

## Structure des Composés $L_4MS_7$ ( $L = La, Ce, Pr, Nd$ ; $M = Co, Ni$ ) Type $K_2NiF_4$ Déformé

G. COLLIN ET J. FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale, Equipe Associée au C.N.R.S., U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris V, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris, Cedex 06, France*

Received July 9, 1973

The structure of the compound  $La_4NiS_7$  has been investigated by the X-ray method. The crystal, which is tetragonal with  $a = 4.0801 \text{ \AA}$  and  $c = 16.334 \text{ \AA}$ , space group  $I_4/mmm$ , exhibits superstructure reflections with  $a' = 4a$ ,  $c' = c$ , and  $v' = 16v$ . The structure has been solved with substructure reflections ( $R = 0.056$ ), the complementary structure reflections being too weak for measurement. This structure is a distorted  $K_2NiF_4$  type. Lanthanum atoms are in 7-8-fold coordinated sites, one nickel atom is in a distorted octahedral site, and the other nickel atom in a site with coordination 7.

Dans le cadre d'une étude d'ensemble des sulfures binaires contenant un élément des terres rares et un élément de transition de la période du fer nous avons abordé les systèmes  $L_2S_3$ -MS avec  $L = La, Ce, Pr, Nd$  et  $M = Co$  et  $Ni$ . Aucun composé n'avait, jusqu'à présent, été décrit dans ces systèmes.

### Préparation

L'étude de ces diagrammes de phases  $L_2S_3$ -MS présente un certain nombre de difficultés.

D'une part les préparations doivent être rigoureusement exemptes d'oxygène qui, même en faible quantité, conduit à la formation des oxysulfures  $\beta$ ,  $L_{10}S_{14+x}O_{1-x}$ . Et ces oxysulfures très stables ne réagissent pas avec les sulfures MS.

D'autre part la stoechiométrie doit être parfaitement respectée, en particulier dans le cas du sulfure de nickel, les composés non-stoechiométriques par défaut de soufre— $\alpha$  et  $\beta$   $Ni_7S_6$  et  $Ni_3S_{2\pm x}$ —ne se combinent pas aux sulfures de terres rares, et les composés non-stoechiométriques par défaut de métal du type  $NiS_{1+x}$  ( $x$  pouvant aller jusqu'à 0.06) conduisent à des composés lacunaires en cations auxquels il est difficile d'attribuer une formule précise.

C'est pourquoi nous avons mis au point une méthode de préparation en deux étapes.

Les deux sulfures sont d'abord préparés séparément: les sulfures de terre rare par chauffages répétés des oxydes correspondants dans l'hydrogène sulfuré entre 1200 et 1300°C. De cette façon on obtient des composés  $L_2S_3$  parfaitement exempts d'oxygène.

Les sulfures d'éléments de transition sont parallèlement préparés par action de l'hydrogène sulfuré sur les métaux à 1000°C pour le cobalt et à 850°C pour le nickel. Ceci conduit à la formation des sulfures MS eux aussi exempts d'oxygène et stoechiométriques.

Le mélange des deux sulfures est ensuite finement broyé, comprimé et chauffé une semaine entre 1000 et 1050°C en ampoule de silice scellée sous vide. Le produit est ensuite sorti du four, broyé et remis à 1000-1050°C pendant une autre semaine. Les réactions sont cependant très lentes et même après ce traitement prolongé elles ne sont que difficilement complètes. Des clichés de diagramme de poudre pris à l'aide d'une chambre de Guinier permettent de contrôler la présence éventuelle d'un excès d'un des deux sulfures de départ. Il faut d'ailleurs signaler que nous n'avons jamais noté l'apparition ni de soufre libre, ni de sulfures non-stoechiométriques  $MS_{1-x}$  après réaction. Les cations sont donc toujours présents sous forme exclusive de  $La^{III}$  et  $Ni^{II}$  dans ces conditions.

### Etude des phases

Pour tous les domaines de composition compris entre  $\text{L}_2\text{S}_3\text{-}0.5$  MS et  $\text{L}_2\text{S}_3\text{-}8$  MS nous n'avons obtenu qu'une seule série de composés appartenant tous au même type cristallin: avec le cobalt et le nickel pour le lanthane et seulement avec le nickel pour le cérium, le praséodyme et le néodyme. La formule approximative de ces composés s'établissait aux alentours de  $\text{L}_2\text{MS}_4$  quoique pour cette composition les clichés de diagramme de poudre indiquaient toujours la présence de petites quantités de sulfures MS non combiné.

