

Structure de l'Oxysulfure d'Indium et de Lanthane $\text{In}_6\text{La}_{10}\text{O}_6\text{S}_{17}$

PAR L. GASTALDI

Laboratorio di Teoria e Struttura Elettronica, CNR, Montelibretti, CP 10, 00016 Monterotondo Stazione, Italie

ET D. CARRÉ ET M. P. PARDO

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS (Laboratoire de Chimie Minérale, Laboratoire de Physique), Université René Descartes, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 8 février 1982, accepté le 7 avril 1982)

Abstract

$\text{In}_6\text{La}_{10}\text{O}_6\text{S}_{17}$ is orthorhombic, space group *Immm* with cell constants $a = 26.45$ (1), $b = 15.81$ (1), $c = 4.060$ (1) Å, $Z = 2$. 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 0.037 for 1193 reflections. The In atoms are in fourfold or sixfold coordination. The La atoms are in sevenfold or eightfold coordination.

Introduction

Au cours de l'étude du système $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{In}_2\text{S}_3$, des monocristaux d'une phase nouvelle ont été isolés à partir d'une préparation obtenue lorsque le mélange en quantités équimoléculaires des deux composés $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ et In_2S_3 est chauffé, d'abord en ampoule de silice scellée sous vide à 1100 K, puis ensuite en creuset de graphite à 1500 K. La préparation obtenue n'est pas homogène et nous avons entrepris cette étude cristallographique dans le but d'identifier avec exactitude la phase cristallisée ainsi obtenue.

Données cristallographiques

L'étude structurale a été effectuée sur un monocristal de forme parallélépipédique de dimensions $40 \times 40 \times 250$ µm allongé suivant la direction [001]. Les clichés d'oscillation et de Weissenberg révèlent la présence d'une maille de symétrie orthorhombique et l'existence de la seule extinction systématique sur hkl : $h + k + l = 2n + 1$ conduit aux différents groupes d'espace possibles: *Immm*, *Imm2*, *I222* et *I2₁2₁*.

Les valeurs des paramètres, déterminés à 294 K, sont affinés par la méthode des moindres carrés sur 15 réflexions intenses mesurées au diffractomètre. La

masse volumique D_m , obtenue expérimentalement à 294 K, est égale à $5,3 \text{ Mg m}^{-3}$. Compte-tenu de la formule supposée ($\text{In}_6\text{La}_{10}\text{O}_6\text{S}_{17}$), ceci implique l'existence de huit groupements formulaires par maille et une masse volumique calculée de $5,23 \text{ Mg m}^{-3}$.

Détermination de la structure

A l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (monochromateur à lame de graphite) et un balayage en $\omega-2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène, nous avons collecté jusqu'à l'angle $2\theta = 65^\circ$, 1500 réflexions indépendantes. Nous ne conservons que les 1193 réflexions dont les intensités mesurées sont telles que $I > 3\sigma(I)$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit de l'écart-type σ_c sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif σ_r sur l'instabilité par la relation $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_r^2 I^2)^{1/2}$. L'écart-type relatif sur l'instabilité, égal à 0,03, a été déterminé à partir des intensités de deux réflexions choisies comme réflexions de référence et vérifiées toutes les 50 mesures. Après correction des facteurs de Lorentz et de polarisation, nous remarquons que les intensités des réflexions hkl de même parité en l sont semblables, ce qui suggère que tous les atomes sont situés dans des miroirs m de cote $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$, ce qui exclut par conséquent les groupes d'espace *I222* et *I2₁2₁*.

La résolution de la structure est alors réalisée en deux étapes: localisation des atomes de lanthane et d'indium par les méthodes directes, suivie de la recherche des positions des atomes de soufre et d'oxygène par analyse des densités électroniques tridimensionnelles.

Les facteurs de structure normalisés E ont été calculés, pour toutes les réflexions, en prenant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la

méthode statistique de Wilson, soit $B = 1,1 \text{ \AA}^2$. La distribution statistique des E présentant les caractéristiques d'une structure centro-symétrique, nous adoptons le groupe spatial *Immm*. La méthode utilisée est alors celle de l'addition symbolique (Germain & Woolfson, 1968). Celle-ci est appliquée aux $200 E$ supérieures à 1,63 (la plus forte valeur étant 3,17) à l'aide du programme *LSAM* (Germain, Main & Woolfson, 1971). Les deux réflexions choisies pour fixer l'origine et les quatre phases symboliques utilisées pour le départ donnent 16 solutions. Nous avons retenu celle dont le calcul de la densité de Fourier à partir des facteurs de structure des 200 réflexions sélectionnées précédemment, fait apparaître dans l'unité asymétrique six pics distincts pouvant être attribués aux atomes lourds de la structure.

