C ont dû être préalablement effectuées. Les mesures préliminaires de propriétés magnétiques et supraconductrices de ces cristaux ont été effectuées.

**Abstract.** — An approach to grow single crystals of chosen RE-Mo-Se Chevrel phase materials from a liquid phase was done. To reduce the effects of compositional shifts due to incongruent melting (at 1 650-1 750 °C), off-stoichiometric selenium-rich compositions were used. Prior to this, a detailed study of phase relations at 1 200 °C was done and extended to 1 700 °C. First preliminary magnetic and superconducting measurements were done on crystals containing RE = Gd, Dy, Ho, Er and Yb.

### 1. Introduction

Les phénomènes de coexistence et de compétition entre un ordre magnétique et l'état supraconducteur continuent à être l'un des points clés dans la physique des basses températures. De nombreuses tentatives pour introduire des atomes magnétiques dans des alliages supraconducteurs se sont soldées par la cassure des paires de Cooper et la disparition de la supraconductivité. Finalement, dans les années 75-80\*, les phases de Chevrel  $\text{TRMo}_6\text{X}_8$  et les borures de rhodium  $\text{TRRh}_4\text{B}_4$  (TR = lanthanide, \*X = S, Se) [1, 2] ont permis la découverte des phénomènes magnétiques coopératifs à l'intérieur même de l'état supraconducteur. En effet, dans ces composés ternaires, un atome magnétique a pu être inséré dans un sous-réseau relativement découplé du sous-réseau supraconducteur.

L'extrême sensibilité de ces phénomènes aux conditions d'homogénéité, de stœchiométrie et aux imperfections cristallines implique que leur coexistence, à l'intérieur d'un même

spécimen, ne puisse être confirmée que par des mesures sur des matériaux d'une très bonne qualité, voire des monocristaux. Dans ce contexte, l'apport des monocristaux de phases de Chevrel sulfurées  $\text{TRMo}_6\text{S}_8$  a permis de lever un certain nombre de doutes ainsi que la découverte d'importants phénomènes liés, en particulier, à l'anisotropie magnétique et aux domaines supraconducteurs [3].

Comparativement aux phases sulfurées, une difficulté supplémentaire apparaît dans les systèmes sélénés due à la présence de phases secondaires, isotypes de la phase ternaire recherchée. Comme conséquence, la préparation d'un échantillon monophasé devient très délicate et la plupart des résultats connus jusqu'à ce jour dans la famille  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$  (résultats sur poudres) sont sujets à caution. De plus, l'élaboration de ces matériaux est extrêmement délicate à cause des températures de fusion très élevées, de la forte agressivité des vapeurs de chalcogènes, et de la sensible tendance à l'oxydation des éléments terres rares.

Nos objectifs à atteindre, dans une première étape, ont été de définir les relations de phases existant dans le système TR-Mo-Se à 1 200 °C, afin de délimiter les régions les plus appropriées pour une bonne cristallisation. Les relations de phase sont ensuite extrapolées à la région 1 700-1 800 °C, gamme de travail pour la croissance de cristaux. Dans un deuxième temps, la faisabilité de la cristallogénèse sera démontrée en choisissant des conditions appropriées pour sa réalisation. Dans une phase finale, l'étude des propriétés physiques sera réalisée sur des cristaux dont la qualité et la taille auront été optimisées. Dans ce travail, nous aborderons les étapes 1 et 2, et nous les appliquerons à un certain nombre de systèmes  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$  avec TR = Gd, Dy, Ho, Er et Yb. Les premiers résultats des mesures physiques sur ces cristaux seront également présentés.

## 2. Méthodes expérimentales

La synthèse des composés de départ a été réalisée à partir de molybdène en poudre (3N5) préalablement traité sous hydrogène à 1 000 °C, de sélénium en billes (4N5) et de morceaux de terres rares (3N). Un certain nombre de précurseurs ont été aussi préparés sous conditions habituelles [3, 4] à partir de ces éléments, à savoir : les séléniures de molybdène ( $\text{MoSe}_2$  et  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ ) ou différents séléniures de terres rares, de formule générale  $\text{TR}_x\text{Se}_y$  (habituellement  $x = 2$  ;  $y = 3$ ).

