

thermal smearing from those of nonspherical charge distribution even when the X-ray data contain effects due to extinction; (3) there is a small discrepancy between the X-ray results and the parameters calculated from the phonon spectra. This discrepancy may indicate that the C atom cores may not be adequately described by Hartree-Fock core scattering factors or that the model used to derive the graphite phonon spectrum is deficient.

References

- BATTERMAN, B. W. & CHIPMAN, D. R. (1962). *Phys. Rev.* **127**, 690–693.
- BLACKMAN, M. (1955). *Encyclopedia of Physics*, Part I. Vol. 7, p. 325, edited by S. FLUGGE. Berlin: Springer.
- CHEN, R., TRUCANO, P. & STEWART, R. F. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 823–828.
- CLEMENTI, E. (1965). *IBM J. Res. Dev.* **9**, 2–19.
- JAMES, R. W. (1965). *The Optical Principles of the Diffraction of X-rays*, p. 219. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- LUDSTECK, A. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 59–65.
- STEWART, R. F. (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 602–605.
- TRUCANO, P. & CHEN, R. (1975). *Nature (London)*, **258**, 136–137.
- YOSHIMORI, A. & KITANO, Y. (1956). *J. Phys. Soc. Jpn*, **11**, 352–361.
- YOUNG, J. A. & KOPPELL, J. U. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 357–364.

Acta Cryst. (1978). **A34**, 982–986

Deux Nouvelles Structures Polytypiques dans le Système Titane–Soufre: 16H et 18H

PAR J. J. LEGENDRE ET M. HUBER

Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 14 mars 1978, accepté 26 mai 1978)

The structures of two recently discovered polytypes of titanium sulphide have been determined. The structure of 18H, mainly built on a stacking sequence similar to that of 8H (3212), confirms the formation mechanism formerly suggested for $\text{TiS}_{1.7}$ hexagonal polytypes. In the same way, the stacking sequence of 16H provides some evidence of a $4H \rightarrow 12H$ transformation producing rhombohedral polytypes. The experimental data supporting these conclusions are presented in this paper.

Introduction

Un mécanisme de formation expliquant l'existence des structures polytypiques observées dans $\text{TiS}_{1.7}$ a été récemment proposé (Legendre, Moret, Tronc & Huber, 1975b; Legendre & Huber, 1977). Comme dans le cas de ZnS (Alexander, Kalman, Mardix & Steinberger, 1970) c'est l'interaction de fautes d'empilement avec les dislocations vis présentes dans les cristaux qui entraîne l'apparition de ces structures. Ces dernières sont constituées par un empilement compact d'atomes de soufre dont les sites octaédriques sont occupés par les atomes métalliques. Une couche de titane est alternativement pleine ou partiellement remplie afin de respecter la stoechiométrie du composé.

La séquence d'empilement des couches de soufre est caractéristique d'un polytype et impose (à une translation près) la position des couches métalliques. La connaissance des structures d'un nombre croissant de polytypes de sulfure de titane revêt une importance particulière dans la mesure où chacun de ces renseigne-

ments expérimentaux sert de test à la validité du mécanisme qui a été proposé.

Ainsi, comme on pourra le constater dans la suite de cet article, la connaissance des structures 16H et 18H apporte une confirmation supplémentaire à ce mode de formation. De plus, l'étude structurale détaillée du cristal dans lequel est situé 16H nous a permis d'entrevoir l'existence d'une transformation de phase qui serait la cause fondamentale de l'apparition des polytypes rhomboédriques.

Structure 18H

Cette structure dont l'existence a été déjà rapportée (Legendre & Huber, 1977) a été observée dans deux cristaux à symétrie hexagonale allongés selon *c* et dont la structure de base est 2H. Ils sont issus d'une ampoule de préparation chauffée pendant deux mois à la température de 920°C. La composition du mélange initial était $\text{TiS}_{1.7}$. L'étude structurale systématique d'un

de ces cristaux n'a pas été entreprise dans la mesure où il s'est révélé très désordonné. L'autre, dont la photographie est présentée sur la Fig. 1, a été exploré sur toute sa hauteur par un faisceau de rayons X convergent microcollimaté d'épaisseur approximativement égale à 20 μm (Legendre, Moret, Tronc & Huber, 1975a). Cette exploration révèle la présence majoritaire de la structure de base 2H ainsi que celle d'une structure 18H parfois mélangée avec 8H et 10H. Toutes ces structures hexagonales ont un axe c commun et parallèle à l'axe d'allongement du cristal.

