

Affinement de la Structure Polytypique 12R Ti₈S₁₂

PAR E. TRONC, R. MORET, 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 10 février 1975, accepté le 24 avril 1975)

The crystal structure of the non-stoichiometric compound Ti₈S₁₂ has been refined to an *R* index of 2.8%. The space group is $R\bar{3}m$ with hexagonal unit-cell dimensions $a=3.420$ (5) and $c=34.32$ (6) Å. Every second site for Ti atoms is partially occupied in a random fashion. The occupancy parameter of these sites is 0.179 (6) and the composition is TiS_{1.697(8)}. Accurate interatomic distances have been derived. The metallic layers are not equidistant: the partially occupied Ti layers are found to be 0.180 (5) Å off the ideal position. This displacement is not characteristic of the 12R structure, since it exists in other polytypes.

Introduction

L'existence du polytypisme dans le système Ti-S a été décrite récemment (Tronc, 1972; Tronc & Huber, 1973). Le phénomène apparaît dans une zone de composition comprise entre TiS_{1.60} et TiS_{1.80} pour une température de préparation voisine de 900°C. A l'intérieur de ce domaine, l'étude radiocristallographique des monocristaux révèle d'abord la présence de structures identiques à celles des phases qui bordent la région en question. Ce sont les phases TiS₂, Ti_{2+x}S₄ et Ti₈S₁₂ dont les structures et domaines d'homogénéité à 800 et 1000°C ont été déterminées sur poudres (Jeannin, 1962; Flink, Wiegiers & Jellinek, 1966) ou sur monocristaux (Norrby & Franzen, 1970). La mise en évidence du polytypisme dans cette partie du diagramme nous a conduits à caractériser les structures de ces phases respectivement par les notations 2H, 4H et 12R.

En plus de ces structures de base, on observe des structures originales présentes simultanément au sein d'une même préparation, et très fréquemment dans un même cristal. Les différentes variétés rencontrées possèdent les caractéristiques suivantes:

- le réseau est soit hexagonal, soit rhomboédrique;
- les mailles hexagonales élémentaires ont toutes le même paramètre a , tandis que le paramètre c est un multiple, variable, du paramètre c du type 2H. Plusieurs structures ont été déterminées: 12H, 48R, 8H, 10H, 24R; d'autres identifiées: 24H_a, 24H_b, 40H, 696R (Tronc & Huber, 1973; Moret & Huber, 1975).

Lors de notre précédente étude, nous avons déterminé les séquences d'empilement de divers polytypes et évalué leur composition. Mais les grandes périodicités rencontrées et la coexistence systématique de plusieurs structures dans les cristaux examinés ne nous ont pas permis d'atteindre avec précision les divers paramètres structuraux. Cependant, il nous semble important de préciser les écarts à la structure idéale pour savoir si ces écarts sont caractéristiques ou non d'un polytype particulier.

Pour cette raison, nous avons entrepris l'affinement de la structure de base 12R. Les résultats obtenus, qui sont en accord avec ceux de Norrby & Franzen (1970) sur la structure 4H, s'appliquent également à d'autres polytypes.

La description structurale des sulfures de titane dans le domaine de composition TiS-TiS₂ a été rapportée par plusieurs auteurs (Flink *et al.*, 1966; Wiegiers & Jellinek, 1970). Nous rappellerons seulement que la disposition des atomes de soufre est compacte et que les atomes de titane occupent certains sites octaédriques de la structure.

Dans la zone de composition TiS_{1.40}-TiS₂, les études antérieures ont montré que deux catégories de sites métalliques seulement sont à considérer. Il y a en effet alternance, dans la direction d'empilement, de plans lacunaires et non lacunaires en atomes de titane. Les atomes de titane se répartissent de façon statistiquement aléatoire dans les plans lacunaires et ne forment pas de surstructure par ordonnancement des lacunes.

Dans la structure 2H (Fig. 1), de groupe d'espace $P\bar{3}m1$, quelle que soit la composition, les plans métalliques sont équidistants. Selon Jeannin (1962), à la limite TiS_{1.81} de la phase TiS₂, tous les octaèdres d'atomes de soufre sont identiques.

