

Structure Cristalline de CrEr₂S₄

PAR A. TOMAS, R. CHEVALIER, P. LARUELLE ET B. BACHET*

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Structurale, associé au CNRS n° 200), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cédex 06, France

(Reçu le 17 mai 1976, accepté le 9 juin 1976)

The crystal structure of CrEr₂S₄ has been determined by three-dimensional X-ray diffraction. The crystals are orthorhombic, space group *Pb2₁a*, with eight formula units per cell and unit-cell dimensions: $a = 12.555$ (6), $b = 12.481$ (6), $c = 7.536$ (4) Å. The structure refined by least-squares methods to a final value of 0.064 for 1071 reflexions. The metal atoms lie on their sites without any tendency to statistical disorder. Of the Er atoms, two have a regular octahedral coordination and one a coordination number of seven. The atoms of divalent chromium lie at the centre of an octahedron distorted by the Jahn–Teller effect.

Patrie & Chevalier (1966) ont décrit une famille de sulfures ternaires orthorhombiques de formule ML₂S₄ résultant de la combinaison de sulfures L₂S₃ des terres rares et de sulfures MS des métaux de transition et dans lesquels M représente le manganèse, le fer ou le chrome et L un lanthanide lourd (Dy, Ho, Er, Tm, Yb) ou l'yttrium. La structure du composé MnY₂S₄ a été résolue par Chevalier (1968).

Les diffractogrammes de poudre de tous ces composés indiquent que les dérivés du chrome ont un comportement différent de ceux des dérivés du fer ou du manganèse. Au cours de cette étude, il s'est avéré que la structure des composés du chrome est une surstructure de celle des dérivés du manganèse. Le travail qui est reporté dans cet article devrait logiquement venir après une description détaillée de la structure de MnY₂S₄. Mais des cristaux de bonne qualité de cette phase sont très difficiles à préparer et nous recherchons actuellement de bons cristaux de MnEr₂S₄. Ainsi, remettant à plus tard un affinement définitif de cette structure, nous utilisons les résultats obtenus par Chevalier (1968) comme point de départ de l'étude des dérivés du chrome, résultats fondés sur 357 intensités mesurées.

Chevalier a montré que MnY₂S₄ a pour maille: $a = 12,62$, $b = 12,75$, $c = 3,78$ Å; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; $Z = 4$, et cristallise dans le groupe *Bb2₁m*. Tous les atomes sont en position 4(a).

Groupe spatial et paramètres de CrEr₂S₄

Dans une masse fondue à 1850°C de CrEr₂S₄, nous isolons un éclat de forme irrégulière, grossièrement parallélépipédique qui se révèle monocristallin. Des diagrammes de précession mettent en évidence une maille de symétrie orthorhombique correspondant aux paramètres: $a = 12,555$ (6), $b = 12,481$ (6), $c = 7,536$ (4) Å, $Z = 8$.

Ces réflexions obéissent aux conditions d'existence: $0kl$, $k = 2n$; $hk0$, $h = 2n$; $h00$, $h = 2n$; $0k0$, $k = 2n$, qui sont compatibles avec les groupes spatiaux *Pb2₁a* (non centré) et *Pbma* (centré), permutations respectives des groupes *Pca2₁* (n° 29) et *Pbcm* (n° 57) des *International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Les intensités de 1071 réflexions satisfaisant au critère statistique $I > 2\sigma(I)$ ont été enregistrées avec le rayonnement Mo K α ($\lambda = 0,7107$ Å) sur un diffractomètre à quatre cercles jusqu'à un θ_{\max} de 34°. La vitesse de balayage constante est égale à 0,050° s⁻¹. Le fonds continu a été évalué dans une série de mesures séparées et étudié statistiquement dans l'espace réciproque. Sa valeur retranchée de chaque réflexion est une fonction de θ seul. Chaque réflexion a été corrigée du facteur de Lorentz–polarisation. L'absorption est négligée à cause de la petite taille du cristal grossièrement parallélépipédique et dont les dimensions sont voisines de 100 μm .

Détermination de la structure

Sous-structure

Ce paramètre c de notre cristal est presque le double de celui de MnY₂S₄ alors que a et b sont très voisins. En outre, nous observons deux particularités dans la distribution des intensités des réflexions. D'une part, dans les strates avec $l = 2n$ les intensités sont reportées, selon h et k , suivant la même loi que pour MnY₂S₄ strate $l = n$, d'autre part, les réflexions avec $l = 2n + 1$ sont toutes beaucoup plus faibles dans leur ensemble que les réflexions d'indice $l = 2n$. La structure de CrEr₂S₄ est par conséquent une surstructure de celles des composés isostructuraux du manganèse. Nous prenons donc comme première hypothèse les coordonnées des atomes de MnY₂S₄ et utilisons une répartition de métaux identique à celle qui a été trouvée par Chevalier pour MnY₂S₄ où les atomes de manganèse et d'yttrium sont en désordre statistique sur deux sites; un troisième site étant occupé par de l'yttrium pur.