Résolution de la structure

En raison du caractère polystructural du cristal à étudier, l'utilisation d'un diffractomètre a été proscrite. Les clichés photographiques ont été réalisés avec un faisceau convergent de rayons X issu d'une anticathode de cuivre. L'évaluation des intensités des faisceaux diffractés a été effectuée visuellement par comparaison entre des spectres posés pendant des

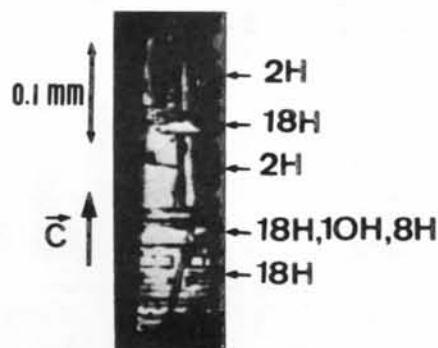


Fig. 1. Cristal de $\text{TiS}_{1,7}$ dans lequel a été isolée la structure 18H.

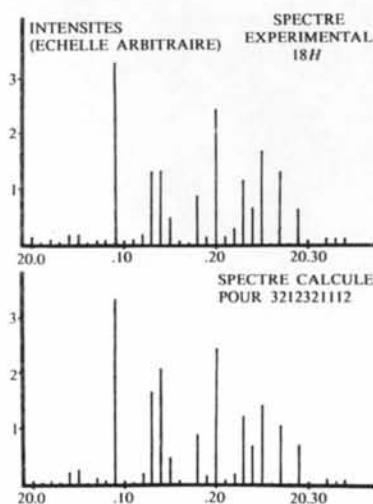


Fig. 2. Comparaison entre les intensités 20.l du spectre expérimental de la structure 18H et les intensités 20.l calculées pour la structure 3212321112 (origine sur une couche de titane pleine).

Tableau 1. Intensités observées et calculées pour la structure 18H

	I_{obs}	I_{calc}		I_{obs}	I_{calc}
20 0	11385	5353	20 18	87912	88987
1	0	795	19	13761	14040
2	5665	4972	20	243804	243675
3	1254	1158	21	14872	9205
4	14014	19827	22	29436	19830
5	15400	22910	23	117777	122862
6	660	1781	24	68508	71479
7	7810	11327	25	169367	146036
8	5247	2739	26	1331	668
9	331798	334877	27	132726	109644
10	4026	2391	28	1969	2391
11	6105	762	29	65098	73927
12	15741	20600	30	9691	6660
13	132968	168399	31	0	146
14	134552	212399	32	13409	13440
15	49599	48299	33	11440	8062
16	5720	8446	34	13310	8446
17	1463	2681	35	0	44

durées variables. Le réseau réciproque étant périodique, si on néglige les effets du facteur de température, toutes les informations nécessaires à la résolution de la structure sont contenues dans un petit nombre de réflexions (Legendre & Huber, 1976): 20.l avec $-17 \leq l \leq 18$. Les intensités ont été corrigées et ponctualisées afin de pouvoir être utilisées dans la méthode de résolution structurale adaptée aux structures polytypiques déjà employée pour la résolution de 26H (Legendre & Huber, 1976).

Cette méthode d'essais et erreurs réalisés aléatoirement a sélectionné dans un premier temps une structure dont le facteur d'accord sur les intensités est égal à 31%. Ce mauvais résultat est attribuable au fait que la structure 18H est en coalescence avec 2H, ce qui renforce particulièrement la tache 20.9. Nous avons donc divisé arbitrairement cette valeur expérimentale d'un facteur 2. Une nouvelle recherche entreprise après cette modification a alors fourni une structure différente dont le facteur d'accord sur les intensités (17,0%) est satisfaisant en raison de la relative imprécision de la méthode de mesure utilisée.

