

Fig. 3. Diagram of the tetrahedral surroundings of Cu atom chains. La atoms are omitted. The two types of distance are shown schematically (the dotted line represents the long distance, and the solid line the short distance).

bonded at a distance of 3.123 (1) Å, as found in the  $\text{LaTe}_2$  structure. These Te(2) atoms do not form a plane as in  $\text{LaTe}_2$ , but only chains parallel to the  $c$  axis. The Te(2) atoms are linked to four La atoms and to two partially occupied sites of Cu atoms (2.60 Å), while the Te(1) atoms are also connected to four La atoms and to six partially occupied Cu sites (from 2.63 to 2.76 Å). Table 2 summarizes some interatomic distances.

We may expect the homogeneity range to be directly correlated with the Cu atom concentration as seen in lattice-parameter variations from  $\text{Cu}_{0.28}\text{LaTe}_2$  to  $\text{Cu}_{0.50}\text{LaTe}_2$ , but further investigations are needed. Moreover, although the +I oxidation state of the Cu atoms is not clearly established, we can suggest an ionocovalent bonding model where Te atoms may exhibit a certain metallic character, as currently observed in binary metallic telluride compounds. There is no direct bonding between La and Cu atoms. Electrical properties will be investigated with respect to the crystal structure analysis.

Table 2. Interatomic distances (Å) with e.s.d.'s in parentheses

Symmetry code			
(i) $1-x, y, z;$	(v) $x, \frac{1}{2}-y, -z;$	La-Te(1)	3.192 (2)
(ii) $2+x, y, z;$	(vi) $1-x, -\frac{1}{2}+y, z;$	La-Te(1 <sup>vi</sup> )	3.194 (2)
(iii) $1-x, 1-y, -z;$	(vii) $1-x, \frac{1}{2}+y, z$	La-Te(2 <sup>iii</sup> )	2 × 3.318 (2)
(iv) $x, y, \frac{1}{2}-z;$		La-Te(1 <sup>v</sup> )	2 × 3.323 (1)
		La-Te(2 <sup>i</sup> )	2 × 3.364 (2)
		Te(2)-Cu	2 × 2.60 (1)
Te(1)-Cu	2 × 2.63 (1)	Te(2)-La <sup>iii</sup>	2 × 3.318 (2)
Te(1)-Cu <sup>vi</sup>	2 × 2.76 (1)	Te(2)-La <sup>ii</sup>	2 × 3.364 (2)
Te(1)-Cu <sup>v</sup>	2 × 2.77 (1)	Te(2)-Te(2)	2 × 3.123 (1)
Te(1)-La <sup>vi</sup>	2 × 3.192 (2)		
Te(1)-La <sup>vi</sup>	2 × 3.194 (2)	Cu-Te(2)	2.60 (1)
Te(1)-La <sup>v</sup>	2 × 3.323 (1)	Cu-Te(1)	2.63 (1)
		Cu-Te(1 <sup>vi</sup> )	2.76 (1)
		Cu-Te(1 <sup>v</sup> )	2.77 (1)
		Cu-Cu <sup>v</sup>	1.27 (3)
		Cu-Cu <sup>vi</sup>	2.16 (3)

#### References

- BARANOVA, R. V. (1964). *Sov. Phys. Crystallogr.* **9**, 83-85.  
 BARANOVA, R. V. (1967). *Sov. Phys. Crystallogr.* **12**, 221-227.  
 BARANOVA, R. V. (1969). *Sov. Phys. Crystallogr.* **13**, 695-699.  
 BARANOVA, R. V. & PINSKER, Z. G. (1969). *Sov. Phys. Crystallogr.* **14**, 214-217.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-685.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 72-99, 148-151. Birmingham: Kynoch Press.  
 PARDO, M. P. & FLAHAUT, J. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3411-3414.  
 PARDO, M. P., FLAHAUT, J. & DOMANGE, L. (1964). *Bull. Soc. Chim. Fr.* **12**, 3267-3271.  
 WANG, R., STEINFINK, H. & BRADLEY, W. F. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 142-145.  
 YVON, K., PAOLI, A., FLÜKIGER, R. & CHEVREL, R. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 3066-3072.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 670-673