Les compositions binaires et ternaires nécessaires pour la définition des relations de phases ont été préparées sous forme de pastilles compactées (diamètre = 3,5 mm,  $h \sim 4$  mm), placées dans des creusets réfractaires en alumine scellés sous vide secondaire ( $10^{-5}$  atm) dans des tubes en silice préalablement dégazés, la température de réaction étant maintenue à 1 200 °C pendant plusieurs jours.

La cristallogénèse a été réalisée dans des nacelles en molybdène dégazées dans un four haute fréquence sous vide secondaire ( $10^{-6}$  atm) et scellées dans un four à arc comportant une électrode tournante. L'utilisation (ou non) de nacelles inertes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a été déterminée par les conditions de cristallisation, comme il en sera discuté plus loin. Les températures de réaction et les profils de température ont été régulés par pyrométrie optique dans un four à résistor de graphite.

## 3. Résultats et discussion

3.1. RELATIONS DE PHASES À 1 200 °C. — Trois problèmes principaux ont été abordés au cours de ce travail concernant le diagramme de phase à 1 200 °C : (a) le composé  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  et l'existence d'un possible domaine d'homogénéité ; (b) la ligne  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ - $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$  ; (c) l'existence du triangle  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ - $\text{TR}_2\text{Se}_3$ - $\text{TRSe}$ , que favoriserait la croissance cristalline de la phase ternaire (Fig. 1).

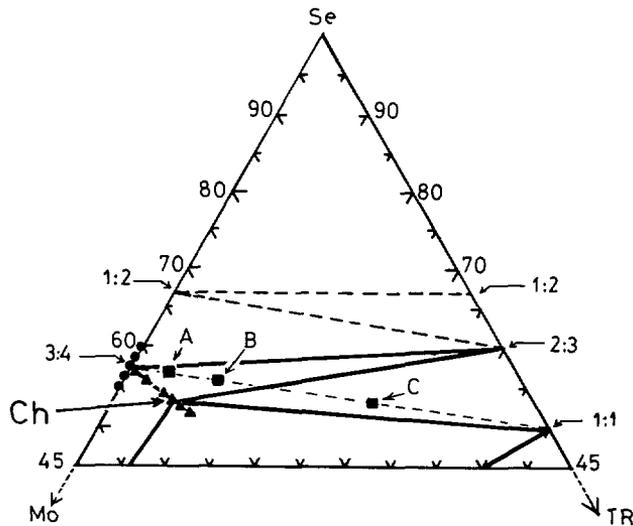


Fig. 1. — Relations de phases à 1 200 °C. Les compositions étudiées dans ce travail sont indiquées par : cercles ( $\text{Mo}_3\text{Se}_{4\pm 1}$ ), triangles ( $\text{Yb}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ) et carrés ( $\text{DyMo}_3\text{Se}_1$ ).

[Phase relations at 1 200 °C. Chemical compositions studied in this work are given by : circles ( $\text{Mo}_3\text{Se}_{4\pm 1}$ ), triangles ( $\text{Yb}_1\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ) and squares ( $\text{DyMo}_3\text{Se}_1$ .)]

**3.1.1. Composé  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ .** — Des études anciennes montraient l'existence d'une zone d'homogénéité  $\text{MoSe}_{1,27}\text{-MoSe}_{1,45}$  à la température de 1 250 °C [5]. Nous avons exploré la région  $3,6 \leq x \leq 4,4$  ( $\text{Mo}_3\text{Se}_x$ ) et nous avons montré, sans ambiguïté, l'existence d'un composé bien défini avec des paramètres de maille  $a_H = 9,555(1)$  Å,  $c_H = 11,166(1)$  Å pour la maille hexagonale,  $a_R = 6,654(1)$  Å,  $\alpha_R = 91,763(2)^\circ$  pour la maille rhomboédrique, et une  $T_c$  de 6,42 K ( $\Delta T \leq 0,01$  K) obtenue sur pastille frittée. Ces paramètres sont en excellent accord avec la référence [6].