### Etude Structurale

Nous avons isolé un monocristal formé à partir des sulfures de lanthane et de nickel dans une préparation de formule globale  $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{S}_5$ . Ce cristal était noir, opaque et de forme géométrique complexe avec des dimensions comprises entre 100 et 160  $\mu\text{m}$ .

Son réseau cristallin était quadratique de paramètres  $a = 4.0801 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ ;  $c = 16.334 \pm 0.002 \text{ \AA}$ .

Les extinctions systématiques, portant sur  $hkl$  avec  $h + k + p = 2n + 1$ , conduisaient au groupe spatial  $I_4/mmm$ .

Des clichés de cristal tournant et de Weissenberg posés pendant plusieurs jours, nous ont d'autre part révélé l'existence de réflexions de surstructure très faibles. Le réseau de la surstructure reste quadratique avec un paramètre  $a' = 4a$ ,  $c' = c$ , et  $v'_{\text{surstructure}} = 16v_{\text{sous-structure}}$ .

Le cristal étant orienté suivant l'axe  $\bar{a}$  du réseau cristallin nous avons mesuré 154 réflexions de sous-structure indépendantes, entre  $2\theta = 0$  et  $2\theta = 60^\circ$ , à l'aide d'un diffractomètre General Electric XRD-700, en employant la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Pour chaque réflexion deux mesures de 10 secondes chacune ont été effectuées en utilisant des filtres de Ross équilibrés. Les 145 réflexions d'intensité supérieure à 30 coups/seconde ont ensuite été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et mises en échelle absolue après calcul des corrections d'absorption.

Les réflexions de surstructure n'ont pu être mesurées ni à l'aide du diffractomètre ni sur films de Weissenberg intégrés car leurs intensités étaient beaucoup trop faibles et seules quelques étaient repérables. Nous avons cependant pu confirmer qu'il n'y avait pas d'extinctions

systématiques portant sur  $hkl$  dans cette surstructure et donc que son réseau était primitif. C'est ce qui nous a amené, faute de données supplémentaires, à adopter, par défaut, pour la surstructure, les groupes spatiaux  $P_4$  ou  $P_4/mmm$  qui n'impliquent aucune hypothèse de symétrie autre que celles qui se déduisent de l'existence d'un axe quaternaire. Nous en étions alors réduit, pour tenter de préciser la structure et la formule de ce composé à n'utiliser que les réflexions de sousstructure.

### Affinement

Les dimensions de la maille de sous-structure et son groupe spatial nous ont d'abord conduits à admettre que ce composé était isotype de  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Quant à l'existence de la surstructure nous l'avions, dans un premier temps, considérée comme due à une légère non-stoechiométrie toujours possible avec les composés contenant du nickel et du soufre malgré les précautions prises au cours de leur préparation. C'est pourquoi nous avons adopté comme hypothèse de départ la formule  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{S}_4$  avec  $x$  peu différent de zéro et deux masses formulaires par maille de sous-structure.

Nous avons donc commencé l'affinement en plaçant les atomes sur les positions des atomes correspondants dans  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  (Tableau I). Après 3 cycles d'affinement seuls les atomes de lanthane et de soufre 1 conservaient des coefficients d'agitation thermique voisins de 1. Le coefficient de l'atome de soufre 2 avait une valeur proche de 6 et celui de l'atome de nickel atteignait une valeur supérieure à 30. Le facteur  $R$  valait 0.11. Ce premier résultat indiquait que les atomes S2 et Ni ne se trouvaient pas placés dans les mêmes sites que les atomes correspondants dans  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Un simple calcul de distances interatomiques montre d'ailleurs qu'il était impossible d'en rester à l'hypothèse d'un type strictement  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . En effet dans ces conditions les atomes de soufre 2 situés dans le plan  $xy0$  sont distants de 2.88  $\text{\AA}$  les uns des autres. De même les distances Ni-S2 sont égales à 2.04  $\text{\AA}$ . Dans les deux cas ces distances interatomiques sont nettement plus courtes que celles qui sont habituellement observées dans ce type de composés.