## Polymorphisme de $\text{LaYbS}_3$ . Affinement des Structures des Deux Variétés

PAR N. RODIER ET R. JULIEN

Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J.-B. Clément, 92290 Chatenay-Malabry, France

ET VOVAN TIEN

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

(Reçu le 30 juin 1982, accepté le 3 février 1983)

**Abstract.** Low-temperature variety,  $M_r = 408.1$ , orthorhombic,  $B22_12$ ,  $a = 12.604$  (5),  $b = 9.493$  (5),  $c = 3.914$  (3) Å,  $D_x = 5.79$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ;  $F(000) = 700$ ; isostructural with  $\text{NdYbS}_3$ . High-temperature

variety,  $M_r = 408.1$ , orthorhombic,  $Pnam$ ,  $a = 7.357$  (4),  $b = 6.698$  (4),  $c = 9.867$  (5) Å,  $D_x = 5.57$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ ;  $F(000) = 700$ ; isostructural with  $\text{YSb}_3$ . The two structures were refined to  $R = 0.027$ ,

0.048 for 578, 965 reflections for the low- and high-temperature forms respectively. In both cases, the metal atoms constitute planar or almost planar layers which alternate with layers of S atoms. The coordination of the La atom decreases from the low-temperature variety to the high-temperature variety whereas the Yb atom maintains a sixfold octahedral coordination.

**Introduction.** L'objet de ce travail est l'étude du dimorphisme de  $\text{LaYbS}_3$ . L'une des variétés de ce composé a déjà été identifiée par son spectre de Debye-Scherrer (Carré, Flahaut, Khodadad, Laruelle, Rodier & Vovan Tien, 1973). Nous avons pu en préparer une deuxième variété.

**Partie expérimentale.** La forme précédemment connue, dite forme  $\alpha$ , est stable à haute température. L'étude structurale a été réalisée sur un fragment du produit obtenu en chauffant le mélange des sulfures  $\text{La}_2\text{S}_3$  et  $\text{Yb}_2\text{S}_3$  sous courant de sulfure d'hydrogène pendant une heure à 1520 K dans un four à induction. En raison de la faible inertie thermique du four, l'interruption du chauffage est suivie d'un refroidissement très rapide.

La nouvelle variété, dite forme  $\beta$ , stable à plus basse température, a été préparée en chauffant la forme  $\alpha$  à 1270 K en ampoule scellée sous vide pendant quatre jours. Afin d'obtenir des cristaux permettant une étude structurale, la préparation a été additionnée d'un égal volume de bromure de potassium, puis maintenue un mois, en ampoule de silice, vers 1150–1200 K.

Les dimensions des mailles ont été déterminées lors de la mesure de l'intensité des réflexions avec un diffractomètre automatique Enraf-Nonius CAD-4. Ces dimensions et les groupes spatiaux permis par les extinctions systématiques conduisent à admettre que la forme  $\alpha$  est du type  $\text{YScS}_3$ , tandis que la forme  $\beta$  appartient au type  $\text{NdYbS}_3$  (Carré & Laruelle, 1974). Jusqu'ici, ce type structural n'était observé, dans la famille des lanthanides, que pour les composés  $\text{RYbS}_3$  et  $\text{RLuS}_3$  avec  $R = \text{Ce}$  à  $\text{Nd}$  (Carré, Flahaut, Khodadad, Laruelle, Rodier & Vovan Tien, 1973).

