

Fig. 3. Packing of metal atoms M and m viewed as layers in a $[111]$ direction.

$O_C M_C O_A \dots$. The site symmetry of the O atom is $\bar{3}2/m$ in both the α and the high-pressure forms of LiVO_2 .

A theoretical treatment (Brunel *et al.*, 1972) suggested a structure for an ordered $2 \times 2 \times 2$ superstructure of NaCl having the formula ABX_2 , and the first example to be discovered was the sulphide LiTbS_2 , by Plug & Prodan (1978) using electron microscopy; this structure, however, exists only in short-range order. A similar order cannot be ruled out for crystals of cubic LiVO_2 as indicated previously. Two recent surveys

(Hauck, 1980; Chieh, 1980) do not report any ordered structure of this type. In a short-range-ordered structure, Li and V may occupy the positions of M and m respectively.

We thank the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada for financial support.

References

- BONGERS, P. F. (1975). *Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry*, edited by C. J. M. ROOYMANS & A. RABENAU, pp. 27–45. Amsterdam: North-Holland.
- BRUNEL, M., DE BERGEVIN, F. & GONDRAND, M. (1972). *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1927–1941.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHIEH, C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 946–952.
- CHIEH, C. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 819–826.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- HAUCK, J. (1980). *Acta Cryst.* **A36**, 228–237.
- KOBAYASHI, K., KOSUGE, K. & KACHI, S. (1969). *Mater. Res. Bull.* **4**, 95–106.
- PLUG, C. M. & PRODAN, A. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 250–253.
- REUTER, B., WEBER, R. & JASKOWSKY, J. (1962). *Z. Electrochem.* **66**, 832–838.
- RÜDORFF, W. & BECKER, H. (1954). *Z. Naturforsch. Teil B*, **9**, 614–617.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*, 4th ed. Oxford Univ. Press.

Acta Cryst. (1981). **B37**, 1816–1819

Structure du Sulfure de Cuivre et de Silicium Cu_8SiS_6

PAR M. LEVALOIS ET G. ALLAIS

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide associé au CNRS n° 251, ISMRA—Université de Caen, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 21 avril 1980, accepté le 27 mars 1981)

Abstract

Cu_8SiS_6 crystallizes in the orthorhombic system, space group $Pmn2_1$, with $a_o = 6.9928$ (6), $b_o = 6.9000$ (13), $c_o = 9.7723$ (14) Å, and $Z = 2$, $d_m = 5.05$ (6), $d_x = 5.15 \text{ Mg m}^{-3}$. The structure was refined to a final R index of 0.031 with 205 independent reflections (Mo $K\alpha$, $\mu = 19.7 \text{ mm}^{-1}$). Cu_8SiS_6 is isotypic with $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\beta')$.

Introduction

Des composés de formule $M_8M'X_6$ ont été mis en évidence dans un certain nombre de systèmes. Rysanek, Laruelle & Katty (1976) ont déterminé la structure de Ag_8GeTe_6 , Krebs & Mandt (1977), celle de Ag_8SiS_6 isotype de Ag_8GeS_6 (Eulenberger, 1977). Kuhs, Nitsche & Scheunemann (1978) ont retrouvé ce même type de structure dans $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ainsi que Carré, Ollitrault-

Fichet & Flahaut (1980) dans $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\beta')$. Dans tous ces composés, les anions X ont un arrangement cubique ou pseudo-cubique stabilisé par un tétraèdre $M'X_4$.

Cu_8SiS_6 a été isolé par Thomas (1966) au cours de l'étude du système Cu–Si–S et les diagrammes de poudre avaient été interprétés par une maille cubique ($a = 9,81 \text{ \AA}$). A l'occasion d'expériences de fabrication de cristaux semi-conducteurs tétraédriques, des cristaux de forme cubique et de composition Cu_8SiS_6 sont apparus.* Nous avons déterminé leur structure cristalline et ils se sont révélés isotopes de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\beta')$ (Carré *et al.*, 1980).

Partie expérimentale

Le produit se présente sous la forme d'une masse noire compacte et très dure; les cristaux sont limités par des formes cristallines cubiques (111), (110) et (100). Les faces, réfléchissantes, peuvent atteindre 3 mm. L'analyse chimique et la diffraction des rayons X nous ont permis d'identifier cette phase avec celle de composition Cu_8SiS_6 isolée par Thomas (1966).

