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 24*R* n'ayant pu être observée seule, nous avons effectué notre étude sur un cristal au sein duquel se trouve également la variété 4*H*.

Détermination structurale

La préparation des cristaux a été faite à partir des éléments, par chauffage à 850 °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 10.1, 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 00.1 et 10.1 a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre manuel en utilisant la radiation 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.

۰.

Dans la partie du diagramme de phases du système titane-soufre dans laquelle se placent nos cristaux (proximité de TiS₂) 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 00./ 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 00.1 permettent de déterminer cette composition caractérisée par le taux de remplissage (a) 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 1 et conduisent à la formule TiS_{1,80±0,02} (α = 0,11± $0,01, \beta = 0.60 \pm 0.05).$

L'examen des intensités des réflexions 10.1, 10.1, 10.1 et $\overline{10.l}$ 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 10./ 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			10 <i>L</i>						1 0 <i>L</i>					
L	Fo	$ F_c $	L	Fo	$ F_c $	L	Fo	$ F_c $	L	Fo	$ F_c $	L	Fø	$ F_c $	
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	

sultats montrent que l'anisotropie de l'absorption est reproduite de façon assez satisfaisante en adoptant une hauteur de prisme supérieure à celle du cristal tout entier.

En tenant compte de l'alternative sur la position de l'origine de la maille (dans une couche complète ou lacunaire de titane) 12 structures sont à envisager si on ne fait pas de restriction quant à la nature des éléments du symbole de Zhdanov. La séquence d'empilement conduisant au meilleur accord entre valeurs observées et calculées a pour symbole de Zhdanov (3221)₃. Le facteur $R = \sum \Delta F / \sum F_{obs}$, calculé à partir de 32 réflexions 10./ et 10.1 est égal à 12,2 % (10,8 % sans 10.44 et 10.47). Les valeurs observées et calculées sont rassemblées dans le Tableau 1. Il n'y a pas d'ambiguïté sur le choix de la séquence car parmi les 12 hypothèses possibles le facteur R le plus voisin est 33 % pour la séquence (2132)₃ (séquence qui se déduit de (3221)₃ par inversion des couches complètes et lacunaires de titane). Le groupe d'espace est R3m et la séquence ABC limitée au tiers de la maille est la suivante:

$aB\alpha CbA\gamma BcA\beta CbA\gamma B$.

(Les majuscules symbolisent les couches de soufre, les minuscules grecques et latines respectivement les couches lacunaires et complètes de titane.) L'introduction de la dispersion anormale dans le calcul n'entraîne pas d'écarts suffisamment importants entre les facteurs de structure des réflexions 10.1 et $\overline{10.1}$ pour mettre en évidence la configuration absolue du cristal. En raison de l'imprécision introduite par la correction d'absorption très approximative, il n'est pas possible d'affiner les paramètres atomiques et les facteurs de température individuels.

Discussion

Nous avons déterminé avec certitude la séquence d'empilement du polytype 24R. Malgré la présence de la variété 4Hau sein du cristal, une analyse quantitative des mesures d'intensité a pu être effectuée. Il nous semble en effet que l'estimation visuelle des intensités et la comparaison approximative aux valeurs calculées (méthodes utilisées dans la plupart des cas pour les polytypes) doivent être utilisées avec prudence, notamment dans le cas de coalescence entre plusieurs variétés.

La connaissance de la séguence d'empilement de ce nouveau polytype permet de compléter une série de structures très fréquemment observées dans un même cristal de sulfure de titane. En effet, la coexistence de la structure 4H(22) et des structures 8H (3212), 12R (31)₃, 12R', 24R, 24R' est habituelle. La variété 4H est la plus fréquente au sein des ampoules réactionnelles et l'on peut concevoir la génération des autres structures par l'extension d'une ou plusieurs fautes d'empilement autour d'une dislocation vis de vecteur de Burgers approprié (Legendre, Moret, Tronc & Huber, 1975). Ce mécanisme de transformation solide-solide permet en particulier d'expliquer l'existence de la coalescence syntaxique des structures 4H et 24R. La dislocation vis a un vecteur de Burgers dont la longueur est égale à huit fois la distance entre couches de soufre consécutives. Le schéma ci-après décrit le processus.

$${}_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{a}A_{\beta}C_{b}A_{\gamma}B_{c}A_{\beta}C_{\beta}A_{\gamma}B_{c}A_{\beta}C_{\beta}A_{\gamma}B_{c}A_{\beta}C_{\beta}A_{\gamma}B_{$$

$$_{a}B_{a}C_{b}A_{\gamma}B_{c}A_{\beta}C_{b}A_{\gamma}B_{c}A_{\gamma}B_{a}C_{\beta}A_{b}C_{\alpha}B_{a}C_{\beta}A_{b}C_{\beta}A_{c}B_{\alpha}C_{a}B_{\gamma}A_{c}B_{\alpha}C_{\alpha}C_{\alpha}B_{\alpha}$$

Une seule faute d'empilement (indiquée par la flèche) propagée par la dislocation vis est suffisante pour la transformation $4H \rightarrow 24R$.

La disposition relative des couches de soufre et de titane n'est pas le seul problème structural qui se pose au sujet des polytypes de sulfure de titane. Il y a en particulier deux autres questions qui retiennent actuellement notre attention. Tout d'abord la cote z des couches atomiques (en supposant que les atomes d'une même couche aient la même valeur de z) peut différer des valeurs idéales avec ou sans changement de groupe d'espace. Ainsi pour 4H (Norrby & Franzen, 1970) et pour 12R (Tronc, Moret, Legendre & Huber, 1975) on observe des déplacements sensibles, notamment pour les couches de titane lacunaires, avec apparition de réflexions supplémentaires sur les rangées fondamentales (type 00.1). La petitesse des cristaux dont nous disposons ne nous a pas encore permis de déceler de telles réflexions pour la variété 24R.

D'autre part, la répartition des atomes de titane dans les plans lacunaires du sulfure de titane est désordonnée d'après les résultats des études antérieures alors que de nombreux chalcogénures des métaux de transition présentent diverses possibilités d'ordonnancement des atomes métalliques et des lacunes. Certains résultats expérimentaux préliminaires tels que l'observation de diffusions anormales sur les clichés de diffraction de rayons X monochromatiques et d'électrons semblent nous indiquer qu'il existe un ordre à courte distance pour les atomes de titane des plans lacunaires. Des traînées de diffusion ont également été relevées pour le composé stoechiométrique TiS₂ (Wilson, Di Salvo & Mahajan, 1975). Ces phénomènes de diffusion trouvent certainement une explication dans le cadre général des théories actuelles sur les relations entre les caractéristiques de la surface de Fermi et l'existence d'anomalies pour l'intensité diffusée (Moss & Walker, 1975).

Références

- LEGENDRE, J.-J., MORET, R., TRONC, E. & HUBER, M. (1975). J. Appl. Cryst. 8, 603–608.
- Moss, S. C. & WALKER, R. H. (1975). J. Appl. Cryst. 8, 96-107.
- NORRBY, L. J. & FRANZEN, H. (1970). J. Solid State Chem. 2, 36–41.
- TRONC, E. & HUBER, M. (1973). J. Phys. Chem. Solids, 34, 2045–2058.
- TRONC, E., MORET, R., LEGENDRE, J. J. & HUBER, M. (1975). Acta Cryst. B31, 2800-2804.
- WILSON, J. A., DI SALVO, F. J. & MAHAJAN, S. (1975). Advanc. Phys. 24, 117–201.