En ne conservant que les 749 réflexions de sous-structure ($l = 2n$), deux cycles d'affinement où varient

* Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, Paris VI, Tour 16, 2ème étage, 4 place Jussieu, 75230 Paris Cédex, France.

les coordonnées atomiques, le facteur d'échelle et le facteur d'agitation thermique conduisent à un facteur R de 0,10. Ce premier résultat nous assure d'une grande similitude des deux structures et confirme les résultats de Chevalier.

Surstructure

En première approximation, la structure de CrEr_2S_4 est donc formée par la juxtaposition de deux motifs MnY_2S_4 décalés de $c/2$. L'absence d'un effet piézo-électrique mesurable sur la poudre ne nous permettant pas de choisir *a priori* entre les deux groupes spatiaux $Pb2_1a$ (non-centrosymétrique) et $Pbma$ (centrosymétrique), nous allons commencer notre étude structurale dans le groupe $Pb2_1a$ car la distribution des atomes dans la structure approchée ne présente pas de centre de symétrie.

Les coordonnées d'un atome du modèle MnY_2S_4 vont donner celles de deux atomes de la structure décalés de $c/2$. A cette duplication s'ajoute une translation générale $O'O$ qui fait passer de l'origine O' usuellement prise dans $Bb2_1m$ (sur l'axe hélicoïdal contenant le miroir m) à l'origine O habituelle de $Pb2_1a$ (sur 2). $O'O$ a pour composantes $-\frac{1}{4}, y, +\frac{1}{8}$, puisque l'origine sur 2₁ est glissante. Nous prenons $y=0$, ce qui fait qu'un atome x, y, z , du modèle MnY_2S_4 génère deux atomes de la structure: $x=x_1+\frac{1}{4}$; $y=y_1$; $z=z_1-\frac{1}{8}$; et $x=x_1+\frac{1}{4}$; $y'=y_1$; $z=z_1+\frac{3}{8}$.

En désignant ainsi par le symbole γ' les atomes déduits de l'atome γ par une translation de $c/2$, notre hypothèse contient six sites métalliques 1, 1' et 2, 2' contenant 50% d'erbium et 50% de chrome selon la répartition antérieurement trouvée pour MnY_2S_4 et 3 et 3' occupés par de l'erbium pur.

Dans MnY_2S_4 , les atomes sont dans les miroirs m et ont donc une cote fixe ($z=0$ et $\frac{1}{2}$); les cotes des atomes dans la surstructure ont pour valeurs $\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{5}{8}, \frac{7}{8}$, et ne sont pas fixées cette fois par la symétrie. Mais la distribution très semblable des intensités entre les strates l et $l+4$ que nous observons dans le réseau réciproque de CrEr_2S_4 impose que les cotes des atomes restent

très voisines des quatre valeurs indiquées. Dans un premier temps nous maintenons donc fixes les cotes z des atomes.

Nous avons affiné conjointement le facteur d'échelle, les coordonnées x, y de tous les atomes, le facteur d'agitation thermique des atomes d'erbium des sites 3 et 3' et celui de tous les atomes de soufre, le facteur d'occupation des sites mixtes 1, 1', 2, 2'. L'évolution des facteurs d'occupation, dont la somme garde spontanément un sens chimique cohérent au cours des affinements, montre que le site 1' contient un atome d'erbium pur. Quatre cycles d'affinement où varient les facteurs d'occupation des sites 1, 2, 2', le site 1' restant occupé par de l'erbium pur, font passer le facteur R de 0,18 à 0,12. L'évolution des coefficients d'occupation indiquent que les sites 1 et 2' sont occupés par le chrome et le site 2 par l'erbium. Après quatre cycles d'affinement portant sur les coordonnées x, y, z et les facteurs d'agita-

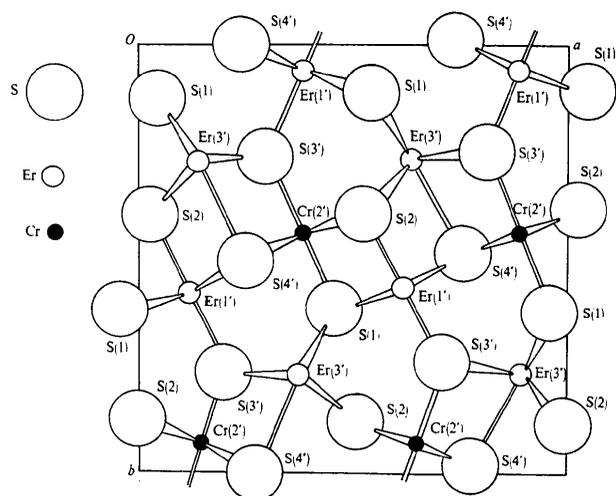


Fig. 1. Projection de la maille de CrEr_2S_4 parallèlement à c où ne figurent que les atomes ayant des cotes en z voisines de $\frac{1}{8}$ et $\frac{3}{8}$.