En fait, seule la surface de l'échantillon a une orientation cristallographique bien définie et, au-delà de 0,5 mm, l'échantillon devient polycristallin. Les diagrammes de rayons X effectués à partir d'échantillons superficiels montrent que la symétrie réelle est orthorhombique et que les cristaux sont maclés; Cu_8SiS_6 présente sans doute une phase haute température de symétrie cubique ($a \simeq 9,8 \text{ \AA}$) et la maille orthorhombique peut prendre six orientations distinctes par rapport à la maille cubique. Le cristal utilisé pour la mesure des facteurs de structure est un petit éclat, non maclé, ayant la forme d'une plaquette de 7 μm d'épaisseur et dont les côtés ont des dimensions voisines de 45 μm .

L'enregistrement du spectre de diffraction a été réalisé avec un diffractomètre CAD-4 Enraf–Nonius; la radiation $\text{Mo } K\alpha$ ($\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$) est isolée par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été effectuées jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 40^\circ$, avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude Δ ($^\circ$) = $1,05 + 0,35 \text{ tg } \theta$ et une ouverture O (mm) = $3 + 0,8 \text{ tg } \theta$. Le cristal étant petit, les intensités mesurées sont faibles. Nous avons conservé les 205 réflexions indépendantes pour lesquelles I est supérieur à $3\sigma(I)$. Les intensités I ont été corrigées par les facteurs géométriques de Lorentz et de polarisation. Nous avons effectué une correction d'absorption par la méthode de Coppens, Leiserowitz & Rabinovich (1965) avec un coefficient d'absorption $\mu =$

$19,7 \text{ mm}^{-1}$. Après correction, les écarts entre intensités des réflexions équivalentes sont inférieurs à 15%, soit un gain d'un facteur 3.

La maille comporte deux masses formulaires ($Z = 2$), la masse volumique calculée ($5,15 \text{ Mg m}^{-3}$) est en bon accord avec la masse volumique expérimentale [$5,05$ (6) Mg m^{-3}]. La condition d'extinction ($h + l = 2n + 1$ si $k = 0$) caractérise un miroir n perpendiculaire à b_0 . Parmi les deux groupes spatiaux possibles, $Pmn2_1$ et $Pmnm$, seul $Pmn2_1$ est compatible avec l'arrangement prévisible des atomes de soufre.

Affinement de la structure

La structure a été affinée par la méthode des moindres carrés (programme *CLINUS*, dérivé du programme de Busing, Martin & Levy, 1962). Nous avons utilisé les facteurs de diffusion de Cromer & Waber (1965) et tenu compte de la dispersion anormale (Cromer, 1965). Les coordonnées atomiques ont été affinées dans un premier temps en utilisant des facteurs d'agitation thermique isotropes et nous avons obtenu un indice $R = 0,055$. Le nombre de réflexions indépendantes mesurées étant limité, nous avons étudié dans quelle mesure la diminution du facteur R liée à l'utilisation de facteurs de température anisotropes était significative en appliquant le test de Hamilton (1965) à chaque atome pris isolément. Elle est hautement significative pour l'atome Cu(3), significative à un niveau de confiance de 1% pour les atomes Cu(1), Cu(2), Cu(5) et significative à un niveau de confiance de 15% pour l'atome Cu(4). La diminution du facteur R n'est pas significative pour les atomes de soufre et de silicium. L'affinement conduit à une anisotropie de l'agitation thermique faible pour l'atome Cu(4). Nous avons retenu le résultat de l'affinement avec des facteurs de température isotropes pour les atomes de soufre et de silicium, anisotropes pour les atomes de cuivre. Le résultat final correspond à: $R = (\sum ||F_o| - |F_c||) / \sum |F_o| = 0,031$ et $R_w = [\sum (|F_o| - |F_c|)^2] / \sum |F_o|^2 = 0,035$. Aucun schéma de pondération simple des données n'a conduit à une diminution significative de l'indice R .*

Les coordonnées des positions atomiques et les facteurs d'agitation thermiques isotropes (S,Si) ou équivalents (Cu) figurent dans le Tableau 1. Le Tableau 2 indique les principales distances interatomiques et la Fig. 1 la projection sur le plan $a_0 b_0$ de la maille élémentaire.

* Les facteurs de structure et les facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposés au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36083: 4 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.

* Nous remercions M Schwab du Laboratoire d'Optique du Corps Solide de Strasbourg qui nous a donné les échantillons.