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 $R = 0,20$. Une série de densités électroniques et d'affinements permet alors de localiser six atomes de soufre et deux atomes d'oxygène. Les atomes de lanthane ($Z = 57$) et d'indium ($Z = 49$) se différencient aisément à partir de la valeur du facteur d'agitation thermique isotrope obtenu par chacun d'eux à l'issue des affinements précédents: un facteur d'agitation thermique élevé ($> 3,0 \text{ \AA}^2$) indiquant un atome d'indium et un facteur trop faible ($< 0,1 \text{ \AA}^2$) indiquant un atome de lanthane. On observe alors dans l'unité asymétrique, trois atomes de lanthane et trois atomes d'indium, ce qui conduit à la formule $\text{In}_6\text{La}_{10}\text{O}_6\text{S}_{17}$, $Z = 2$, $D_c = 5,32$. Le facteur R est alors égal à 0,08 et nous remarquons que l'atome d'indium In(3) en position 4(g) sur l'axe Oy possède un facteur de température anormalement élevé ($6,5 \text{ \AA}^2$). Une densité

électronique des différences fait également apparaître un pic très proche de la position de l'atome In(3) (à $0,55 \text{ \AA}$) sur l'axe Oy , et de poids correspondant approximativement à $\frac{1}{2}$ atome d'indium. Nous introduisons alors dans l'affinement un nouvel atome d'indium In(4) dans la position correspondant à ce pic et nous affectons les deux atomes d'indium In(3) et In(4) d'un multiplicateur égal à 0,5. L'affinement converge vers un R égal à 0,06. Un essai d'affinement dans le groupe *Im2m* de façon à supprimer le miroir perpendiculaire à Oy n'a donné aucun résultat satisfaisant et la recherche d'une surstructure s'est révélée négative.

Un affinement des facteurs d'occupation des sites de ces deux atomes d'indium montre que les deux valeurs ne s'écartent pas de façon significative de 0,5. Nous avons donc admis que les deux atomes d'indium In(3) et In(4) occupaient ces deux positions de façon statistique avec un facteur d'occupation de 0,5 sur chacun des deux sites.

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 R final de 0,037. Le Tableau 1 donne les coordonnées des différents atomes.*

Description de la structure

La Fig. 1 montre une vue en projection de la structure. Deux atomes de lanthane La(1) et La(2) sont en position $8(n)$. L'atome de lanthane La(1) a la coordonnée 8. Il se trouve au centre d'un prisme à base triangulaire dont les sommets sont occupés par des atomes de soufre. Un septième atome de soufre et un atome d'oxygène sont situés dans le même plan de cote $z = 0$ que l'atome de lanthane, en avant des faces latérales du prisme; chacune des deux liaisons La(1)—S(4) et La(1)—O(1) est sensiblement perpendiculaire aux faces correspondantes du prisme. L'atome de lanthane La(2) a la coordonnée 7. L'environnement de cet atome dérive d'un octaèdre dans lequel un des sommets a été remplacé par deux atomes, le plan équatorial de l'octaèdre étant parallèle à l'axe c . Le troisième atome de lanthane La(3) est en position 4(e). Il a sensiblement le même environnement que l'atome de lanthane La(1), mais trois atomes de soufre sont remplacés par des atomes d'oxygène. Cet atome est donc coordonné à quatre atomes de soufre et quatre atomes d'oxygène.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et coefficients d'agitation thermique isotropes (Å^2)

$$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \pi^2 \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$$

	x	y	z	B_{eq}
La(1)	0,37867 (3)	0,25245 (5)	0	0,73 (3)
La(2)	0,22875 (3)	0,36856 (5)	0	0,63 (3)
La(3)	0,36478 (4)	0	0	0,71 (4)
In(1)	0,13126 (6)	0	0	1,17 (4)
In(2)	$\frac{1}{2}$	0,40944 (11)	0	2,11 (4)
In(3)	0	0,3509 (7)	0	4,72 (5)
In(4)	0	0,3856 (4)	0	2,83 (4)
S(1)	$\frac{1}{2}$	0	0	2,26 (16)
S(2)	0,1943 (1)	0,1940 (2)	0	0,73 (4)
S(3)	0,3158 (2)	$\frac{1}{2}$	0	0,99 (7)
S(4)	$\frac{1}{2}$	0,2456 (4)	0	1,18 (7)
S(5)	0,0718 (1)	0,1201 (2)	0	0,91 (5)
S(6)	0,0913 (1)	0,3723 (2)	0	0,93 (5)
O(1)	0,3182 (3)	0,1376 (6)	0	0,74 (13)
O(2)	0,1878 (5)	$\frac{1}{2}$	0	0,69 (20)

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36879: 9 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.

