

*Acta Cryst.* (1976). B32, 1302

**Structure d'un nouveau polytype de sulfure de titane: 24R.** Par R. MORET 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 29 octobre 1975, accepté le 26 novembre 1975)

The atomic structure of a new polytype of titanium sulphide has been determined. It belongs to the space group  $R3m$  and its Zhdanov symbol is  $(3221)_3$ . In the same crystal the variety  $4H$  is present. Nevertheless a quantitative analysis of the intensities has been achieved.

### Introduction

Les structures de quatre polytypes de sulfure de titane ont été déterminées récemment (Tronc & Huber, 1973). Il s'agit des structures  $8H$ ,  $10H$ ,  $12H$ ,  $48R$  dont les représentations en notation de Zhdanov sont  $3212$ ,  $321112$ ,  $312312$ ,  $(31231231)_3$ . Une couche d'atomes de titane sur deux est lacunaire, de sorte qu'il est nécessaire d'ajouter au symbole précédent une indication précisant la position des plans métalliques. Par convention, nous écrivons le symbole de Zhdanov de façon à ce que l'origine de la maille soit située dans un plan d'atomes non lacunaire.

De nombreuses autres structures ont été identifiées, sans que les conditions requises pour la détermination de leur séquence d'empilement aient été réunies. En effet, la présence de désordre important, le mélange de structures différentes dans le même échantillon (en épitaxie parfaite ou présentant une faible désorientation relative) sont des phénomènes fréquents qui rendent d'autant plus difficile et incertaine la résolution structurale. L'espèce  $24R$  n'ayant pu être observée seule, nous avons effectué notre étude sur un cristal au sein duquel se trouve également la variété  $4H$ .

### Détermination structurale

La préparation des cristaux a été faite à partir des éléments, par chauffage à  $850^\circ\text{C}$  pendant deux jours, en ampoule de silice scellée sous vide. Le cristal choisi est un prisme hexagonal irrégulier de dimensions approximatives  $0,06 \times 0,04 \times 0,02$  mm. Différents clichés de cristal oscillant et de Weissenberg ont été effectués. Leur examen nous fournit le nombre de couches de soufre de la maille (24) et nous indique que la symétrie est rhomboédrique.

Sur les rangées de type  $10L$ , les systèmes de réflexions correspondants à  $4H$  et  $24R$  ne se recouvrent pas et c'est la raison du choix de ce cristal parmi des mélanges moins favorables à cet égard ( $24R$  et  $12R'$  par exemple). D'autre part, le volume des deux variétés en présence est comparable.

La mesure des intensités des réflexions  $00L$  et  $10L$  a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre manuel en utilisant la radiation  $\text{Co } K\alpha$ . Cette longueur d'onde présente l'avantage d'une bonne séparation des réflexions lors de la mesure. Les corrections de Lorentz et de polarisation ont été effectuées.

Dans la partie du diagramme de phases du système titane-soufre dans laquelle se placent nos cristaux (proximité de  $\text{TiS}_2$ ) la nonstoechiométrie résulte de l'existence de plans lacunaires de titane alternés avec des plans compacts. Nous avons admis qu'il en était de même pour la variété  $24R$ . Avec cette hypothèse les réflexions fondamentales  $00L$  ne dépendent que de la composition du cristal et nous avons supposé qu'elle est homogène c'est-à-dire que les parties  $4H$  et  $24R$  ont la même composition. Les quatre premières réflexions  $00L$  permettent de déterminer cette composition caractérisée par le taux de remplissage ( $\alpha$ ) des couches métalliques lacunaires. On introduit un facteur de température global isotrope dans l'ajustement des facteurs de structure observés et calculés. Les résultats sont présentés dans le Tableau I et conduisent à la formule  $\text{TiS}_{1,80 \pm 0,02}$  ( $\alpha = 0,11 \pm 0,01$ ,  $\beta = 0,60 \pm 0,05$ ).

L'examen des intensités des réflexions  $10L$ ,  $10\bar{L}$ ,  $\bar{1}0L$  et  $\bar{1}0\bar{L}$  révèle que l'influence de l'absorption est sensible; son caractère anisotrope permet de localiser les deux structures  $4H$  et  $24R$ : elles forment deux blocs superposés dans la direction  $c$ , comme le laissait prévoir l'observation de la morphologie du cristal. La correction d'absorption pour les réflexions  $10L$  ne peut être faite de façon précise dans ces conditions. Pour rendre compte approximativement de l'effet d'absorption de la partie  $4H$ , nous avons fait différents essais. Nous avons ajusté les valeurs calculées de l'intensité aux valeurs observées en introduisant comme paramètre supplémentaire la hauteur d'un prisme hexagonal de même section que celle du cristal réel. La valeur de l'absorption pour ce prisme est calculée à l'aide d'un programme que nous avons écrit car les conditions de mesure des intensités par rapport au faciès cristallin permettent d'obtenir l'expression littérale de la correction d'absorption. Les ré-

Tableau 1. *Facteurs de structure observés et calculés*

00L			10L			10L			10L			10L		
L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>	L	F <sub>o</sub>	F <sub>c</sub>
12	716	714	1	76	102	25	307	252	2	102	135	26	370	442
24	181	207	4	148	141	28	364	305	5	168	257	29	664	747
36	500	497	7	296	307	31	581	653	8	277	273	32	299	337
48	1131	1134	10	256	295	34	310	282	11	780	684	35	554	537
			13	732	728	37	429	480	14	309	383	38	230	187
			16	390	391	40	250	212	17	774	755	41	286	245
			19	783	832	43	222	203	20	342	324	44	-	116
			22	453	469	46	24	71	23	310	265	47	-	44