**3.1.2. Ligne  $\text{Mo}_3\text{Se}_4\text{-TRMo}_6\text{Se}_8$ .** — La connaissance de cette ligne de compatibilité est primordiale pour pouvoir expliquer les différentes valeurs de température critique rapportées dans la littérature pour les composés  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ . Nous avons exploré les concentrations  $x$  allant de 0 jusqu'à 1,5 pour la composition  $\text{TR}_x\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Pour les concentrations comprises entre  $x \sim 0,1$  et  $x \sim 0,75$ , les échantillons sont biphasés et les diagrammes de diffraction X montrent la superposition des raies caractéristiques du composé  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  et de la phase ternaire. Les paramètres de maille des deux phases présentes dans l'échantillon ont été déterminés. Ceux de la phase binaire restent constants dans la région  $0 \leq x \leq 0,5$  et absolument identiques à ceux du composé  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  discuté ci-dessus, tandis que les paramètres de la phase ternaire ne commencent à varier qu'à partir de  $x \sim 0,75$  (Fig. 2). Au-delà de  $x \sim 1,1$ , les raies caractéristiques d'un composé binaire TR-Se se superposent à celles de la phase ternaire, indiquant que la limite de solubilité du cation est atteinte à partir de  $x = 1,0$ , approximativement.

Les températures critiques (Fig. 3) confirment qu'en dessous de  $x \sim 0,5$ , la  $T_c$  observée est celle de la phase binaire ( $T_c = 6,42$  K), aucune autre anomalie n'étant détectée dans la courbe de susceptibilité alternative. A partir de  $x \sim 0,5$ , la température critique varie lentement jusqu'à  $x = 1,0$ , ce qui suggère un domaine d'homogénéité pour la phase de Chevrel s'étendant de  $x \sim 0,5$  jusqu'à la composition stœchiométrique. La variation rapide de la  $T_c$  pour des valeurs

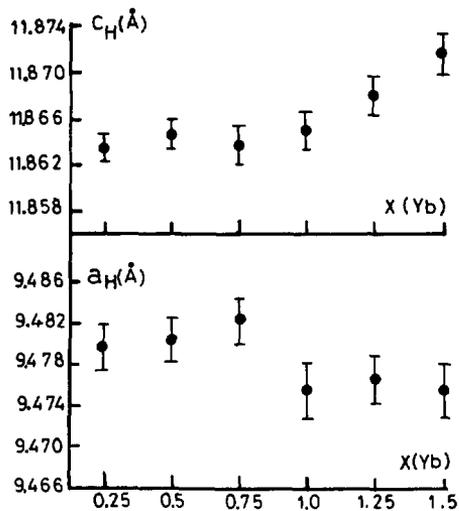


Fig. 2.

Fig. 2. — Evolution des paramètres hexagonaux  $a_H$  et  $c_H$  de la phase ternaire dans  $Yb_xMo_6Se_8$ .

[Variation of lattice parameters ( $a_H$  and  $c_H$ ) of the hexagonal lattice for the ternary phase  $Yb_xMo_6Se_8$ .]

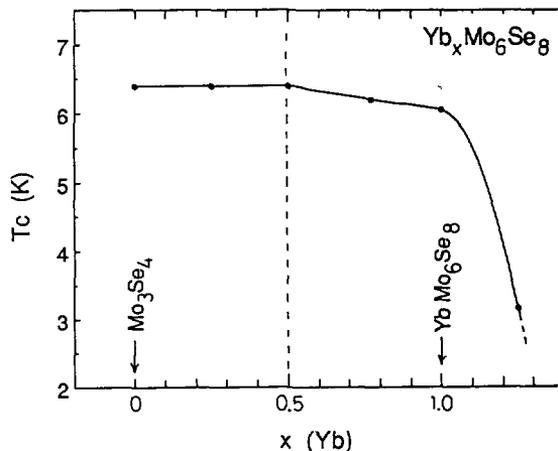


Fig. 3.