Par contre l'empilement des atomes de lanthane et de soufre 1 est tout à fait correct (distances La-S1 voisines de 3  $\text{\AA}$ ). Ce sont donc les seuls atomes situés dans les plans équivalents

TABLEAU I  
POSITIONS ATOMIQUES TYPE  $K_2NiF_4$

Positions de $I_4/mmm$		$x$	$y$	$z$
4 La en	4e	0	0	0.35
4 S1 en	4e	0	0	0.15
4 S2 en	4c	1/2	0	0
2 Ni en	2a	0	0	0

$x, y, 0$  et  $x, y, 1/2$  qui n'adoptent pas la même disposition que dans  $K_2NiF_4$ .

Un calcul de série de Fourier des différences ( $F_{obs} - F_{calc}$ ) effectué avec les  $F_{calc}$  obtenus en ne prenant que les deux atomes La et S1 ( $R = 0.165$ ) nous a alors montré que le densité électronique correspondant à l'atome de soufre 2 n'était pas centrée sur la position  $1/2, 0, 0$  mais qu'elle était allongée le long de l'axe  $0x$  et comprise entre  $x = 0.40$  et  $0.50$ . Nous avons placé cet atome S2 en position statistique  $8i$  ( $x, 0, 0$ ) et nous avons affiné sur la coordonnée  $x$ . Après 3 cycles le facteur  $R$  qui avait sensiblement baissé était égal à  $0.103$  et la valeur de  $x$  s'était

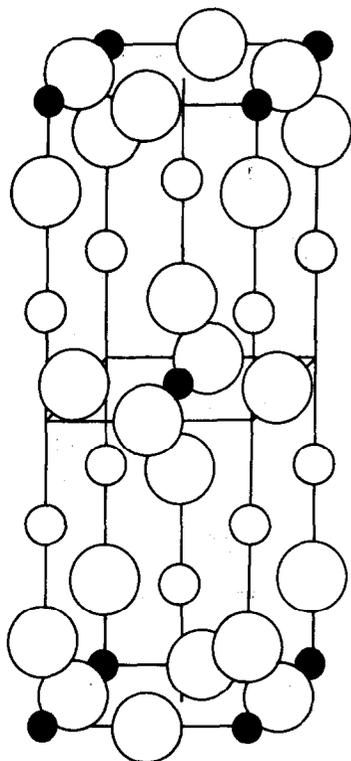


FIG. 1. Structure type  $K_2NiF_4$ .

stabilisée à  $0.417$ . Le coefficient d'agitation thermique tout en étant sensiblement moins élevé que lors du 1er affinement restait encore cependant voisin de 3.

C'est à partir de ce résultat que nous avons avancé une hypothèse. En effet nous avons constaté qu'entre les sites S2 situés sur les positions équivalentes du point de vue de la symétrie du groupe spatial  $I_4/mmm$ —d'une part en  $x, 0, 0$ , et  $-x, 0, 0$  et d'autre part en  $1-x, 0, 0$  et  $0, 1-x, 0$  les distances étaient respectivement de  $3.40 \text{ \AA}$  et  $3.36 \text{ \AA}$  c'est à dire compatible avec celles que l'on observe habituellement dans ce type de composés. Nous avons alors placé les atomes S2 dans la maille de surstructure en utilisant simultanément ces quatre positions équivalentes de la sousstructure, de façon à respecter des distances S-S cohérentes (Fig. 2)  $x$  ou  $y = 0.146$  ou  $0.354$  et  $y$  ou  $x = 0$  ou  $1/2$   $z = 0$  et les positions qui s'en déduisent par les opérations de symétrie de l'axe quaternaire (avec une disposition équivalente dans le plan  $x, y, 1/2$ ).

Mais en adoptant une telle disposition qui n'est périodique que dans la surstructure il est impossible de placer 4 atomes de soufre 2 par maille de sous-structure mais 2 seulement. C'est pourquoi nous avons repris l'affinement en affectant une valeur égale à 2 atomes au coefficient d'occupation du site de soufre 2. Le calcul a alors évolué spontanément vers un facteur d'agitation thermique voisin de 1 c'est-à-dire du même ordre de grandeur que celui des 2 autres atomes. Ce résultat confirmait donc l'hypothèse d'empilement avancée.