Tableau 1. Positions atomiques et facteurs d'agitation thermique

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses. Pour les atomes de cuivre, les B sont les B équivalents calculés à partir des β_{ij} [$B_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(\beta_{11}a_0^2 + \beta_{22}b_0^2 + \beta_{33}c_0^2)$].

Types d'atomes	x	y	z	B (Å ²)
Cu(1)	0,2103 (7)	0,5249 (7)	0,2605 (7)	1,83 (13)
Cu(2)	0,2007 (8)	0,1060 (9)	0,8567 (9)	2,24 (14)
Cu(3)	0,1947 (10)	0,1360 (11)	0,1565 (10)	4,22 (20)
Cu(4)	0	0,6068 (13)	0,0261 (12)	1,86 (19)
Cu(5)	0	0,7321 (11)	0,4793 (10)	2,00 (21)
S(1)	0,2511 (16)	0,7550 (15)	0,8911 (11)	0,73 (14)
S(2)	0	0,0001 (22)	0,6393 (14)	0,18 (20)
S(3)	0	0,4936 (21)	0,6425 (17)	0,78 (23)
S(4)	0	0,7815 (19)	0,2474 (18)	1,11 (24)
S(5)	0	0,2684 (20)	0	0,51 (21)
Si	0	0,2505 (22)	0,5069 (20)	0,82 (24)

Tableau 2. Distances (Å) et angles (°) interatomiques

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Tétraèdre Si-S₄ ou T(1)

Si-S(1)	2,076 (15) (×2)	S(1)-S(1)	3,481 (16)
		S(1)-S(2)	3,430 (16) (×2)
Si-S(2)	2,159 (22)	S(1)-S(3)	3,465 (17) (×2)
Si-S(3)	2,138 (23)	S(2)-S(3)	3,405 (21)
S(1)-Si-S(1)	113,91 (68)	S(1)-Si-S(3)	110,62 (66) (×2)
S(1)-Si-S(2)	108,18 (64) (×2)	S(2)-Si-S(3)	104,86 (62)

Distances Cu-S

	S(1)	S(2)	S(3)	S(4)	S(5)
Cu(1)	2,331 (12)		2,335 (10)	2,305 (11)	
Cu(2)	2,470 (12)	2,649 (14)		2,475 (11)	2,277 (15)
Cu(3)	2,442 (14)	2,338 (9)		2,937 (14)	2,242 (16)
Cu(4)	2,423 (13)			2,476 (20)	2,349 (17)
	(×2)				
Cu(5)		2,422 (17)	2,292 (18)	2,292 (20)	

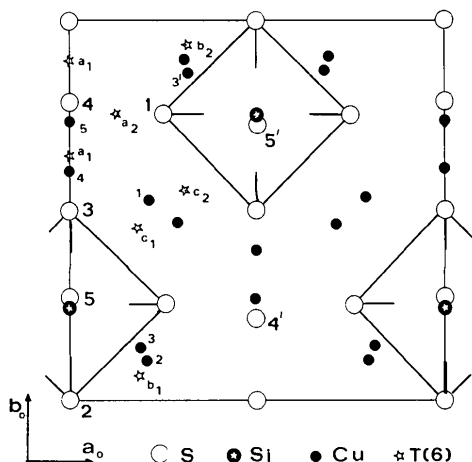


Fig. 1. Projection de la maille élémentaire parallèlement à [001]. Les tétraèdres $T(1)$ sont représentés en traits gras et les étoiles représentent les projections des centres des tétraèdres $T(6)$ (voir texte).

Description de la structure

Cu_8SiS_6 et $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\beta')$ sont isotypes. Leur structure est caractérisée par une charpente constituée par des tétraèdres d'atomes de soufre (ou de sélénium) liés par les sommets. Elle détermine 68 cavités tétraédriques qui peuvent être occupées par les atomes Cu et Si et que nous partageons en six groupes que nous noterons $T(1) \dots T(6)$ en reprenant les notations de Kuhs *et al.* (1978).