L'étude de Norrby & Franzen (1970) réalisée sur un cristal de composition TiS_{1.629} montre que dans la structure 4H, de groupe d'espace $P6_3mc$, l'équidistance des plans métalliques n'est plus vérifiée, et ceci de façon notable puisque l'écart à la position idéale est de l'ordre de 0,2 Å. Nous avons représenté Fig. 1 la maille de la structure 4H en indiquant le sens de ces déplacements à partir des positions idéales.

Affinement de la structure 12R

Le cristal étudié appartient à un lot de cristaux obtenus à 800°C par synthèse directe en ampoule scellée sous vide. C'est une plaquette hexagonale presque parfaite de 0,015 mm d'épaisseur et de 0,125 mm de côté. Les paramètres de la maille hexagonale

élémentaire, déterminés, à partir de diagrammes de précession sont: $a = 3,420$ (5), $c = 34,32$ (6) Å.

Les mesures d'intensité ont été effectuées sur un diffractomètre manuel en utilisant la radiation $Mo K\alpha$ (filtre Zr). Par suite de la présence, en quantités voisines, des deux orientations $12R$ et $12R'$ dans le cristal, les seules rangées réciproques non fondamentales que nous avons pu explorer sont $[10.l]$ et $[20.l]$, les deux systèmes de taches ne pouvant être séparés sur les rangées plus éloignées. Pour les rangées fondamentales

($h-k=3p$), si on admet que la composition des deux variétés est la même, ce qui est vérifié *a posteriori* par l'accord entre intensités observées et calculées, la coexistence des deux orientations a pour seule conséquence la nécessité d'une remise à l'échelle des intensités de ces taches. Les intensités des taches de la rangée $[00.l]$ n'ont pu être mesurées avec suffisamment de précision par suite de l'importance de la traînée de Laue: ces taches n'ont pas été prises en considération.

Les intensités de 130 réflexions ont été mesurées et corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et d'absorption. Le coefficient d'absorption linéaire calculé est égal à 57 cm^{-1} . Par suite de la morphologie particulière des cristaux rencontrés (plaquettes et prismes hexagonaux), une méthode analytique de correction d'absorption, que nous avons conçue, a été utilisée; elle fournit très rapidement, sur un ordinateur de petite capacité, les corrections à apporter.

Pour mettre en évidence d'éventuels déplacements atomiques, à partir des positions idéales, nous avons calculé la série de Fourier (série cosinus) monodimensionnelle sur les facteurs de structure observés des taches $10.l$ (les signes sont déterminés sans ambiguïté). Elle représente la projection orthogonale sur l'axe c de la densité électronique modulée par les valeurs de $\cos 2\pi x$ qui vaut $1, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ pour les positions atomiques respectives $A(00z), B(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z), C(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z)$. On observe (Fig. 2) un déplacement sensible du pic relatif à la couche lacunaire en atomes de titane, de l'ordre de $\frac{1}{8}e$ de la distance moyenne entre couches consécutives. Ce déplacement est confirmé par les résultats ultérieurs.

Les affinements par méthode des moindres carrés ont été réalisés à l'aide d'une version modifiée du programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion atomiques utilisés pour Ti et S sont calculés d'après les expressions données par Cromer & Waber (1965).

Aucune correction d'extinction n'a été appliquée,

Tableau 1. Facteurs de structure observés et calculés

La tache 11.0 (+) affectée d'extinction a été omise lors des affinements. Les astérisques se rapportent aux taches intermédiaires mesurées.