Fig. 3. — Températures critiques de la série  $Yb_xMo_6Se_8$ .

[Superconducting critical temperatures for the  $Yb_xMo_6Se_8$  series.]

supérieures à  $x = 1,0$  semble unique pour le cation ytterbium et elle sera étudiée en détail sur monocristal (Réf. [7] ; voir également la Fig. 7). Il faut remarquer que les Figures 2 et 3 se réfèrent à l'exemple TR = Yb, et peuvent varier d'une terre rare à une autre. Cependant, l'existence d'un domaine d'homogénéité étroite semble être une caractéristique universelle, au moins pour les lanthanides étudiés dans cette partie du travail (Yb, Dy, Ho).

**3.1.3. Triangle  $TRMo_6Se_8$ - $TR_2Se_3$ - $TRSe$ .** — L'existence de ce triangle se trouve confirmée par les études cristallographiques et de température critique réalisées sur les compositions suivantes : (A)  $DyMo_{8,62}Se_{12,51}$ , (B)  $DyMo_{3,02}Se_{5,02}$  et (C)  $DyMo_{0,591}Se_{1,8}$ , placées sur la ligne  $Mo_3Se_4$ - $DySe$  (ici, nous avons choisi TR = Dy). Les diagrammes X correspondants révèlent la présence des composés  $Mo_3Se_4$ ,  $DyMo_6Se_8$  et  $Dy_2Se_3$  pour les compositions (A) et (B), et de  $DyMo_6Se_8$ ,  $Dy_2Se_3$  et  $DySe$  pour la composition (C), avec des intensités relatives en accord avec les proportions des phases attendues. L'étude de la transition supraconductrice (Fig. 4) montre une évolution de la température critique entre 6,4 et 5 K selon que la composition nominale de l'échantillon multiphasé est proche de la phase binaire  $Mo_3Se_4$  ou de la phase de Chevrel. Les amplitudes des transitions supraconductrices ainsi que l'augmentation du terme paramagnétique de la susceptibilité alternative sont en accord complet avec la quantité de phase supraconductrice et avec la concentration en dysprosium.

Il faut à ce stade remarquer l'absence de marches d'escalier dans la transition supraconductrice qui devraient provenir — comme il est suggéré par les diagrammes de diffraction X — de la présence de deux phases supraconductrices ( $Mo_3Se_4$  et  $TRMo_6Se_8$ ). Les transitions restent très étroites (inférieures à 0,01 K dans certains cas), bien définies et d'amplitude totale. Ce point sera discuté en détail et plusieurs interprétations seront données à la fin de ce travail, puisqu'il semble aussi s'appliquer aux monocristaux étudiés.

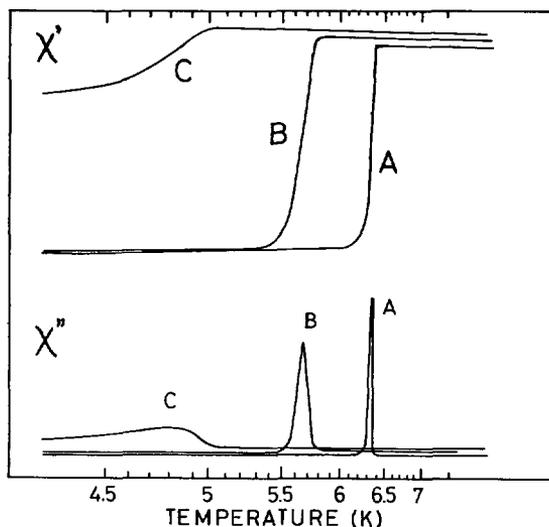


Fig. 4. — Transitions supraconductrices de la série  $\text{DyMo}_x\text{Se}_y$ . Pour les compositions (A), (B) et (C), voir texte.