$\text{YScS}_3$  a été décrit dans le groupe spatial  $Pna2_1$  ( $N^\circ 33$ ) (Rodier & Laruelle, 1970). Noël, Padiou & Prigent (1975) ont rencontré ce type structural dans  $\text{UCrS}_3$ , Lelieveld & IJdo (1980) dans  $\text{CaZrS}_3$ . Les uns et les autres ont admis le groupe spatial  $Pnma$  ( $N^\circ 62$ ). De même, IJdo (1980) a affiné dans ce groupe la structure de  $\text{CeScS}_3$  à partir du spectre de poudre obtenu par diffraction des neutrons. Une expérience réalisée au Laboratoire du Centre National des Télécommunications à l'aide du dispositif mis au point par Jerphagnon (1972), expérience dans laquelle on compare l'action du rayonnement émis par un laser à néodyme sur la poudre de quartz et sur la poudre du produit étudié, confirme, pour  $\alpha\text{-LaYbS}_3$ , l'hypothèse d'une structure centrosymétrique, donc le groupe  $Pnam$  adopté ici.

Dans les deux cas, les corrections d'absorption ont été calculées en assimilant chaque cristal à une sphère d'égal volume. L'extinction secondaire, supposée isotrope, a été traitée par la méthode de Becker & Coppens (1975). Le programme d'affinement utilisé [fonction minimisée  $\sum w(\Delta F)^2$ ] est celui de Busing (1971). Les facteurs de diffusion introduits dans ce programme sont ceux que donnent les *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) pour les atomes neutres. Ils ont été corrigés de la dispersion et de la diffusion anormale. Le Tableau 1 donne les détails expérimentaux. Les valeurs des facteurs  $R$  et  $R_w$ , avec  $w = 1/\sigma^2(F)$ , sont égales respectivement à 0,048 et 0,063 pour la forme  $\alpha$ , à 0,027 et 0,039 pour la forme  $\beta$ .

**Discussion.** Les coordonnées atomiques relatives sont indiquées dans le Tableau 2 et les principales distances interatomiques dans le Tableau 3.\*

La Fig. 1 représente la projection de la structure de  $\alpha\text{-LaYbS}_3$  sur la face (100) et la Fig. 2 la projection de la structure de  $\beta\text{-LaYbS}_3$  sur la face (001). Les deux variétés peuvent être considérées comme formées de couches planes ou presque planes d'atomes métalliques alternant avec des couches non planes d'atomes de

\* Les listes des facteurs de structure, des paramètres thermiques anisotropes et les diagrammes de poudres indicés ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38387: 14 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.

Tableau 1. Mesure de l'intensité des réflexions

	$\alpha\text{-LaYbS}_3$ (type $\text{YScS}_3$ )	$\beta\text{-LaYbS}_3$ (type $\text{NdYbS}_3$ )
Dimensions approximatives du cristal (mm)	0,090 × 0,100 × 0,120	0,060 × 0,060 × 0,080
Rayonnement X utilisé	Mo K $\alpha$ (monochromateur)	
Domaines des mesures ( $^\circ$ )	$0 \leq \theta \leq 35$	
Balayage $\theta/2\theta$ d'amplitude $s$ ( $^\circ$ )	0,90 + 0,75 tg $\theta$	0,70 + 0,80 tg $\theta$
Nombre de réflexions mesurées	1110	624
Nombre de réflexions conservées pour l'affinement [ $I > 2\sigma(I)$ ]	965	578
Indices des réflexions choisis pour contrôler périodiquement les intensités	203, 332 et 143	040, 220 et 301
$\sigma(F)/F$ moyen pour les réflexions de contrôle des intensités	0,014	0,032

Tableau 2. Coordonnées atomiques relatives, facteurs de température équivalents et écarts-type

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j a_i \cdot a_j \beta_{ij}$$

	x	y	z	$B_{eq}$ ( $\text{Å}^2$ )
$\alpha\text{-LaYbS}_3$ (type $\text{YScS}_3$ )				
Yb	0	$\frac{1}{2}$	0	1,01 (2)
La	0,0918 (1)	0,0340 (1)	$\frac{1}{4}$	1,20 (3)
S(1)	0,3131 (3)	0,3221 (3)	0,4335 (3)	1,37 (8)
S(2)	0,9516 (5)	0,6352 (5)	$\frac{1}{4}$	1,3 (1)
$\beta\text{-LaYbS}_3$ (type $\text{NdYbS}_3$ )				
Yb	0	$\frac{1}{2}$	0,0042 (2)	0,77 (2)
La	0,25362 (3)	0	0	0,86 (2)
S(1)	0,3588 (1)	0,3117 (2)	0,9982 (8)	0,96 (5)
S(2)	0,9167 (2)	0	0	0,93 (7)