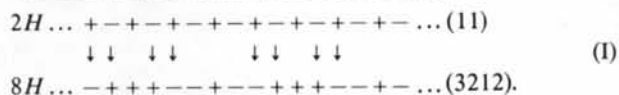
Contrairement à ce qu'on avait pu noter pour la première structure sélectionnée, la comparaison entre intensités observées et calculées révèle une coïncidence satisfaisante, significative de la validité du résultat obtenu (Fig. 2 et Tableau 1). Ce dernier ne varie d'ailleurs pas si le facteur arbitraire d'affaiblissement de la réflexion 20.9 est augmenté.

Le symbole de Zhdanov de la structure sélectionnée est 3212321112 (origine sur une couche de titane pleine) et son group d'espace $P\bar{3}m1$.

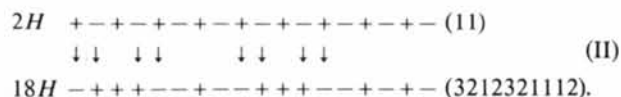
Discussion du résultat

Ce résultat est en parfait accord avec le mécanisme de formation que nous avons proposé pour certains

polytypes hexagonaux de sulfure de titane. En effet, d'après ce mécanisme, l'apparition de ces polytypes résulte de l'extension d'un système de doubles fautes d'empilement dans un cristal de structure de base $2H$ (11) possédant des dislocations vis de vecteur de Burgers parallèle à c . L'extension de ces fautes est causée par l'existence d'une transformation de phase $2H \cdot (11) \rightarrow 8H$ (3212) (Legendre & Huber, 1977) schématisée ci-après (I) à l'aide de la notation de Hägg. Les flèches représentent les fautes d'empilement.



Si le cristal où a lieu cette transformation possède une dislocation vis de vecteur de Burgers parallèle à c et de module égal à $18 d_s$ (d_s : distance entre deux couches de soufre), le polytype généré est de type $18H$. Sa structure doit être:



Ce qui correspond bien à la structure observée.

L'extension d'une faute supplémentaire au niveau des deux derniers signes de la séquence (schéma II) est plus difficile. En effet, en raison de sa contiguïté avec la faute suivante, elle ne génère pas localement un empilement de type 3212.

La coalescence de $18H$ avec $8H$ et $10H$ notée dans ce cristal est aussi en parfait accord avec le mécanisme proposé comme on l'a montré dans un article précédent (Legendre & Huber, 1977).

Structure 16H

Cette structure a été isolée dans un cristal issu d'une ampoule de préparation différente de celle d'où provient le cristal $18H$. Elle a été chauffée pendant 12 jours à une température de 850°C ; la composition du mélange initial était $\text{TiS}_{1,7}$.

Le cristal est prismatique à symétrie hexagonale mais il présente des accidents morphologiques notables comme on peut s'en rendre compte sur la Fig. 3.

Une analyse structurale systématique a été réalisée de la même manière que pour le cristal $18H$. Elle révèle la présence de plusieurs structures situées à des niveaux différents le long de l'axe d'allongement du cristal. Ce sont successivement, $24R$ (3122)₃ (repérable par une inclinaison d'à peu près 5° des facettes du prisme par rapport à l'axe c); $12H$ (321321); $8H$ (3212) + ($12H$, $24R$, $24R'$); $16H$; $12H$ + ($24R$, $24R'$).

La résolution de la structure $16H$ a été entreprise dans le but d'obtenir un renseignement supplémentaire permettant éventuellement de mieux comprendre la formation et la coexistence de ces structures.

Résolution de la structure

La mesure des intensités diffractées a été réalisée selon un protocole analogue à celui utilisé pour $18H$. La résolution structurale effectuée à l'aide de la méthode déjà citée pour $18H$ a permis de sélectionner la structure $16H$ de symbole de Zhdanov 32132221 (origine sur une couche de titane pleine) et de groupe d'espace $P\bar{3}m1$.