[Superconducting transitions for the  $\text{DyMo}_x\text{Se}_y$  series. For the chemical compositions (A), (B) and (C), see text.]

3.2. CRISTALLOGÉNÈSE.— Les pressions de vapeur très élevées du chalcogène résultant de la décomposition au-dessus de  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  des phases en étude, imposent l'utilisation de creusets hermétiques en molybdène, scellés sous pression faible d'argon. Cependant, la grande réactivité du sélénium, en particulier avec le creuset métallique, conduit à une modification importante de la composition de la charge de départ. De même, le contact du liquide fondu avec les parois du creuset conduit à un enrichissement de la quantité en molybdène. D'autres options ont été essayées et en particulier l'utilisation de nacelles réfractaires en alumine, mais elles se sont avérées moins satisfaisantes (une partie de la charge, e.g. le séléniure binaire de terre rare, se trouvait dissout dans les parois de la nacelle et modifiait également la composition du liquide) [8]. Pour tenir compte de ces écarts à la concentration, une composition excédentaire en sélénium et en terre rare a été utilisée, et le profil en température déterminé expérimentalement de manière à finir le processus de cristallisation dans des triangles de compatibilité favorables à l'identification et à la récupération des cristaux. La composition et le profil de température (légèrement différent pour chaque terre rare) les plus appropriés sont les suivants :

$\text{TR}_{0,16}\text{Mo}_{0,20}\text{Se}_{0,64}$  ;  $T_{\text{amb}} + 500\text{ }^\circ\text{C/h} + T_{\text{max}} (1\text{ h}) + (-25\text{ }^\circ\text{C/h}) + 1\,600\text{ }^\circ\text{C} + (-250\text{ }^\circ\text{C/h}) +$   
 $+ 1\,100\text{ }^\circ\text{C} + (-500\text{ }^\circ\text{C/h}) + T_{\text{amb}}$  ; avec  $1\,700\text{ }^\circ\text{C} \leq T_{\text{max}} \leq 1\,750\text{ }^\circ\text{C}$

suivant le lanthanide.

3.3. NON MISCIBILITÉ DE  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  ET  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ . — Les résultats reportés ci-dessus (Sect. 3.1) concernant l'absence d'une solution solide  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$ - $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$  à  $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$  sont confirmés à des températures plus élevées, y compris pour les produits résultant de la phase liquide formée à  $1\,700\text{ }^\circ\text{C}$ .

D'après des études préliminaires faites par diffraction X sur monocristal, dont les détails seront publiés séparément, la co-cristallisation de ces deux phases se fait préférentiellement sous la forme de couches alternées de  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  et  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ , dont les épaisseurs traduisent les concentrations relatives dans un cristal donné. Cette alternance de deux sous-réseaux est visible à l'échelle de quelques microns, comme le montre la Figure 5. Des études en microscopie à haute résolution sont prévues également à cet effet.

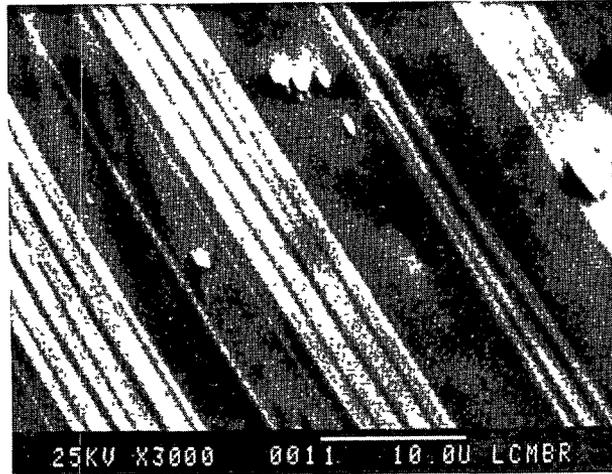


Fig. 5. — Intercroissance des phases binaires et ternaires dans un cristal de  $\text{DyMo}_6\text{Se}_8$ .  
[Co-crystallization of binary and ternary phases in a  $\text{DyMo}_6\text{Se}_8$  crystal.]