$1,0,L$			$1,0,-L$			$2,0,L$			$2,0,-L$			$1,1,L$			$3,0,L$			
L	F _o	F _c	-L	F _o	F _c	L	F _o	F _c	-L	F _o	F _c	L	F _o	F _c	L	F _o	F _c	
1	52	-52	2	145	144	2	99	101	1	33	-35	0	612	705	+	0	429	433
4	160	164	5	311	305	5	202	209	4	110	113	3	8	-4	*	6	122	125
7	383	-381	8	376	378	8	262	267	7	258	-268	6	203	204	*	12	63	-59
10	479	482	11	147	128	11	86	94	10	342	346	9	13	12	*	18	119	121
13	123	112	14	400	404	14	309	301	13	100	85	12	55	-54	*	24	345	336
16	283	281	17	285	-312	17	256	-268	16	220	213	15	20	-21	*	30	98	94
19	238	238	20	141	139	20	110	102	19	199	194	18	180	180	*	36	52	-51
22	114	112	23	23	-21	23	24	-20	22	82	81	21	22	22	*	42	96	93
25	63	61	26	55	56	26	41	40	25	54	-52	24	457	461	*	48	191	193
28	78	77	29	172	175	29	153	152	28	62	59	27	25	-21	*	54	63	63
31	194	-192	32	220	222	32	193	187	31	172	-164	30	125	124	*	60	27	-26
34	255	256	35	61	59	35	55	50	34	222	215	33	22	21	*	66	59	60
37	50	49	38	187	185	38	165	162	37	45	43	36	67	-57	*	72	78	85
40	138	135	41	169	-161	41	146	-145	40	121	120	39	24	-26	*	78	31	35
43	146	146	44	77	70	44	63	63	43	127	128	42	120	115				
46	48	47	47	13	-18	47	16	-16	46	43	43	45	17	20	*			
49	55	-51	50	18	15	50	19	15	49	43	-46	48	245	239				
52	40	40	53	96	98	53	83	86	52	39	36	54	76	75				
55	85	-85	56	121	123	56	109	111	55	75	-75	60	34	-35				
58	120	124	59	16	18	59	17	16	58	109	112	66	71	71				
61	16	17	62	83	86	62	70	77	61	14	15	72	99	102				
64	76	73	65	69	-68	65	59	-61	64	62	66	78	42	41				
67	67	70	68	39	40	68	35	37	67	62	63							
70	24	24							70	23	22							

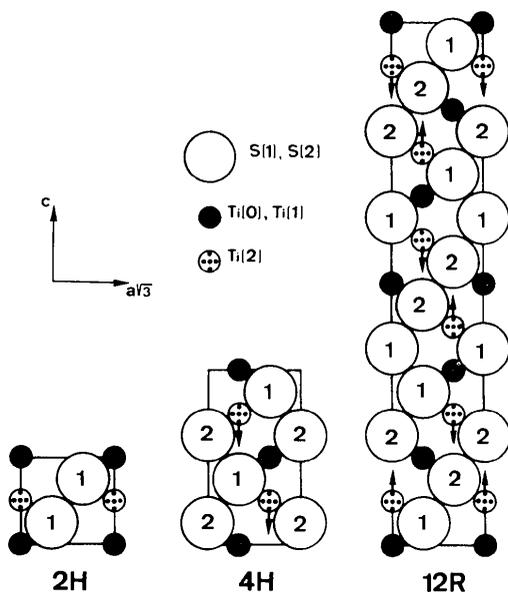


Fig. 1. Sections par le plan (11.0) des mailles des variétés $2H$, $4H$ et $12R$. Les rayons atomiques pris en considération sont: $r_S = a/2 = 1,71$ Å, $r_{Ti} = 0,72$ Å conformément à l'article de Gamble (1974).