Le facteur d'accord sur les intensités, égal à 14,6%, indique une assez bonne correspondance entre intensités observées et calculées, ce qui peut d'ailleurs être vérifié sur la Fig. 4 et le Tableau 2.

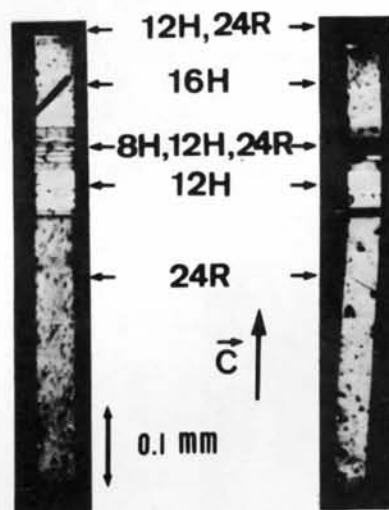


Fig. 3. Cristal de $\text{TiS}_{1,7}$ dans lequel a été isolée la structure $16H$. L'angle de prise de vue a été modifié de 120° entre les deux clichés.

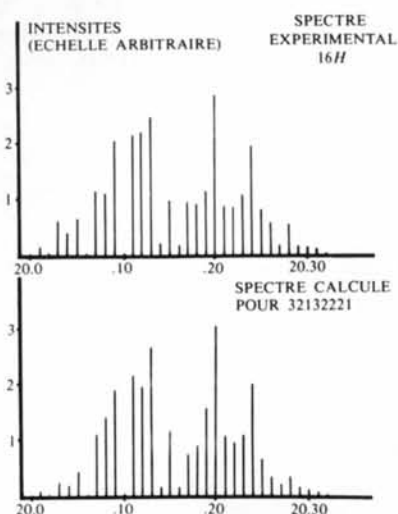


Fig. 4. Comparaison entre les intensités $20.l$ du spectre expérimental de la structure $16H$ et les intensités $20.l$ calculées pour la structure 32132221 (origine sur une couche de titane pleine).

Tableau 2. Intensités observées et calculées pour la structure 16H

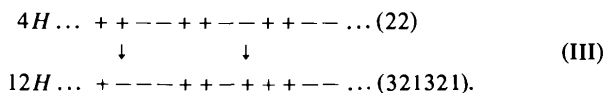
	I_{obs}	I_{calc}		I_{obs}	I_{calc}
2 0	0	11	2 0	16	201
1	114	77		17	922
2	0	8		18	909
3	521	235		19	1154
4	349	183		20	2852
5	587	416		21	873
6	0	17		22	865
7	1086	1132		23	1100
8	1086	1391		24	1992
9	2013	1844		25	834
10	0	11		26	592
11	2188	2149		27	176
12	2217	1916		28	583
13	2569	2625		29	174
14	261	176		30	145
15	987	1163		31	114

Discussion du résultat

Les études structurales entreprises sur des cristaux issus de cette même ampoule de préparation ont montré que la structure majoritaire dans ces conditions est 4H (22) et que, de cette structure de base, sont issus les polytypes rhomboédriques 12R (31)₃, 24R (3122)₃ et 48R (31231231)₃ ainsi que le polytype hexagonal 8H (3212) (Legendre, Moret, Tronc & Huber, 1975b).

Ces transformations à l'état solide ont lieu lors d'un changement de phase par extension de fautes d'empilement dans les plans hélicoïdaux générés par les dislocations vis présentes dans les cristaux. Les structures polytypiques ainsi générées ont une période selon **c** multiple de celle de la structure de base puisque le vecteur de Burgers des dislocations vis est un tel multiple; d'autre part, elle ne doit pas être multiple de la période de la structure vers laquelle évolue le cristal. En effet, dans ce cas c'est cette dernière structure qui apparaîtrait (Legendre & Huber, 1977). Dans le cas que nous envisageons c'est la structure 4H qui, comme on l'a vu, joue le rôle de structure de base. Ainsi 8H, 12H, 12R, 16H, 24R et 48R ont des périodes multiples de celle de 4H. C'est parmi ces structures que doit être recherchée celle vers laquelle évolue 4H.