3.4. MESURES MAGNÉTIQUES SUR MONOCRISTAL. — Les conséquences macroscopiques de cette non-miscibilité se manifestent par un déficit global de la concentration en cation lanthanide par unité de volume, c'est-à-dire par rapport à la formule idéale  $\text{TR}_{1,0}\text{Mo}_6\text{Se}_8$ . Les moments magnétiques déterminés à haute température, loin des effets dus au champ cristallin, indiquent une concentration inférieure à 60-70% en terre rare (Tab. I), malgré le fait que les produits finaux résultant de la cristallisation doivent se situer dans des régions riches en TR, en particulier à l'intérieur des triangles  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ - $\text{TR}_2\text{Se}_3$ - $\text{TRSe}$  ou  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ - $\text{TRSe}$ - $\text{Mo}$ . La succession de couches binaires et ternaires peut rendre compte de ce déficit, mais, en même temps, devrait impliquer la superposition des propriétés supraconductrices des deux phases.

Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'absence d'une double transition dans les mesures inductives :

(1) existence d'une solution solide ( $\text{TR}_\lambda\text{Mo}_6\text{Se}_8$ ), avec  $\lambda$  à partir de 0 : cette hypothèse semble improbable au vu des résultats reportés ci-dessus ;

(2) un écrantage total de la phase « base température » par celle présentant la plus haute température critique : la morphologie des cristaux (Fig. 5) montre une répartition homogène de cette intercroissance sur toute la surface et le volume du cristal, une couche externe monophasée étant alors improbable ; de plus, l'évolution monotone de  $T_c$  (Fig. 3) au-dessus de  $\lambda = 0,5$  suggère que la couche externe « haute  $T_c$  » disparaîtrait au fur et à mesure de l'enrichissement en terre rare, et que la limite  $\lambda = 1,0$  devrait être atteinte ;

(3) des effets de proximité entre deux couches supraconductrices, phénomène analogue à celui observé dans des super-réseaux de multicouches de matériaux HTc [9, 10] : cette

Tableau I. — *Propriétés magnétiques et supraconductrices de cristaux de TRMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (C : Curie ; CW : Curie-Weiss ; CFE : effets de champ cristallin ; A : anisotropie ; TIP : paramagnétisme indépendant de la température).*

[Magnetic and superconducting properties of REMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> crystals (C : Curie ; CW : Curie-Weiss ; CFE : crystal field effects ; A : anisotropy ; TIP : temperature independent paramagnetism).]

TR	$\mu_{\text{eff}}$ ( $\mu_B$ )	x	$\theta$ (K)	propriétés magnétiques	T <sub>c</sub> (K)
Gd	6.55	0.67	-0	C	5.98
Dy	7.92	0.52	-1.8	CW	6.15
Er	5.33	0.3	-18	CFE	6.35
	6.64	0.46	-20	CFE	5.7
Ho	7.36	0.47	-14	A + CFE	6.35
	7.62	0.51	-42	A + CFE	6.3
Yb	0.2	-	-1	TIP	5.5
	0.3	-	-5	TIP	~3

hypothèse est plausible à condition que les épaisseurs des couches restent de l'ordre de la longueur de cohérence dans ces matériaux (faible dans les échantillons polycristallins, mais relativement élevée dans les monocristaux :  $\xi_0 \sim 1\,400 \text{ \AA}$  [11]) ;

(4) couches continues des phases supraconductrices de telle sorte que le couplage entre motifs Mo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> soit uniforme ; le passage d'une phase à l'autre se ferait par les dislocations ou par des intercalations semblables aux phénomènes observés dans des structures bidimensionnelles de supraconducteurs au bismuth [12].

Ces deux dernières hypothèses semblent être les plus probables, mais des observations en microscopie à haute résolution sont nécessaires pour les partager. Une optimisation des conditions de croissance, en particulier grâce à l'utilisation du triangle de compatibilité TRMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>-TR<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-TRSe (Fig. 1), devrait diminuer les effets néfastes de cette intercroissance.