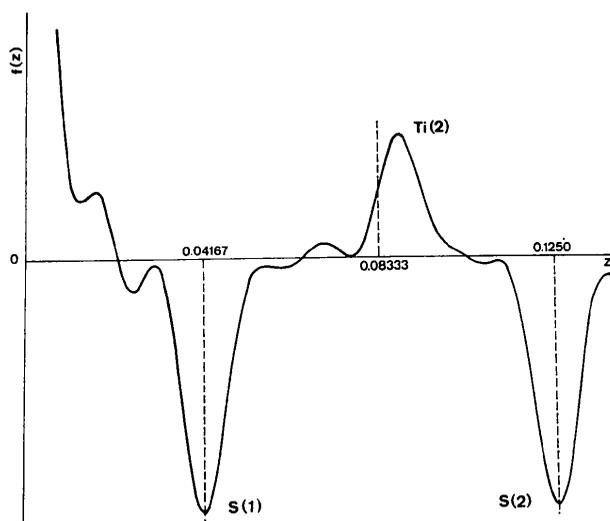


Fig. 2. Projection orthogonale sur l'axe c de la densité électronique (unité arbitraire) modulée par les valeurs de $\cos 2\pi x$. Pour les atomes $S(1)$, $Ti(2)$ et $S(2)$ ces valeurs sont respectivement $-\frac{1}{2}, 1, -\frac{1}{2}$.

seule la tache 11.0 étant affectée. Cette tache, repérée par un astérisque dans le Tableau 1, est la seule qui n'a pas été prise en considération lors des affinements.

Après affinement des deux facteurs d'échelle, des positions atomiques, des facteurs de température isotropes et du taux d'occupation des plans métalliques lacunaires, le facteur d'accord $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ est égal à 0,028 pour les 129 réflexions non pondérées.

Les facteurs de structure observés et calculés sont donnés Tableau 1. Les paramètres de la structure obtenus en fin d'affinement sont indiqués Tableau 2. Nous avons représenté Fig. 1 la disposition des atomes dans la maille. Les valeurs des distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau 3.

Tableau 2. Paramètres atomiques de la structure 12R TiS_{1,697}

	Coefficient d'occupation	z	B (Å ²)
*Ti(0)	1	0	0,72 (3)
Ti(1)	1	$\frac{1}{2}$	0,68 (3)
Ti(2)	0,1787 (58)	0,08858 (14)	0,53 (11)
S(1)	1	0,37518 (4)	0,58 (3)
S(2)	1	0,20858 (4)	0,66 (3)

* Les atomes occupent respectivement les positions 3(a) 000, 3(b) 00 $\frac{1}{2}$ et 6(c) 00z, 00z' du groupe d'espace R $\bar{3}m$.

Tableau 3. Distances interatomiques dans 12R TiS_{1,697}

Atome de référence	Atome voisin	Nombre de voisins	Distance (Å)
Ti(0)	S(1)	6	2,441 (1)
	Ti(2)	2	3,040 (5)
	Ti(0)	6	3,420 (0)
Ti(1)	S(2)	6	2,443 (1)
	Ti(2)	6	3,328 (4)
	Ti(1)	6	3,420 (0)
Ti(2)	S(1)	3	2,544 (3)
	S(2)	3	2,332 (4)
	Ti(0)	1	3,040 (5)
	Ti(1)	3	3,328 (4)
	Ti(2)	6	3,420 (0)
	S(1)	3	2,441 (1)
S(1)	Ti(2)	3	2,544 (3)
	S(2)	3	3,463 (2)
	S(1)	3	3,485 (2)
	S(1)	6	3,420 (0)
	Ti(1)	3	2,443 (1)
	Ti(2)	3	2,332 (4)
S(2)	S(1)	3	3,463 (2)
	S(2)	3	3,490 (2)
	S(2)	3	3,420 (0)
	S(2)	6	3,420 (0)

Chaque atome de titane est pratiquement au centre d'un octaèdre d'atomes de soufre. Et il existe deux espèces de polyèdres d'atomes de titane environnant un atome de soufre: prisme trigonal [S(1)] ou octaèdre légèrement déformé [S(2)]. Dans la structure 2H, seule la première espèce est présente, dans 4H les deux espèces alternent dans la direction c. Dans 12R, on observe la succession prisme-prisme-octaèdre-octaèdre. Dans tous les cas, deux polyèdres consécutifs ont une arête commune et non une face commune (Norrby &

Franzen, 1970). Différentes successions de ces deux espèces de polyèdres correspondent à des polytypes différents.

