

## Structure Cristalline du Sulfure de Lanthane et d'Indium $\text{La}_3\text{InS}_6$

PAR DANIEL CARRÉ, MICHELINE GUITTARD ET CLAUDE ADOLPHE

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

(Reçu le 21 février 1978, accepté le 16 mai 1978)

$\text{La}_3\text{InS}_6$  is orthorhombic, space group  $P2_12_12$  with cell constants:  $a = 16.912$  (9),  $b = 13.946$  (5),  $c = 4.079$  (2) Å,  $Z = 4$ ,  $D_m = 5.2$ ,  $D_c = 5.1$  g cm<sup>-3</sup>. The crystal structure has been determined from four-circle diffractometer data by direct methods and Fourier syntheses, and refined by a least-squares method. The final  $R$  value is 0.033. The La atoms are in sevenfold or eightfold coordination. The In atoms are in fourfold or sixfold coordination.

### Introduction

Au cours de l'étude des systèmes  $\text{Ln}_2\text{S}_3\text{--In}_2\text{S}_3$ , des monocristaux d'une phase nouvelle ont été isolés à partir d'une préparation obtenue par mélange en quantité équimoléculaire de deux sulfures  $\text{In}_2\text{S}_3$  et  $\text{La}_2\text{S}_3$  en ampoule de silice scellée sous vide, chauffage à 1200°C et refroidissement lent. Le cérium, le praséodyme et le néodyme donnent, dans des conditions de préparation identiques, la même phase cristalline.

### Données cristallographiques

Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles de couleur noire, allongées parallèlement à l'axe  $c$ . Le réseau est orthorhombique, de paramètres  $a = 16,912$  (9),  $b = 13,946$  (5),  $c = 4,079$  (2) Å. Les extinctions systématiques correspondent au groupe spatial  $P2_12_12$ . Le mode de préparation des monocristaux permet d'envisager une formule du type  $\text{LaInS}_3$ . La densité calculée  $D_c = 4,9$  g cm<sup>-3</sup> est en assez bon accord avec la densité mesurée  $D_m = 5,2$  g cm<sup>-3</sup> pour quatre masses formulaires  $\text{LaInS}_3$  par maille.

Les intensités de 2183 réflexions indépendantes sont collectées jusqu'à l'angle  $2\theta = 65^\circ$  sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex (monochromateur de graphite) avec un balayage sur  $\omega - 2\theta$  dans l'intervalle des angles  $-0,7^\circ + 2\theta_1$  et  $0,7^\circ + 2\theta_2$ ,  $\theta_1$  et  $\theta_2$  étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène. Nous ne conservons que les 1793 réflexions dont les intensités mesurées  $I$  sont telles que  $I > 2\sigma(I)$ , l'écart-type  $\sigma(I)$  sur la mesure de l'intensité  $I$  étant déduit du taux de comptage effectué par l'appareil. Ces réflexions sont corrigées des facteurs de Lorentz–polarisation et mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

### Détermination de la structure

La résolution de la structure est réalisée en deux étapes: localisation des atomes lourds par les méthodes directes puis recherche de la position des atomes de soufre par analyse des densités électroniques tridimensionnelles.

Les facteurs de structure normalisés  $E$  sont calculés pour toutes les réflexions en prenant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson, soit  $B = 0,61$  Å<sup>2</sup>. Les phases des 100 facteurs de structure ayant les plus fortes valeurs normalisées ( $E > 1,77$ ) sont déterminées en appliquant le programme *MULTAN* élaboré par Germain, Main & Woolfson (1971) basé sur la formule de la tangente de Karle & Hauptman (1956). Trois réflexions choisies pour fixer l'origine et trois phases symboliques sont utilisées comme point de départ. Parmi les 32 solutions proposées, nous calculons à partir des 100 facteurs de structure sélectionnés précédemment la densité de Fourier correspondant à la solution ayant la meilleure combinaison des différentes 'figures de mérite'.

Cette densité électronique fait apparaître dans l'unité asymétrique quatre pics de poids à peu près équivalents et répartis approximativement dans les sections  $z = \frac{1}{4}$  et  $z = \frac{3}{4}$ .

Une première série d'affinements des positions atomiques effectuée avec le programme *ORFLS* de Busing, Martin & Levy (1962), en utilisant une table de diffusion moyenne entre celle de l'indium et celle du lanthane (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974) et en prenant un facteur d'agitation thermique global converge à  $R = 0,24$ .

Une série de densités électroniques permet de localiser dans un premier temps un nouvel atome lourd et cinq atomes de soufre, puis le dernier atome de soufre. Le facteur  $R$  après quelques cycles d'affinement est égal à 0,08.