Malgré le déficit en terre rare observé dans tous les monocristaux mesurés quel que soit le lanthanide, une bonne détermination préliminaire des propriétés physiques a pu être faite par des mesures magnétiques. Nous avons observé, en particulier, des comportements de type Curie ou Curie-Weiss dans les composés GdMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> et DyMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub>, et des effets de champ cristallin en dessous de 20 K dans ErMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> (Fig. 6). Le composé HoMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> présente une anisotropie très marquée, semblable à celle observée dans le sulfure HoMo<sub>6</sub>S<sub>8</sub> [13]. L'ytterbium est un cas particulier parmi les lanthanides puisque le cation est à l'état divalent et non magnétique (Fig. 7) : la température critique varie dans une gamme beaucoup plus étendue (de 6 K à 3 K dans les cristaux), contrairement à la faible variation observée pour les autres terres rares (de 6,4 K, c'est-à-dire la T<sub>c</sub> du binaire Mo<sub>3</sub>Se<sub>4</sub>, jusqu'à 5,5-5,6 K pour les cristaux riches en terre rare ; Voir Tab.). Une étude complète de la dépendance de la T<sub>c</sub> avec la concentration en terre rare est en cours.

#### 4. Conclusion

Le principal résultat de ce travail concerne la croissance cristalline des phases de Chevrel TRMo<sub>6</sub>Se<sub>8</sub> contenant des terres rares et du sélénium. Préalablement, une étude détaillée du diagramme de phase, ainsi que la détermination de certaines lignes de compatibilité ont du être

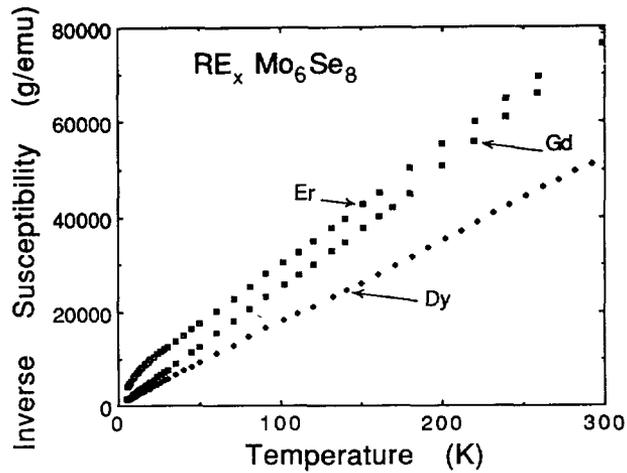


Fig. 6. — Susceptibilité magnétique mesurée sur un ensemble de monocristaux de  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ .  
[Magnetic susceptibility measured on an ensemble of single crystals of  $\text{REMo}_6\text{Se}_8$  phases.]

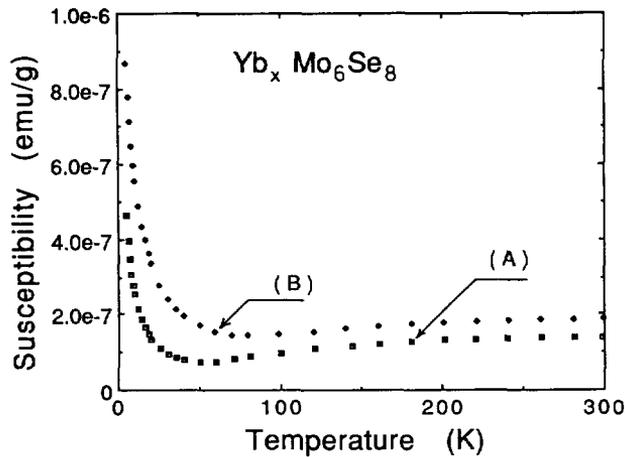


Fig. 7. — Susceptibilité magnétique de cristaux de  $\text{YbMo}_6\text{Se}_8$  (A :  $T_c \sim 5,5 \text{ K}$  ; B :  $T_c \sim 3 \text{ K}$ ).  
[Magnetic susceptibility of  $\text{YbMo}_6\text{Se}_8$  crystals (A :  $T_c \sim 55 \text{ K}$  ; B :  $T_c \sim 3 \text{ K}$ ).]