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$) avec leurs écarts types entre parenthèses

$$B = \exp [-(B_{11}h^2 + B_{22}k^2 + B_{33}l^2 + B_{12}hk + B_{23}kl + B_{31}lh)].$$

		x	y	z	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{31}	B_{23}
Site 1	Cr(1)	0,391 (1)	0,070 (1)	0,858 (1)	15 (5)	7 (7)	20 (18)	3 (4)	3 (9)	-6 (1)
Site 2	Er(2)	0,373 (1)	0,437 (1)	0,887 (1)	10 (1)	23 (1)	23 (3)	-3 (1)	3 (3)	4 (3)
Site 3	Er(3)	0,636 (1)	0,264 (1)	0,878 (1)	14 (1)	32 (3)	41 (4)	1 (1)	3 (5)	7 (6)
Site 1'	Er(1')	0,389 (1)	0,076 (1)	0,375 (1)	11 (1)	28 (2)	35 (4)	2 (1)	8 (3)	20 (6)
Site 2'	Cr(2')	0,377 (1)	0,438 (1)	0,379 (1)	16 (4)	21 (6)	25 (9)	1 (1)	-2 (13)	-23 (15)
Site 3'	Er(3')	0,636 (1)	0,271 (1)	0,378 (1)	14 (1)	42 (3)	41 (5)	-2 (1)	11 (4)	-34 (7)
	S(1)	0,549 (1)	0,129 (1)	0,613 (3)	27 (9)	50 (20)	45 (11)	0 (4)	-4 (3)	-3 (3)
	S(2)	0,512 (1)	0,386 (1)	0,619 (3)	17 (8)	9 (9)	36 (20)	-2 (2)	2 (2)	7 (7)
	S(3)	0,288 (1)	0,242 (1)	0,883 (3)	19 (8)	22 (9)	35 (20)	3 (3)	-1 (1)	-26 (20)
	S(4)	0,744 (1)	0,494 (1)	0,849 (3)	17 (9)	35 (11)	58 (38)	12 (8)	12 (12)	13 (18)
	S(1')	0,526 (1)	0,132 (1)	0,119 (3)	31 (9)	40 (11)	43 (26)	-17 (7)	13 (21)	-27 (18)
	S(2')	0,529 (1)	0,394 (1)	0,120 (3)	15 (8)	33 (9)	33 (22)	2 (2)	1 (1)	-4 (1)
	S(3')	0,291 (1)	0,268 (1)	0,382 (3)	11 (8)	52 (11)	52 (22)	-1 (1)	-3 (2)	4 (1)
	S(4')	0,727 (1)	0,495 (1)	0,353 (3)	21 (9)	23 (10)	12 (3)	-6 (6)	3 (1)	-4 (1)

tion thermique isotrope des atomes, le facteur R atteint la valeur de 0,09.

A ce stade, pour vérifier que ce ne sont pas les contraintes que nous avons imposées ($z = \text{constante}$) qui conduisent à la répartition observée, nous faisons varier simultanément les coordonnées x, y, z de tous les atomes, les facteurs d'occupation des six sites métalliques, dont les facteurs d'agitation thermique sont maintenues fixes et les facteurs d'agitation thermique des atomes de soufre. Dans ces conditions, aucune corrélation forte ne se manifeste; les facteurs d'occupation des sites restent stationnaires et la valeur du facteur R stable à 0,09.

Le choix du groupe $Pb2_1a$ est confirmé par la très bonne convergence de l'affinement et parce que le miroir m du groupe $Pbma$ serait incompatible avec la distribution des atomes d'erbium et de chrome sur les sites métalliques.

L'introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope pour chaque atome d'erbium, de chrome et de soufre abaisse le facteur R à 0,064.*

Description de la structure

Sur la Fig. 1 représentant la projection de la maille parallèlement à c ne figurent pour des raisons de clarté que les atomes ayant des cotes en z voisines de $\frac{3}{8}$ et de $\frac{5}{8}$. Les coordonnées atomiques sont données dans le Tableau 1 et les distances métal-soufre dans le Tableau 2.

Nous remarquons l'existence de deux types de configuration pour les atomes d'erbium: (i) les atomes Er(3) et Er(3'), de coordination sept, sont liés à six atomes de soufre situés aux sommets d'un prisme à base

triangulaire et de plus à un septième atome de soufre de cote z voisine mais à une distance proche de 3 Å, légèrement supérieure aux précédentes; (ii) les atomes d'erbium Er(2) et Er(1') occupent le centre d'octaèdres peu déformés et ont une coordination égale à six. Ces deux sites hexacoordinés correspondent aux sites où Mn et Y étaient en désordre statistique dans MnY_2S_4 .