Sites $T(1)$ et $T(2)$

Ce sont les tétraèdres de base de la charpente; ils sont constitués par les atomes S(1), S(2) et S(3). Les tétraèdres $T(1)$ (Fig. 1) sont presque réguliers: l'écart relatif entre les longueurs des arêtes est inférieur ou égal à 2%. De faible volume (4,82 Å³), ils contiennent un atome Si excentré de 0,09 Å. Les distances Si-S (2,112 Å en moyenne) sont comparables à celles observées dans des composés qui comportent des groupes SiS_4 : 2,11 Å dans Mn_2SiS_4 (Hardy, Perez & Serment, 1965), 2,14 Å dans SiS_2 (Zintl & Loosen, 1935), 2,117 Å dans Ag_8SiS_6 (Krebs & Mandt, 1977); ces distances sont remarquablement constantes. Les sites $T(2)$ sont vides, ont la même régularité que les sites $T(1)$ et leurs arêtes sont un peu plus longues (1,2%). Cette coïncidence, que l'on retrouve dans $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\beta')$ et Ag_8GeTe_6 est sans doute fortuite: dans $\text{Cu}_6\text{PS}_3\text{Br}$, la différence relative de longueur des arêtes est de 6% et elle atteint 16% dans Ag_8SiS_6 : les dimensions de $T(1)$ sont fixées par les distances Si-S, celles de $T(2)$ résultent du volume de la maille qui dépend de celui des atomes qu'elle contient.

Sites $T(3)$ et $T(4)$

Ils ont une face commune soit avec un tétraèdre $T(1)$, soit avec un tétraèdre $T(2)$. Ils sont inoccupés, comme dans les composés $M_8M'X_6$ à l'exception de Ag_8GeTe_6 où les atomes d'argent ont une faible probabilité de se trouver dans une face commune à deux tétraèdres $T(3)$ et $T(5)$.

Sites $T(5)$ et $T(6)$

Dans la structure idéale cubique, $T(5)$ et $T(6)$ sont identiques: de volume moyen égal à 7,37 Å³, ils sont presque réguliers. L'arête la plus courte [S(1)-S(2) = 3,47 Å] est commune avec un tétraèdre $T(1)$ ou $T(2)$, l'arête la plus longue [S(4)-S(5)] mesure 4,25 Å et les quatre autres 4,07 Å (Fig. 2). Ils sont légèrement déformés; leur volume varie entre 6,96 et 8,08 Å³ (volume moyen: 7,37 Å³). Les atomes de cuivre sont tous situés dans des sites $T(6)$ plus éloignés que les sites $T(5)$ des atomes de silicium [Si-T(6) = 3,57, Si-T(5) = 2,60 Å]: les atomes de cuivre ne sont pas toujours situés au centre du site qu'ils occupent, mais la distance Si-Cu reste supérieure à 3,33 Å et tout se passe

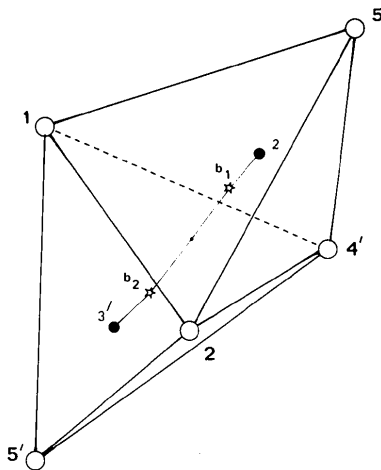


Fig. 2. Projection d'une paire de tétraèdres $T(6)$ parallèlement à $[100]$.

comme si les atomes métalliques tendaient à s'éloigner des atomes de silicium. On observe la même tendance dans les autres composés, à l'exception de Ag_8GeTe_6 où près de trois atomes d'argent sur quatre sont en site $T(5)$.

Les 24 sites $T(6)$ sont groupés par paires et contiennent 16 atomes de cuivre. Deux atomes de cuivre ne peuvent être situés au centre de deux sites contigus dont la distance (1,75 Å) est trop faible. Les atomes $\text{Cu}(2)$ et $\text{Cu}(3')$ sont situés dans un tel ensemble: ils sont écartés par rapport au centre des tétraèdres, leur distance est égale à 2,67 Å, les distances $\text{Cu}-\text{S}$ restant supérieures à 2,24 Å. La coordination de ces deux atomes est tétraédrique (Fig. 2), mais l'une des distances $\text{Cu}-\text{S}$ [$\text{Cu}(2)-\text{S}(2)$ et $\text{Cu}(3')-\text{S}(4')$] est supérieure aux trois autres. Les atomes $\text{Cu}(1)$, $\text{Cu}(4)$ et $\text{Cu}(5)$ se répartissent entre les autres paires de tétraèdres. Dans le miroir, $\text{Cu}(4)$ occupe un site a_1 , de cote $z = 0$ (Fig. 1) et $\text{Cu}(5)$ est au milieu du segment joignant les deux sites a_2 de cote $z = 0,5$ et homologues par symétrie; la coordination de $\text{Cu}(5)$ est triangulaire. L'atome $\text{Cu}(1)$ est situé dans la face commune de la dernière paire de tétraèdres centrée sur les sites c_1 ($z = 0,19$) et c_2 ($z = 0,32$), et a une coordination triangulaire; cet atome ne pourrait occuper le centre d'un tétraèdre car il serait alors trop proche d'un autre atome de cuivre [$\text{Cu}(2)-c'_2 = 2,30$, $\text{Cu}(3)-c_1 = 2,20$ Å]. Tout se passe comme si les atomes de cuivre se répartissaient dans les cavités $T(6)$ de manière à éviter l'apparition de distances $\text{Cu}-\text{Cu}$ trop faibles. Six atomes sur seize ont une coordination triangulaire qui résulte soit de la présence du miroir, soit de la proximité d'autres atomes de cuivre.