Influence des déplacements atomiques sur les taches des rangées fondamentales ($h-k=3q$)

Dans le Tableau 4, les écarts à la position idéale dans la structure 12R sont comparés aux valeurs correspondantes de la structure 4H calculées à partir des résultats de Norrby & Franzen (1970). La valeur du déplacement des atomes de titane Ti(2) situés dans les plans lacunaires est importante; elle est indépendante de la variation de composition et de la structure. Les déplacements des atomes de soufre des deux espèces sont de moindre importance. Dans le cas du type 12R, ils sont très faibles et pratiquement identiques.

Dans un polytype nH ou nR , de tels écarts aux positions idéales peuvent entraîner, sur les rangées fondamentales, l'existence de taches très faibles intercalées entre les taches $l=pn/2$ seules considérées jusqu'alors.

Tableau 4. Ecarts à la position idéale dans les structures 12R et 4H (exprimés en Å)

Les valeurs relatives à la structure 4H sont calculées d'après les résultats de Norrby & Franzen (1970).

	12R TiS _{1,697}	4H TiS _{1,629}
Ti(2)	0,180 (5)	0,1775 ± 21
S(1)	0,006 (2)	0,0241 ± 8
S(2)	0,009 (2)	0,0045 ± 10

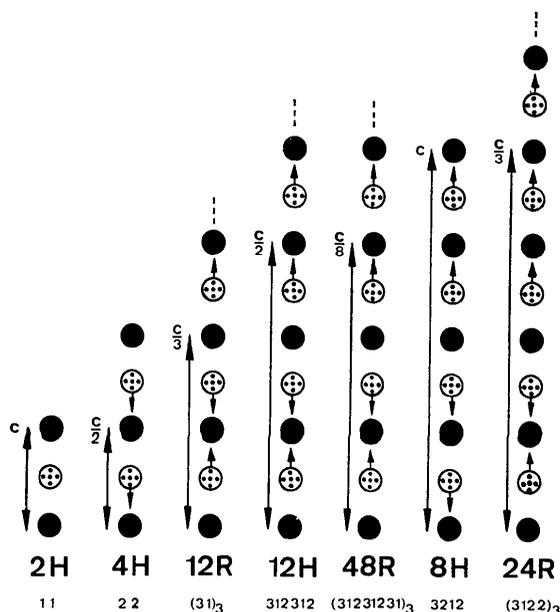


Fig. 3. Influence du déplacement des plans métalliques lacunaires sur la période de la projection sur l'axe c des mailles de différents polytypes. Cette période est indiquée par la longueur de la double flèche. Les atomes de soufre n'ont pas été représentés. Les symboles de Zhdanov des divers polytypes sont donnés en bas de la figure.

Avec les modèles précédemment adoptés (Tronc & Huber, 1973), dans lesquels les plans métalliques sont équidistants et les déplacements des couches de soufre identiques en module, la périodicité de la projection de la maille sur l'axe c est en effet indépendante du polytype nH ou nR considéré: elle est identique à celle de la projection de la maille du type $2H$. Les seules taches non éteintes sur les rangées fondamentales correspondent alors à $l=pn/2$ et leur position est invariante.

Les déplacements atomiques ne modifient pas la périodicité de la projection de la maille sur l'axe c pour la structure $4H$ (Fig. 3).

Par contre, ils provoquent un doublement de la période de cette projection pour la variété $12R$. Il existe donc sur les rangées fondamentales des taches $l=6p+3$ intercalées entre les réflexions $l=6p$. Les intensités de ces taches sont très faibles puisqu'elles ne dépendent pratiquement que du déplacement des atomes de titane situés dans les plans lacunaires. Seules les plus fortes d'entre elles, qui sont repérées par un astérisque dans le Tableau 1 ont été mesurées.

L'inégalité des distances entre plans métalliques consécutifs se retrouve également dans d'autres structures polytypiques. Mais la coalescence systématique de plusieurs variétés rend quasi impossible l'obtention de résultats quantitatifs précis. Cependant, notre affirmation est justifiée:

- par l'amélioration de toutes les valeurs calculées des facteurs de structure des réflexions hkl ($h-k=3q$) éloignées dans la sphère $Co K\alpha$;

- par l'observation éventuelle, sur les rangées fondamentales des spectres de Weissenberg ou de précession ($Cu K\alpha$, $Mo K\alpha$) de quelques taches intermédiaires, d'intensités très faibles, dont les positions sont conformes aux modèles proposés, représentés sur la Fig. 3.