Tableau 3. Distances interatomiques (Å) et écarts-type

$\alpha$ -LaYbS <sub>3</sub> (type YScS <sub>3</sub> )			
Yb-S(1)*	2,641 (3)	La-S(1)*	2,901 (3)
Yb-S(1)*	2,675 (3)	La-S(1)*	3,107 (3)
Yb-S(2)*	2,652 (2)	La-S(1)*	3,500 (3)
Moyenne	2,656	La-S(2)	2,863 (4)
		La-S(2)	2,879 (4)
		Moyenne	3,095
$\beta$ -LaYbS <sub>3</sub> (type NdYbS <sub>3</sub> )			
Yb-S(1)*	2,693 (3)	La-S(1)*	3,001 (3)
Yb-S(1)*	2,727 (3)	La-S(1)*	3,010 (3)
Yb-S(2)*	2,595 (1)	La-S(1)*	3,242 (2)
Moyenne	2,672	La-S(2)*	2,838 (2)
		Moyenne	3,023

\* Les distances signalées par un astérisque interviennent deux fois dans l'environnement.

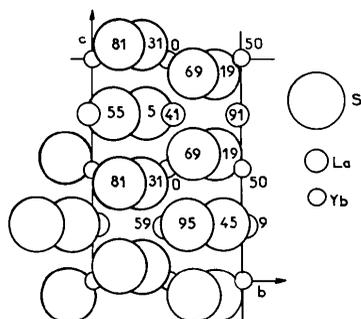


Fig. 1. Projection de la structure de  $\alpha$ -LaYbS<sub>3</sub> sur la face (100). Les nombres indiquent les coordonnées  $x$  des atomes en centièmes.

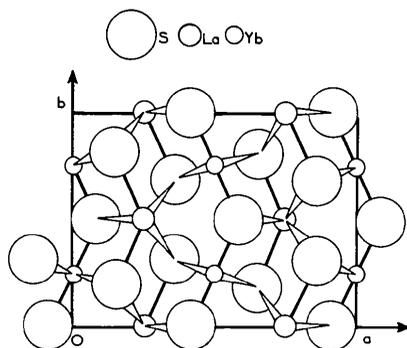


Fig. 2. Projection de la structure de  $\beta$ -LaYbS<sub>3</sub> sur la face (001). Les coordonnées  $z$  des atomes représentés sont égales à 0 ou à  $\frac{1}{2}$  ou sont très voisines de l'une de ces valeurs.

soufre. Dans le premier cas, les couches d'atomes métalliques ont pour positions moyennes les plans  $y = 0$  et  $y = \frac{1}{2}$ . Dans le second, les atomes d'ytterbium sont situés dans les plans  $x = 0$  et  $x = \frac{1}{2}$  et les atomes de lanthane restent très proches des plans  $x = \pm \frac{1}{4}$ .

Dans les deux structures, l'atome d'ytterbium présente la coordinence six-octaédrique. Les distances Yb-S vont de 2,641 à 2,675 Å dans la forme  $\alpha$  et de 2,595 à 2,727 Å dans la forme  $\beta$  (Tableau 3).