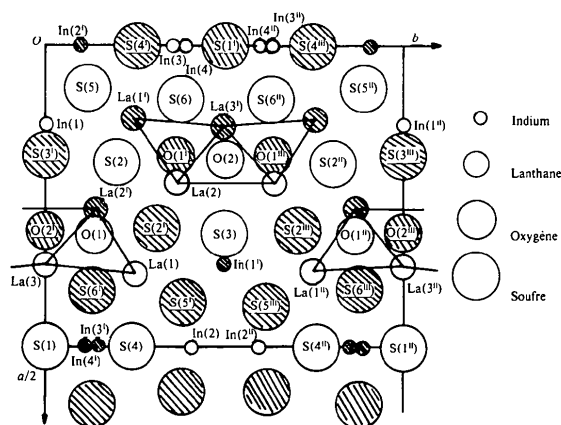


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction [001]. Les atomes de cote $z = \frac{1}{2}$ sont hachurés. Code des opérations de symétrie: nul x, y, z ; (i) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} - z$; (ii) $x, 1 - y, z$; (iii) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$.

L'environnement des atomes La(2) et La(3) met en évidence un début de formation de feuillet $(\text{LaO})_n$ perpendiculairement à la direction **a** avec une dislocation périodique de ces feuillets, parallèlement à la même direction **a**. Les atomes d'indium ont uniquement un environnement d'atomes de soufre. L'atome d'indium In(1), en position 4(e), se trouve exactement au centre d'un tétraèdre formé par quatre atomes de soufre (Tableau 2). Le deuxième atome d'indium In(2), en position 4(h), est caractérisé par une liaison avec un autre atome d'indium In(2ⁱⁱ) [distance In(2)–In(2ⁱⁱ) = 2,86 Å]. Ils forment donc des paires In–In à l'intérieur desquelles ils sont réunis par covalence. Leur distance interatomique est en effet très proche du double du rayon covalent de l'indium (2,88 Å). De telles distances sont également trouvées dans certains séléniures

d'indium (InSe: Likforman, Carré, Etienne & Bachet, 1975).

L'atome d'indium In(2) est également coordonné à cinq atomes de soufre, ce qui donne un environnement approximativement octaédrique.

Le troisième et le quatrième atome d'indium, en position 4(g), occupent de façon statistique deux sites très voisins, distants de 0,55 Å, avec des taux d'occupation de $\frac{1}{2}$. Ces deux atomes ont un environnement octaédrique d'atomes de soufre, mais leurs positions sont décentrées, de telle sorte que l'environnement de chacun d'eux est en fait pratiquement tétraédrique. Pour l'une des positions statistiques, c'est à dire pour In(3), les quatre distances In–S sont beaucoup plus homogènes (2,45 à 2,50 Å) que pour l'autre (2,43 à 2,71 Å). Cet environnement est tout à fait comparable à celui trouvé pour l'étain dans Eu_2SnS_5 (Jaulmes, Julien-Pouzol, Laruelle & Guittard, 1982).

Conclusion

On retrouve dans cette structure les environnements caractéristiques des lanthanides, à coordinence sept ou huit. On peut cependant remarquer que l'environnement 7 octaédrique est assez exceptionnel avec le lanthane et est généralement observé avec les terres rares intermédiaires. Les environnements tétraédriques et octaédriques de l'indium correspondent à ce que l'on a l'habitude d'observer dans ce genre de composé.

L'intérêt de cette structure est de montrer d'une part la présence de dislocations périodiques formées à partir d'une structure idéale à feuillets (LaO), et, d'autre part, un état d'oxydation inférieur de l'indium réalisé par la présence de liaisons In–In, liaisons observées dans certains chalcogénures d'indium.

Références

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et leurs écarts-type

La(1)–S(2')	2,926 (3) (× 2)	In(1)–S(3')	2,466 (3) (× 2)
La(1)–S(4)	3,211 (2)	In(1)–S(5)	2,466 (4) (× 2)
La(1)–S(5')	3,145 (3) (× 2)	In(2)–In(2 ⁱⁱ)	2,863 (4)
La(1)–S(6')	2,939 (3) (× 2)	In(2)–S(4')	2,589 (6)
La(1)–O(1)	2,420 (10)	In(2)–S(5')	2,819 (3) (× 4)
La(2)–S(2)	2,907 (4)	In(3)–In(4)	0,548 (11)
La(2)–S(2')	3,040 (3) (× 2)	In(3)–S(1')	3,110 (8) (× 2)
La(2)–S(3)	3,102 (4)	In(3)–S(4')	2,540 (7) (× 2)
La(2)–O(1')	2,381 (5) (× 2)	In(3)–S(6)	2,439 (4) (× 2)
La(2)–O(2)	2,343 (7)	In(4)–S(1')	2,719 (4) (× 2)
La(3)–S(6')	3,089 (3) (× 4)	In(4)–S(4')	2,902 (6) (× 2)
La(3)–O(1)	2,501 (10) (× 2)	In(4)–S(6)	2,424 (4) (× 2)
La(3)–O(2')	2,461 (8) (× 2)		

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 91–96.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 72–98. Birmingham: Kynoch Press.
- JAULMES, S., JULIEN-POUZOL, M., LARUELLE, P. & GUITTARD, M. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 79–82.
- LIKFORMAN, A., CARRÉ, D., ETIENNE, J. & BACHET, B. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1252–1254.