Les atomes de lanthane ( $Z = 57$ ) et d'indium ( $Z =$

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
La(1)	0,28022 (3)	0,46285 (3)	0,2548 (3)
La(2)	0,10858 (3)	0,25069 (4)	0,2587 (3)
La(3)	0,35698 (3)	0,19043 (3)	0,7457 (3)
In(1)	0,0	0,5	0,7537 (5)
In(2)	0,0	0,0	0,4127 (4)
S(1)	0,0870 (1)	0,1012 (2)	0,766 (1)
S(2)	0,4827 (1)	0,1863 (2)	0,247 (1)
S(3)	0,3942 (1)	0,3921 (2)	0,755 (1)
S(4)	0,2173 (1)	0,3226 (2)	0,759 (1)
S(5)	0,2554 (1)	0,1130 (2)	0,248 (1)
S(6)	0,1018 (1)	0,4795 (2)	0,253 (1)

49) se différencie sans ambiguïté à partir de la valeur du facteur d'agitation thermique isotrope obtenue par chacun d'eux à l'issue de l'affinement précédent: un facteur d'agitation thermique élevé ( $>3,0$ ) indiquant un atome d'indium et un facteur trop faible ( $<0,10$ ) indiquant un atome de lanthane. On observe alors dans l'unité asymétrique trois atomes de lanthane en position générale 4(c) et deux atomes d'indium en positions spéciales 2(a) et 2(b), ce qui donne la formule définitive  $\text{La}_3\text{InS}_6$ ,  $Z = 4$ ,  $D_c = 5,1 \text{ g cm}^{-3}$ .

Le facteur  $R$  est alors égal à 0,055. Les facteurs de structure observés sont corrigés du phénomène d'absorption à partir d'un modèle cristallin de forme parallélépipédique et de dimensions  $30 \times 50 \times 200 \mu\text{m}$  ( $\mu = 170 \text{ cm}^{-1}$ ) au moyen du programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Le facteur  $R$  prend la valeur 0,04. Les atomes de lanthane et d'indium sont affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope. Deux derniers cycles d'affinement permettent d'obtenir un facteur  $R$  final de 0,033. Le Tableau 1 donne les coordonnées des différents atomes.\*

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 33678: 32 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

## Description de la structure

La Fig. 1 montre une vue en projection de la structure. A l'exception de l'atome d'indium In(2), tous les autres atomes sont à des cotes très voisines de 0,25 et de 0,75. Les deux atomes d'indium In(1) et In(2) de l'unité asymétrique sont en position particulière sur un axe binaire. L'atome d'indium In(1) a la coordination six et se trouve au centre d'un octaèdre irrégulier formé par six atomes de soufre (Tableau 2).

L'atome d'indium In(2) a la coordination quatre et se trouve au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de soufre.

Deux atomes de lanthane, La(1) et La(2), ont la coordination huit. Ils se trouvent au centre d'un prisme à base triangulaire, légèrement déformé, dont les sommets sont occupés par des atomes de soufre. Les deux autres atomes de soufre se trouvent approxi-

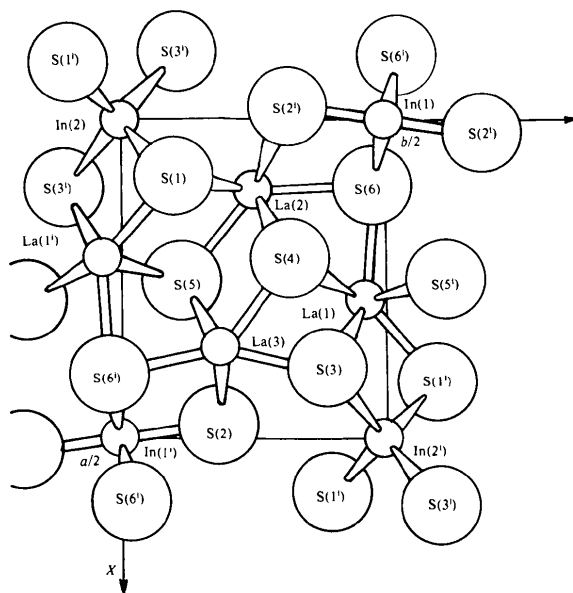


Fig. 1. Vue générale de la structure de  $\text{La}_3\text{InS}_6$  en projection sur  $xy$ . L'atome In(2) à l'origine est à la cote 0,413. Tous les autres atomes sont approximativement aux cotes 0,25 et 0,75.

Tableau 2. *Distances lanthane-soufre et indium-soufre (Å)*

Coordinnence									
La(1)	8	S(1 <sup>1</sup> )	2,96 (1)	S(3)	2,97 (1)	S(5)	2,97 (1)	S(3 <sup>3</sup> )	2,98 (1)
		S(5 <sup>5</sup> )	2,99 (1)	S(4)	3,01 (1)	S(6)	3,03 (1)	S(4 <sup>4</sup> )	3,03 (1)
La(2)	8	S(1)	2,92 (1)	S(4)	2,92 (1)	S(4 <sup>4</sup> )	2,93 (1)	S(1 <sup>1</sup> )	2,96 (1)
		S(2)	3,06 (1)	S(2 <sup>2</sup> )	3,09 (1)	S(5)	3,14 (1)	S(6)	3,19 (1)
La(3)	7	S(5)	2,87 (1)	S(3)	2,88 (1)	S(5 <sup>5</sup> )	2,89 (1)	S(2)	2,94 (1)
		S(2 <sup>2</sup> )	2,95 (1)	S(4)	3,00 (1)	S(6 <sup>6</sup> )	3,02 (1)		
In(1)	6	S(2 <sup>2</sup> ) × 2	2,61 (1)	S(6) × 2	2,68 (1)	S(6 <sup>6</sup> ) × 2	2,69 (1)		
In(2)	4	S(3 <sup>3</sup> ) × 2	2,44 (1)	S(1) × 2	2,50 (1)				

mativement dans le même plan que les atomes de lanthane.