Les environnements de l'atome de lanthane sont qualitativement comparables dans les deux composés et apparemment du type huit-prismatique. Les distances La-S, relatives aux atomes de soufre placés aux sommets du prisme, ont pour valeurs extrêmes 2,863 et 3,107 Å dans la forme  $\alpha$ , 2,838 et 3,010 Å dans la forme  $\beta$ . Elles admettent respectivement pour valeurs moyennes 2,960 et 2,950 Å. Les liaisons La-S équatoriales mesurent 3,500 Å dans la forme  $\alpha$  et 3,242 Å dans la forme  $\beta$ , ce qui correspond dans le premier cas, à une différence de l'ordre de 18% avec la valeur moyenne des six premières distances. Le problème se pose donc de savoir si, dans la forme de haute température, la coordinence de l'atome de lanthane est huit ou six, c'est-à-dire si les deux atomes de soufre les plus éloignés doivent être comptés dans son environnement. Les mêmes faits ont été observés à propos de l'atome d'yttrium de YScS<sub>3</sub> (Rodier & Laruelle, 1970) et de l'atome de cérium de CeScS<sub>3</sub> (Ijdo, 1980). Ils expriment une tendance à la diminution de la coordinence du site correspondant lorsqu'on passe de la forme de basse température à la forme de haute température.

Dans les deux structures, le polyèdre de coordination de S(1) est une pyramide dont les sommets sont occupés par trois atomes de lanthane et deux atomes d'ytterbium, tandis que celui de S(2) est un tétraèdre formé par deux atomes de lanthane et deux atomes d'ytterbium.

Ainsi, cette étude met en évidence le dimorphisme de LaYbS<sub>3</sub> et précise les différences structurales entre les deux formes. La diminution de coordinence lors d'un changement de phase par élévation de température est un phénomène que l'on observe pour plusieurs autres composés des terres rares. C'est le cas, par exemple, pour les sulfures CaR<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ( $R = \text{Er à Lu et Y}$ ) (Patrie & Flahaut, 1967). Ici, ce phénomène ne concerne que l'atome de lanthane, c'est-à-dire l'atome dont l'environnement est le plus complexe, donc le plus facile à modifier. On sait aussi que, dans ses dérivés sulfurés, le lanthane peut présenter des coordinences variables, généralement de 7 à 9, alors que dans les mêmes composés, l'ytterbium(III) est presque toujours hexacoordiné, la seule autre coordinence qu'on lui connaisse jusqu'ici étant la coordinence 7 que l'on observe, par exemple, dans CeYb<sub>3</sub>S<sub>6</sub> (Rodier & Vovan Tien, 1974).

#### Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417-425.  
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683-684.  
 CARRÉ, D., FLAHAUT, J., KHODADAD, P., LARUELLE, P., RODIER, N. & VOVAN TIEN (1973). *J. Solid State Chem.* **7**, 321-336.  
 CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 952-954.  
 IJDO, D. J. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2403-2404.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 72. Birmingham: Kynoch Press.  
 JERPHAGNON, J. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 262-267.  
 LELIEVELD, R. & IJDO, D. J. W. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 2223-2226.

NOËL, H., PADIOU, J. & PRIGENT, J. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **280**, 123–126.  
 PATRIE, M. & FLAHAUT, J. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **264**, 395–398.

RODIER, N. & LARUELLE, P. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 2127–2130.  
 RODIER, N. & VOVAN TIEN (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **279**, 817–820.

*Acta Cryst.* (1983). **C39**, 673–675

## Affinement de la Structure de $\text{NdAlO}_3$ par Diffraction de Neutrons Selon la Méthode du Temps de Vol

PAR GEORGES ROULT

Département de Recherche Fondamentale, Laboratoire de Diffraction Neutronique, Centre d'Etudes Nucléaires, CEA, 38041 Grenoble CEDEX, France

ET RYSZARD PASTUSZAK,\* ROGER MARCHAND ET YVES LAURENT

Laboratoire de Chimie Minérale C, LA 254, UER 'SPM', Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 19 avril 1982, accepté le 3 février 1983)

**Abstract.**  $M_r = 219.2$ , rhombohedral,  $R\bar{3}c$ ,  $a_h = 5.3200$  (1),  $c_h = 12.9125$  (6) Å ( $a_{rh} = 5.2824$  Å;  $\alpha = 60^\circ 24'$ ),  $V = 316.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 6$ ,  $D_c = 6.90$  Mg m<sup>-3</sup>,  $T = 293$  K. The structure has been refined by profile analysis of time-of-flight neutron diffraction data.  $R_{\text{profile}} = 0.022$  for 212 independent  $hkl$ . This rhombohedral perovskite is described in terms of three structural parameters, the octahedron tilt  $\omega$ , the flattening  $\zeta$  of the octahedron and the rhombohedral angle.