réalisées à  $1200^\circ\text{C}$  et extrapolées à  $1700^\circ\text{C}$ . Ainsi, nous avons démontré l'inexistence d'une zone d'homogénéité pour  $\text{Mo}_3\text{Se}_{4\pm 1}$ , la non-miscibilité de la phase binaire  $\text{Mo}_3\text{Se}_4$  et de la phase de Chevrel ternaire  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ , et l'existence d'une nappe de cristallisation à l'intérieur du triangle  $\text{TRMo}_6\text{Se}_8$ - $\text{TR}_2\text{Se}_3$ - $\text{TRSe}$ , dans lequel une cristallogénèse relativement favorable peut être envisagée.

La co-cristallisation des phases binaires et ternaires a constitué cependant un des obstacles majeurs dans cette étude, avec des conséquences sur les propriétés de la phase ternaire. Cette intercroissance constitue en elle-même un phénomène intéressant, et plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer l'absence d'une double transition supraconductrice.

**Bibliographie**

- [1] Chevrel R., Sergent M. et Prigent J., *J. Solid State Chem* **3** (1971) 515.
- [2] Matthias B. T., Corenzwit E., Vandenberg J. M. et Barz H., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **74** (1977) 1334.
- [3] Peña O. et Sergent M., Rare-earth based Chevrel phase  $REMo_6X_8$  : crystal growth, physical and superconducting properties, *Prog. Solid State Chem.* **19** (1989) 165-281.
- [4] Chevrel R. et Sergent M., Chemistry and structure of ternary molybdenum chalcogenides, in Topics in Current Physics **32** chap. 2 (Springer-Verlag, 1982) pp. 25-86.
- [5] Spiesser M., Marchal C. et Rouxel J., Sur des phases molybdène-sélénium non stœchiométriques, *C.R. Acad. Sci., Paris* **266** (1968) 1583.
- [6] Bars O., Grandjean D., Meerschaut A. et Spiesser M., *Bull. Soc. Fr. Minéral.* **93** (1970) 498.
- [7] Le Berre F., Maho F., Peña O., Horyń R. et Wojakowski A., *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144** (1995) sous presse.
- [8] Horyn E., Peña O., Wojakowski A. and Sergent M., Growth of single crystals of some  $REMo_6Se_8$  superconductors, *Supercond. Sci. Technol.* **7** (1994) 146.
- [9] Voir, par exemple, les proceedings of the Int. Conf. on Mat. and Mech. of Superc., Kanazawa (Japon), 22-26 juillet 1991, *Physica C* **185-189** (1991) 1917-2132.
- [10] Norton D. P., Lowndes D. H., Zheng Z. Y., Feenstra R. et Shen Zhu, *A.I.P. Conf. Proc.* **251** (1992) 33.
- [11] Giroud M., Génicon J. L., Tournier R., Geantet C., Peña O., Horyń R. et Sergent M., Magnetic field-induced superconductivity in the ferromagnetic state of  $HoMo_6S_8$ , *J. Low Temp. Phys.* **69** (1987) 419.
- [12] Koike Y., Sasaki K., Fujiwara A., Mochida M., Noji T. et Saito Y., Crystal structure and superconductivity of iodine-intercalated  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8I_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Dependence on the iodine concentration, *Physica C* **208** (1993) 363.
- [13] Burlet P., Dinia A., Quézel S., Erkelens W. A. C., Rossat-Mignod J., Horyń R., Peña O., Geantet C., Sergent M., Génicon J. L., A neutron scattering study of the coexistence of magnetism and superconductivity in  $HoMo_6S_8$  single crystals, *Physica B* **148** (1987) 99.