Le troisième atome de lanthane La(3) a la coordination sept. L'environnement de cet atome dérive d'un octaèdre dans lequel un des sommets a été remplacé par deux atomes de soufre; le plan équatorial de cet octaèdre est parallèle à  $c$ , orientation toujours observée dans ce type de structure ( $\text{La}_{10}\text{Er}_9\text{S}_{27}$ , Carré & Laruelle, 1973). On remarque également, ce qui est couramment rencontré dans ce type de coordination, que les deux atomes de soufre S(3) et S(4) qui se trouvent approximativement dans le plan de l'atome de lanthane sont très proches l'un de l'autre. Leur distance mutuelle est de 3,15 Å, alors que les valeurs se situent usuellement autour de 3,60 Å.

Cette structure est en fait très comparable à celle du sulfure de samarium et d'indium  $\text{Sm}_3\text{InS}_6$  (Messain, Carré & Laruelle, 1977). Les projections sur le plan  $xOy$  des positions atomiques sont très sensiblement les mêmes dans les deux structures (Fig. 2). C'est essentiellement sur les paramètres de position atomique

le long de  $c$  que se présentent les différences les plus significatives. Avec le samarium, tous les atomes sont situés dans des plans de symétrie aux cotes 0 et  $\frac{1}{2}$ . Avec le lanthane, ces plans n'existent plus. Cependant tous les atomes se retrouvent approximativement aux cotes  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{3}{4}$  à part un seul atome, l'atome d'indium In(2) qui est à la cote  $z = 0,413$ , ce qui représente un déplacement de 0,35 Å par rapport à la cote 0,50 qu'il possède avec le samarium.

Les atomes de terres rares ont donc exactement les mêmes environnements dans les deux cas. Il en est de même pour les atomes d'indium In(1) qui se projettent au milieu des arêtes de la maille. Par contre, l'atome d'indium In(2) qui avait un environnement octaédrique dans  $\text{Sm}_3\text{InS}_6$  a ici un environnement tétraédrique. Les tétraèdres qui appartiennent à une même file le long de l'axe  $Oz$  sont indépendants les uns des autres.

### Conclusion

On retrouve dans cette structure avec le lanthane les environnements caractéristiques des lanthanides à coordination sept ou huit. Cependant, si l'environnement 8-prismatique est habituel pour les lanthanides légers, l'environnement 7-octaédrique est exceptionnel, ce dernier étant plutôt caractéristique des terres rares intermédiaires.

Les environnements tétraédriques et octaédriques de l'indium correspondent à ceux que l'on a l'habitude d'observer dans ce genre de composé.

### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 70–73.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 71–98. Birmingham: Kynoch Press.
- KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 635–651.
- MESSAIN, D., CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2540–2542.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.

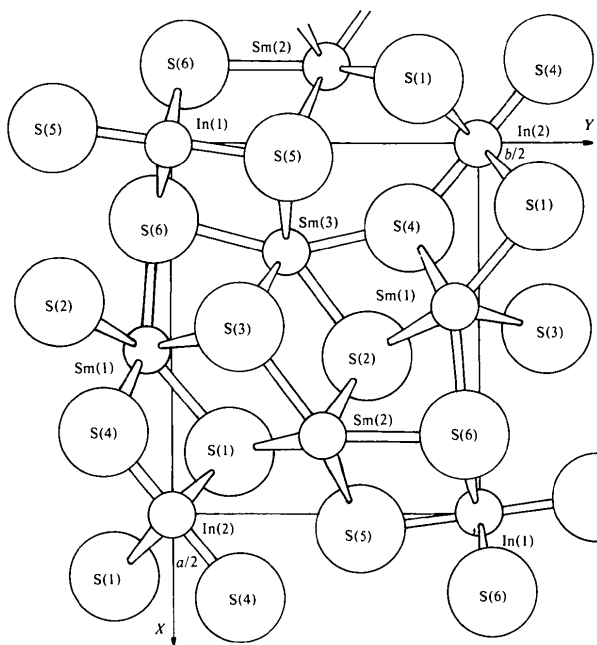


Fig. 2. Vue générale de la structure  $\text{Sm}_3\text{InS}_6$  en projection sur  $xOy$ . Seuls les atomes aux cotes 0 et  $\frac{1}{2}$  sont représentés.