En ce qui concerne l'atome de nickel situé à

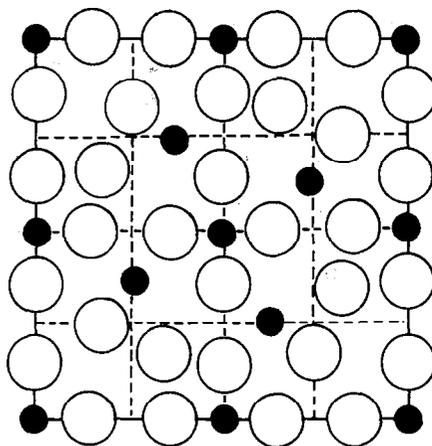


FIG. 2. Positions des atomes de nickel et de soufre dans le plan  $xy0$  de la maille de surstructure de  $La_4NiS_7$ .

l'origine nous avons également constaté sur les séries de Fourier des différences: (a) que le maximum de densité électronique qui leur correspondait n'était pas situé exactement en 0,0,0 mais qu'il était décentré. (b) et que le nombre d'électrons ne correspondait pas à deux atomes de nickel par maille de sous-structure. Ce résultat est en accord avec notre hypothèse puisque sur cette position dans le modèle proposé, il n'est possible de placer qu'un demi atome de nickel par maille de sous-structure (Fig. 2). Un affinement sur la coordonnée  $x$  et les coefficients d'occupation et d'agitation thermique effectué en plaçant cet atome de nickel en position statistique  $8i$  a conduit à un facteur  $R$  égal à 0.099 pour un nombre d'atomes de nickel sur ce site égal à 0.56 c'est-à-dire très proche de la valeur théorique de  $1/2$ .

Nous avons également noté sur les séries de Fourier des différences la présence de pics de densité électronique sur des positions qui ne correspondent plus cette fois à celles de  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Ce résultat est logique si on se reporte à la Fig. 2. En effet il était impossible: (a) d'une part de placer les derniers atomes sur des positions équivalentes à celles de  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ; (b) d'autre part de placer plus près d'un atome de soufre supplémentaire par maille de sous-structure, soit 7 atomes de soufre en tout, ce qui conduit pour équilibrer les charges (cations  $\text{La}^{III}$  et  $\text{Ni}^{II}$ ) à la formule  $\text{La}_4\text{NiS}_7$ . Nous avons été amenés pour placer ces derniers atomes à utiliser une disposition arbitraire dans la surstructure en cherchant pour chaque atome les sites se déduisant de la position trouvée dans la sous-structure et en ne gardant que ceux qui conduisaient à des distances interatomiques cohérentes.

Un premier pic de densité électronique situé en  $1/2, y, 0$  ( $y$  voisin de 0.10) correspondait de toute évidence à un site d'atomes de nickel car ses distances aux atomes de soufre environnants (en prenant les positions équivalentes dans la maille de surstructure) étaient comprises entre 2.40 et 2.95 Å. L'affinement sur la coordonnée  $y$  et le coefficient d'agitation thermique amène à placer sur ce site  $1/2$  atome de nickel ce qui conduit à une valeur de  $B$  égal à 0.50 et à un facteur  $R$  de 0.081

De la même façon un second pic de densité électronique en  $0, y, 0$  ( $y = 0.70$ ) de par ses distances (dans la surstructure) aux atomes de nickel et de soufre déjà placés ne pouvait être interprété que comme un  $1/2$  atome de soufre par maille de sous-structure ( $R = 0.079$ ).

TABLEAU II

POSITION ATOMIQUE DANS LA MAILLE DE SOUS-STRUCTURE

	$x$	$y$	$z$	$B$
4 La	0	0	0.363	
4 S1	0	0	0.183	1.18
2 S2	0.418	0	0	0.81
1/2 S3	0	0.703	0	2.33
1/2 S4	0.354	0.145	0	2.75
1/2 Ni1	0.062	0	0	1.81
1/2 Ni2	1/2	0.105	0	0.56

Coefficients d'agitation thermique anisotropes

$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{23}$	$\beta_{13}$
0.0176	0.0176	0.0021	0	0	0

Nous avons enfin placé d'après le dernier pic de densité électronique restant  $1/2$  atome de soufre en 0.36, 0.15, 0 ce qui après affinement nous a conduit à la formule  $\text{La}_4\text{NiS}_7$ . Il n'était plus alors possible de placer d'autres atomes dans la maille. Le facteur  $R$  final, après affinement sur les coefficients d'agitation thermique anisotropes de l'atome de lanthane était égal à 0.056 (Tableau II).