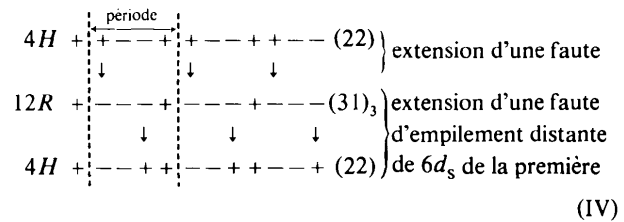
De l'existence d'une structure de période 16 on déduit que la période de la structure recherchée n'est pas un sous-multiple de 16. D'autre part, ce ne peut être ni 12R, ni 24R, ni 48R car dans ce cas une structure hexagonale de période 16 (non multiple de 3) ne peut être obtenue. La seule possibilité qui subsiste est offerte par 12H. On peut donc penser que la formation de ces polytypes est due à la transformation de la structure de base 4H (22) en 12H (321321)



Cette transformation favorise donc le développement dans 4H de fautes d'empilement simples distantes de bd_s comme le montre le schéma (III).

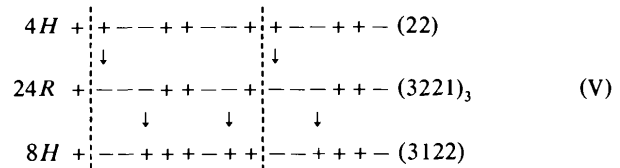
En fonction de ce renseignement important, considérons le cas où le cristal 4H dans lequel s'effectue cette transformation possède une dislocation vis de vecteur de Burgers parallèle à **c** et de longueur égale à $n \times 4d_s$ (n entier). Ainsi la répétition d'une faute dans la séquence d'empilement sera effectuée par la dislocation avec une période P égale à $4n \times d_s$. On considérera en priorité les cas les plus fréquents: ceux où n est petit.

(a) $n = 1$ ($P = 4$). Dans ce cas, à partir d'une faute d'empilement, on doit générer une famille de fautes distantes de $4d_s$. L'extension d'autres fautes distantes de $6d_s$ des premières, bien que prévue par la transformation $4H \rightarrow 12H$, n'est pas favorisée car elle reforme, comme on peut le constater sur le schéma (IV), la structure 4H instable dans ces conditions puisqu'elle tend à évoluer.



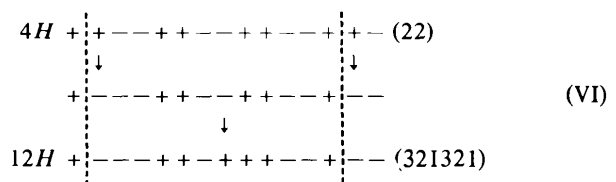
Ainsi peut s'expliquer l'apparition de 12R.

(b) $n = 2$ ($P = 8$)



On constate ici que la répétition d'une seule faute conduit à la structure 24R alors que si la transformation se poursuit, c'est 8H qui doit apparaître. On peut ainsi expliquer la fréquente coexistence de 8H, 24R, 24R' (3122)₃ dont les domaines de stabilité sont très proches. En effet, les différences énergétiques entre ces structures sont liées à des différences structurales faisant intervenir uniquement des couches atomiques éloignées les unes des autres (cinquième voisin et au-delà).

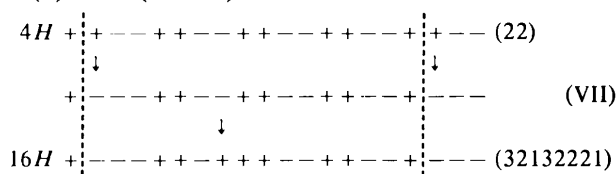
(c) $n = 3$ ($P = 12$)



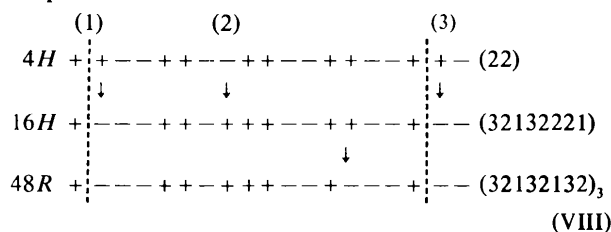
Dans ce cas, l'extension d'une seule faute conduirait à la formation d'une structure intermédiaire instable en raison de l'existence en son sein d'une longue séquence

de type $4H$ dans laquelle est favorisée l'extension d'une deuxième faute distante de $6d_s$ de la première conduisant alors à $12H$.