**Introduction.**  $\text{NdAlO}_3$  présente, comme un grand nombre de composés de formule  $\text{LnMO}_3$  (Ln = lanthanide,  $M = \text{Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ga, Rh, In}$ ), une structure de type perovskite (Khattak & Wang, 1979). La structure idéale de symétrie cubique est exceptionnelle et on observe très souvent une symétrie moins élevée. Les composés qui cristallisent dans les systèmes quadratique, monoclinique et triclinique sont peu nombreux et, de plus, peu étudiés. La déformation orthorhombique est la plus fréquente. Quant à la symétrie rhomboédrique que possèdent les composés  $\text{LnAlO}_3$  (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm), seuls ont été étudiés les cas où Ln = La et Pr ( $T > 272$  K).

Alors que Geller & Bala (1956) indiquent pour  $\text{NdAlO}_3$  le groupe spatial  $R\bar{3}m$ , une étude structurale permet à Burbank (1970) d'attribuer le groupe  $R\bar{3}c$  à  $\text{PrAlO}_3$ . De même, des études par différentes techniques: RMN et RPE (Derighetti, Drumheller, Laves, Müller & Waldner, 1965), phonons (Kjems, Shirane, Müller & Scheel, 1973) fournissent pour  $\text{LaAlO}_3$  des résultats compatibles avec le groupe spatial  $R\bar{3}c$ .

**Partie expérimentale.** On a entrepris l'étude de  $\text{NdAlO}_3$  par diffraction de neutrons selon la méthode du temps de vol sur un échantillon pulvérulent. Celle-ci a permis de déterminer sans ambiguïté le groupe  $R\bar{3}c$  et de préciser les coordonnées atomiques. En diffraction de rayons X, le néodyme possède un facteur de diffusion atomique très nettement supérieur à ceux de l'aluminium et de l'oxygène et il est difficile d'avoir une grande précision sur les positions atomiques des atomes légers. Au contraire, en diffraction de neutrons, les valeurs des longueurs de Fermi des différents éléments:  $b_{\text{O}} = 5,8$ ,  $b_{\text{Al}} = 3,5$  et  $b_{\text{Nd}} = 7,69$  fm (Boucherle & Schweizer, 1975) sont comparables et permettent d'obtenir une bonne précision sur les coordonnées atomiques, en particulier celles de l'oxygène. La méthode du temps de vol offre par ailleurs les avantages suivants: très bon pouvoir de résolution et bruit de fond réduit grâce à l'emploi d'un chopper statistique à corrélation (Roult & Buevoz, 1977).

Enfin, l'affinement est effectué grâce à un programme d'analyse de profil de raies de diffraction qui permet d'utiliser un grand nombre de plans réticulaires. Dans l'intervalle compris entre 2,77 et 0,56 Å, l'affinement a été mené sur 212 plans  $hkl$  indépendants. Les variables sont les suivantes: quatre paramètres pour définir le bruit de fond, les paramètres  $a$  et  $c$  de la maille hexagonale, le facteur d'échelle, la coordonnée  $x$  des atomes d'oxygène et les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents atomes.

On a obtenu un minimum du facteur  $R$  sur le profil des raies égale à 0,0217 dans le groupe spatial  $R\bar{3}c$  (une seule variable de position) ( $\chi^2$  réduit = 1,33). La définition du facteur  $R_{\text{profil}}$  est celle qui a été donnée par Worlton, Jorgensen, Beyerlein & Decker (1976). Des

\* Adresse permanente: Institut de Chimie et de Technologie Inorganique, Ecole Polytechnique, Gdansk, Pologne.