Dans le cas des polytypes $12H$ et $48R$, on observe effectivement que la période de la projection de la maille est le triple de celle du type $2H$. Pour les polytypes $8H$ et $24R$, la période doit être égale à quatre fois celle du type $2H$; toutefois, aucune tache supplémentaire n'a pu être décelée. Ceci est peut-être dû au fait que les structures $8H$ et $24R$ ne constituant qu'une petite partie des cristaux examinés, les intensités sont extrêmement faibles.

Discussions sur la méthode d'approche structurale des polytypes

Généralement, la périodicité des polytypes est telle que les taches des rangées $h-k \neq 3p$ sont beaucoup trop proches pour être séparées si on utilise la radiation $Mo K\alpha$. Aussi, précédemment (Tronc & Huber, 1973), nous étions-nous bornés à l'étude des taches comprises dans la sphère de réflexion $Co K\alpha$. Nous avons montré, dans l'hypothèse où les couches atomiques sont équidistantes, que la séquence d'empilement d'un polytype pouvait être déterminée sans ambiguïté à

partir des intensités d'un petit nombre de taches $10.l$ ou $20.l$ successives.

Nous avons également présenté une méthode simple permettant, à partir des taches des rangées fondamentales, d'évaluer le taux d'occupation α des sites métalliques lacunaires ainsi que les coordonnées z des atomes de soufre (écart $\pm \varepsilon$ à la position idéale). Nous noterons qu'il eût été préférable de rapporter la variable ε à la distance entre plans atomiques consécutifs afin d'éviter l'essai de valeurs trop élevées de ce paramètre dans le cas des polytypes de grande période, et que nous avons omis de considérer l'influence d'un déplacement des plans métalliques lacunaires. Mais dans le domaine de $\sin \theta/\lambda$ considéré, des déplacements atomiques comparables à ceux qui existent dans les structures $12R$ et $4H$ ont peu d'influence: les variations de position des atomes de soufre sont pratiquement sans effet, et celles des atomes de titane situés dans les plans lacunaires n'affectent que les taches les plus éloignées. Le taux d'occupation α des sites métalliques lacunaires reste donc le paramètre principal.

Nous avons vérifié *a posteriori* cette méthode sur le polytype $12R$. En affinant sur les intensités des taches fondamentales comprises dans la sphère de réflexion $Co K\alpha$, un facteur d'échelle, un facteur de température global isotrope et le paramètre α , on obtient pour ce dernier une valeur dont l'écart à la valeur calculée par affinement sur toutes les taches ($Mo K\alpha$) est inférieur à 15%. Cette différence, quoique notable, n'a pas de répercussions importantes sur les intensités des taches $10.l$ et $20.l$ comprises dans la sphère $Co K\alpha$. Les déplacements atomiques n'ont pas, eux non plus, de grande influence.

La méthode utilisée pour établir la validité d'un empilement atomique nous semble donc parfaitement justifiée. Néanmoins, pour effectuer une détermination structurale précise, il est indispensable d'utiliser les deux radiations $Co K\alpha$ et $Mo K\alpha$.

- La première permet la mesure des intensités des taches $10.l$ et $20.l$. Ceci conduit à la détermination de la séquence d'empilement, le taux d'occupation des plans lacunaires étant évalué à partir des intensités des réflexions fondamentales. Mais le domaine exploré en $\sin \theta/\lambda$ est peu étendu ($\sin \theta/\lambda < 0,65$).

- Avec la seconde, les taches des rangées [$10.l$] et [$20.l$] sont généralement trop proches pour que leurs intensités puissent être mesurées. Mais par contre, le nombre des taches accessibles sur les rangées fondamentales est plus que doublé ($\sin \theta/\lambda < 1,41$). On peut alors obtenir de façon beaucoup plus précise les divers paramètres de la structure et notamment la composition.