Les distances $\text{Cu}-\text{S}$ sont comprises entre 2,24 et 2,65 Å, comparables à celles observées dans $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (2,30 Å), Cu_7S_4 (2,28 à 2,33 Å) (Koto & Morimoto, 1970) et dans la tétrahédrite (2,26 à 2,33 Å) (Wuensch, 1964). Les distances $\text{Cu}(2)-\text{Cu}(5)$ (2,658 Å) et $\text{Cu}(2)-$

$\text{Cu}(3)$ (2,674 Å) sont les plus courtes distances $\text{Cu}-\text{Cu}$ et sont comparables à celles observées dans d'autres composés: 2,65 Å dans $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, 2,636 Å dans Cu_7S_4 , 2,53 Å dans Cu_2S , 2,556 Å dans le cuivre métallique, 2,56 Å dans CuBi_3S_8 (Ohmasa & Mariolacos, 1974).

Les facteurs de température équivalents des atomes d'argent dans les composés du même type sont souvent supérieurs à 4 Å². À l'exception de celui de $\text{Cu}(3)$, les facteurs B_{eq} des atomes de cuivre sont inférieurs à 2,24 Å². $\text{Cu}(3)$ occupe une position intermédiaire entre un site triangulaire et un site tétraédrique: il n'est pas dans le plan $\text{S}(1)-\text{S}(2)-\text{S}(5)$, mais la distance $\text{Cu}(3)-\text{S}(4)$ est relativement élevée. L'ellipsoïde d'agitation thermique de $\text{Cu}(3)$ est très allongé et son grand axe fait un angle de 4° avec la normale au plan $\text{S}(1)-\text{S}(2)-\text{S}(5)$. Dans cette direction, le déplacement de $\text{Cu}(3)$ modifie peu les trois distances $\text{Cu}-\text{S}$ les plus courtes, mais il faut noter que c'est aussi la direction de l'atome de cuivre le plus proche [$\text{Cu}(2)$].

Conclusion

Cu_8SiS_6 est isotype de $\text{Ag}_8\text{GeSe}_6(\beta')$. Les atomes de cuivre tendent à se répartir dans des sites tétraédriques éloignés des atomes de silicium. Six atomes sur seize sont dans une face commune à deux tétraèdres, soit du fait de la présence d'un miroir, soit à cause de la proximité d'autres atomes de cuivre.

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CARRÉ, D., OLLITRAULT-FICHET, R. & FLAHAUT, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 245-249.
- COPPENS, P., LEISEROWITZ, L. & RABINOVICH, D. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 1035-1038.
- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17-23.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- EULENBERGER, G. (1977). *Monatsh. Chem.* **108**, 901-913.
- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502-510.
- HARDY, A., PEREZ, G. & SERMENT, J. (1965). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 2638-2640.
- KOTO, K. & MORIMOTO, N. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 915-924.
- KREBS, B. & MANDT, J. (1977). *Z. Naturforsch. Teil B*, **32**, 373-379.
- KUHS, W. F., NITSCHKE, R. & SCHEUNEMANN, K. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 64-70.
- OHMASA, M. & MARIOLACOS, K. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 2640-2643.
- RYSANEK, N., LARUELLE, P. & KATTY, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 692-696.
- THOMAS, D. (1966). Thèse de Doctorat d'Etat. Lille.
- WUENSCH, B. J. (1964). *Z. Kristallogr.* **119**, 437-453.
- ZINTL, E. & LOOSEN, K. (1935). *Z. Phys. Chem. Abt. A*, **174**, 301.