Les distances moyennes Er(2)-S et Er(1')-S sont de 2,67 Å alors que celles relatives aux atomes Er(3) et Er(3') sont significativement supérieures (2,77 Å) ce qui est en relation avec une coordination plus élevée.

Les atomes de chrome Cr(1) et Cr(2') sont situés au centre d'octaèdres déformés.

Les distances moyennes Cr(1)-S et Cr(2')-S sont respectivement de 2,62 et de 2,61 Å. Comme le montre le Tableau 2, on peut distinguer dans chaque octaèdre deux liaisons longues presque exactement dans le prolongement l'une de l'autre et valant en moyenne: 2,85 pour Cr(1) et 2,82 Å pour Cr(2'). Les quatre autres distances sont groupées autour d'une valeur nettement plus courte en moyenne: 2,50 pour Cr(1) et 2,51 Å pour Cr(2').

Une telle déformation des octaèdres de soufre autour de l'atome de chrome doit sans doute être attribuée à l'effet Jahn-Teller que présente souvent dans de tels composés le chrome divalent. Le rapport des moyennes des distances interatomiques longues et courtes: 1,13 pour Cr(1) et 1,12 Å pour Cr(2') est un peu inférieur à celui que l'on observe pour les composés où l'effet Jahn-Teller se manifeste pleinement: 1,18 Å, Jellinek (1957). Cette diminution est très vraisemblablement en relation avec la présence du second cation Er^{3+} dans la structure, qui impose des contraintes et empêche le rapport d'atteindre sa valeur normale. C'est pour une raison analogue que Guen, N'guyen, Eholié & Flahaut (1975) ont noté une diminution du même rapport quand le chrome divalent est progressivement remplacé par un cation inactif: Fe^{2+} dans une solution solide de FeI_2 dans CrI_2 .

La distance moyenne entre deux atomes de soufre est de 3,67 Å, l'écart maximum par rapport à cette valeur étant de 0,29 Å.

Tandis que dans MnY_2S_4 le manganèse pouvait occuper le site de l'yttrium coordonné six fois avec un environnement à peu près régulier, le chrome dans $CrEr_2S_4$ à cause de la contrainte qu'impose l'effet Jahn-Teller se place sur des sites propres ce qui explique l'existence d'une maille deux fois plus grande.

Références

- CHEVALIER, R. (1968). Thèse de 3ème cycle. Faculté des Sciences, Paris.
 GUEN, L., N'GUYEN, H. D., EHOlié, R. & FLAHAUT, J. (1975). *Ann. Chim. Paris*, **1**, 39-46.
International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
 JELLINEK, F. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 620-628.
 PATRIE, M. & CHEVALIER, R. (1966). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **263**, 1061-1064.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31947: 19 pp., 1 microfiche). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Distances erbium-soufre et chrome-soufre

Cr(1)-S(1)	2,74 (2) Å	Cr(2')-S(1)	2,45 (2) Å
Cr(1)-S(1')	2,63 (2)	Cr(2')-S(3')	2,51 (2)
Cr(1)-S(2')	2,58 (2)	Cr(2')-S(2')	2,77 (2)
Cr(1)-S(4)	2,96 (2)	Cr(2')-S(4)	2,42 (2)
Cr(1)-S(4)	2,42 (2)	Cr(2')-S(4')	2,86 (2)
Cr(1)-S(3)	2,38 (2)	Cr(2')-S(2)	2,66 (2)
Er(2)-S(2)	2,67 (2)	Er(1')-S(1)	2,75 (2)
Er(2)-S(3)	2,69 (2)	Er(1')-S(2)	2,64 (2)
Er(2)-S(4)	2,60 (2)	Er(1')-S(4)	2,66 (2)
Er(2)-S(1')	2,74 (2)	Er(1')-S(1')	2,68 (2)
Er(2)-S(2')	2,70 (2)	Er(1')-S(3')	2,65 (2)
Er(2)-S(4')	2,64 (2)	Er(1')-S(4')	2,67 (2)
Er(3)-S(1)	2,80 (2)	Er(3')-S(1)	2,788 (2)
Er(3)-S(2)	2,87 (2)	Er(3')-S(2)	2,825 (2)
Er(3)-S(3)	2,63 (2)	Er(3')-S(3)	2,724 (2)
Er(3)-S(4)	3,07 (2)	Er(3')-S(1')	2,937 (2)
Er(3)-S(1')	2,82 (2)	Er(3')-S(2')	2,755 (2)
Er(3)-S(2')	2,77 (2)	Er(3')-S(3')	2,722 (2)
Er(3)-S(3')	2,70 (2)	Er(3')-S(4')	3,03 (2)