Cette méthode ne peut être appliquée qu'à des cristaux constitués d'une seule variété. La sélection de tels cristaux présente malheureusement un caractère aléatoire.

Conclusion

Nous avons déterminé de façon précise la composition et les divers paramètres de la structure $12R TiS_{1,697}$.

Les valeurs des distances interatomiques obtenues sont pratiquement identiques à celles que Norrby & Franzen (1970) donnent pour la structure $4H$ $TiS_{1,629}$.

Les deux empilements $4H$ et $12R$ ont des énergies très voisines. En effet, si on néglige les déplacements des atomes de soufre, des différences dans l'expression de l'énergie d'empilement apparaissent seulement au niveau des interactions entre quatrièmes voisins. La coexistence des deux variétés est très fréquemment observée. La transformation de la structure $4H$ en $12R$ peut être expliquée très simplement par l'existence de fautes d'empilement dans les plans lacunaires répétées périodiquement par des dislocations (Legendre, Moret, Tronc & Huber, 1975).

Le rôle des atomes de titane situés dans les plans lacunaires est important puisque le polytypisme n'apparaît que dans un domaine de composition restreint. Le modèle de la répartition aléatoire, bien qu'expliquant parfaitement les intensités des taches de diffraction est vraisemblablement trop schématique. Les études en cours, par diffraction d'électrons et de rayons X, révèlent la présence de diffusions anormales. Ces diffusions pourraient être liées à l'existence d'ordre à courte distance dans les plans métalliques lacunaires.

Seules les structures de base $4H$ et $12R$ ont été étudiées de façon précise du point de vue cristallographique, mais nous pensons que les résultats obtenus sont applicables à d'autres polytypes. Les distances interatomiques dans le domaine considéré ne semblent pas très sensibles aux variations de composition ou de structure.

Nous remarquerons que, malgré le caractère non-stoechiométrique fondamental du système étudié, le terme polytypisme nous paraît justifié. Les notions de polytypes et de phases thermodynamiques ne nous semblent pas contradictoires, contrairement à l'opinion de Tilley (1973). Lorsqu'on invoque les conditions thermodynamiques dans lesquelles se forment les cristaux polytypiques, il faut en effet rappeler qu'il ne s'agit que de conditions globales pour une même

préparation. Les fluctuations locales de composition, température, pression, *etc.* . . . ne peuvent être décelées à l'intérieur de l'ampoule de synthèse ou lors de la croissance d'un monocristal. La coalescence de plusieurs structures complique l'analyse quantitative puisque l'on doit alors considérer des compositions locales pour des zones parfois très peu étendues. Le problème reste posé, mais on doit remarquer que même s'il existait une relation de cause à effet pour une variété polytypique donnée, les différences de composition mises en jeu pourraient être d'un ordre de grandeur non décelable expérimentalement, au même titre que les fluctuations thermodynamiques lors de la croissance. Aussi pensons-nous qu'il est justifié d'insister sur l'aspect structural du polytypisme (Verma & Krishna, 1966).

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM 305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- FLINK, E., WIEGERS, G. A. & JELLINEK, F. (1966). *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **85**, 869-872.
- GAMBLE, F. R. (1974). *J. Solid State Chem.* **9**, 358-367.
- JEANNIN, Y. (1962). *Ann. Chim.* **7**, 57-83.
- LEGENDRE, J. J., MORET, R., TRONC, E. & HUBER, M. (1975). En préparation.
- MORET, R. & HUBER, M. (1975). En préparation.
- NORRBY, L. J. & FRANZEN, H. (1970). *J. Solid State Chem.* **2**, 36-41.
- TILLEY, R. J. D. (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 213-221.
- TRONC, E. (1972). *Polytypisme dans le système titane-soufre*. Thèse, Paris VI.
- TRONC, E. & HUBER, M. (1973). *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 2045-2058.
- VERMA, A. R. & KRISHNA, P. (1966). *Polymorphism and Polytypism in Crystals*. p. 61. New York: John Wiley.
- WIEGERS, G. A. & JELLINEK, F. (1970). *J. Solid State Chem.* **1**, 519-525.