(d) $n = 4$ ($P = 16$)



Comme pour $n = 3$, l'extension d'une seule faute, ainsi répétée toutes les 16 couches de soufre, conduit à une structure possédant une longue séquence de type $4H$; d'autres fautes doivent donc s'y développer. Si une deuxième faute, distante de la première de $6d_s$ se développe, on obtient le polytype $16H$ (3213221) dont la structure correspond bien à celle qui a été déterminée expérimentalement. Il subsiste malgré tout dans ce cas une zone relativement étendue de structure (22) non faillée dans laquelle sera favorisée l'extension d'une faute distante de $6d_s$ de celles existant déjà dans le cristal. Deux possibilités sont alors offertes: développement de la faute à une distance $6d_s$ de la faute notée (2), ou bien de la faute notée (3). Ces deux éventualités conduisent toutes deux au même résultat: $48R$ [soit $(32132131)_3$, soit $(32131321)_3$, qui ne diffèrent que par une permutation circulaire].



On peut noter que l'extension de cette troisième famille de fautes doit être moins favorisée que celle des premières en raison du fait qu'elle se trouve à une distance inférieure à $6d_s$ d'une autre faute.

De façon générale, on constate que l'apparition des polytypes déjà observés s'explique par l'existence des dislocations vis les plus probables dans $4H$: celles qui ont les vecteurs de Burgers les plus courts. Les plus fréquemment observés ($12R$, $8H$, $24R$) correspondent aux dislocations vis les plus fréquentes ($V_B = 4$ et $8d_s$) alors que $12H$, $16H$ et $48R$, issus de dislocations de vecteurs de Burgers plus longs (12 et $16d_s$), sont plus rares.

La coïncidence qu'on peut remarquer entre les résultats expérimentaux disponibles (période, structure et fréquence d'apparition des polytypes) et les effets qu'on peut attendre du mécanisme proposé confirme la validité de ce dernier. Ainsi les polytypes de sulfure de titane peuvent être considérés comme le résultat de transformations de phase dans un milieu cristallin imparfait.

Références

- ALEXANDER, E., KALMAN, Z. H., MARDIX, S. & STEINBERGER, I. T. (1970). *Philos. Mag.* **21**, 1237–1246.
 LEGENDRE, J. J. & HUBER, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3209–3213.
 LEGENDRE, J. J. & HUBER, M. (1977). *Acta Cryst.* **A33**, 971–975.
 LEGENDRE, J. J., MORET, R., TRONC, E. & HUBER, M. (1975a). *J. Appl. Cryst.* **8**, 352–355.
 LEGENDRE, J. J., MORET, R., TRONC, E. & HUBER, M. (1975b). *J. Appl. Cryst.* **8**, 603–608.

Acta Cryst. (1978). **A34**, 986–994

Variance of X-ray Intensities: Effect of Dispersion and Higher Symmetries

BY A. J. C. WILSON

Department of Physics, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, England

(Received 4 March 1978; accepted 26 May 1978)

The variance of X-ray intensities is $W = \Sigma^2 + (k - 1)S^2 - \sum_i Q_i |f_i|^4$, where Σ is the sum of the squares of the moduli of the atomic scattering factors f_p , S is the modulus of the sum of the squares of the atomic scattering factors, k is 1 for noncentrosymmetric crystals and 2 for centrosymmetric, Q_i is an integer depending on the space group and Wyckoff position, and the summation is over the atoms of the asymmetric unit. Values of Q_i for the general reflexions and general positions are tabulated for the line, plane and space groups; they tend to be moderately positive for the less symmetric space groups and large and negative for the more symmetric. Special reflexions and special positions are discussed briefly. Dispersion shows itself in the distinction between Σ and S and in the modulus signs in the final term.