### Discussion de l'Affinement

Il est évident que la solution que nous proposons ne peut être confirmée par des calculs dans la maille de surstructure, les réflexions de structure complémentaire d'intensité trop faible n'étant pas utilisables. L'hypothèse de l'empilement de l'atome de soufre sur laquelle nous nous sommes appuyés a cependant été confirmée (a) d'une part par l'évolution spontanée de l'affinement, (b) d'autre part par l'obtention de distances cohérentes entre les atomes, et (c) enfin par la présence d'atomes dans des sites qui ne peuvent être expliqués que dans cette hypothèse.

Par ailleurs la formule  $\text{La}_4\text{NiS}_7$  déduite de l'affinement est équilibrée du point de vue des charges ce qui est en accord avec les conditions de la synthèse—14 charges positives et 14 charges négatives—par la suite nous avons vérifié cette formule sur des préparations correspondant à  $\text{La}_4\text{NiS}_7$ — $\text{La}_3\text{NiS}_{5.5}$  et  $\text{La}_4\text{NiS}_4$  chauffées plusieurs semaines à 1050°C. Seul le cliché du composé  $\text{La}_4\text{NiS}_7$  ne présentait pas les raies caractéristiques du sulfure de nickel

libre. Enfin la faible valeur du facteur résiduel final  $R_w$  apporte aussi la confirmation d'une solution correcte.

Mais les positions trouvées ne sont bien entendu que les images moyennes des atomes réellement présents dans la surstructure. Il nous a été impossible, à partir des seules réflexions de sousstructure de rendre-compte des écarts par rapport aux positions moyennes trouvées qui expliqueraient le groupe spatial primitif de la maille de surstructure. En particulier les valeurs élevées des coefficients d'agitation thermique des atomes de soufre 3 et 4 indiquent que de tels écarts, relativement importants, existent dans la surstructure par rapport aux positions déterminées dans la sous-structure.

Par opposition au cas où tous les atomes légers apparaissent sur les sections de série de Fourier tridimensionnelles, au moins successivement, nous ne pouvons décrire ici la structure que de façon tout à fait cohérente et vraisemblable mais qui reste hypothétique. En effet, ne disposant pas des réflexions de structure complémentaire nous n'avons pu tirer des résultats expérimentaux d'autres données que des valeurs statistiques dont nous avons jusqu'au bout tiré parti.

En l'absence d'un groupe spatial parfaitement défini pour la maille multiple (16  $V$ ) les conclusions déduites de la méthode cristallographique sont très probables mais il n'est pas possible de les considérer comme définitivement établies. La formule est certaine, l'organisation globale de la structure est également assurée mais les détails de ce que contiennent les plans  $xy0$ , et  $x,y1/2$  ont seulement une très grande probabilité de représenter la réalité.

### Description de la Structure

Dans l'unité assymétrique de la surstructure les atomes de lanthane sont placés dans 4 types de sites différents en :

La1	1/8	1/8	0.137
La2	3/8	1/8	0.137
La3	1/8	3/8	0.137
La4	3/8	3/8	0.137

Ces quatre atomes échangent 7 liaisons identiques avec les atomes de soufre qui les entourent : (a) 4 liaisons de 2.98 Å avec les atomes de soufre 1 situés en  $x,y,0.183$  ( $x$  et  $y = 0, 1/4, 1/2$ ), (b) 1 liaison de 2.95 Å avec l'atome de soufre 1 situé en  $x,y,0.317$  ( $x$  et  $y = 1/8, 3/8$ ), et (c)

2 liaisons de 3.04 Å avec les atomes de soufre 2 placés en  $x,y0$  ( $x$  ou  $y = 0.146, 0.354$ ,  $y$  ou  $x = 0, 1/2$ ).

Mais seuls les atomes La1, La2 et La3 échangent une 8<sup>ème</sup> liaison La-S = (a) de 3.14 Å avec l'atome de soufre 3 ( $1/4, 0.176, 0$ ) pour La1 et La2, et (b) de 2.69 Å avec l'atome de soufre 4 ( $0.161, 0.337, 0$ ) pour La3.

Quant à l'atome La4 il n'a pas de 8<sup>ème</sup> atome de soufre voisin. Ces deux coordinences 7 et 8 pour les atomes de lanthane sont tout à fait comparables à celles qui sont habituellement observées dans ce type de composés.

L'atome de nickel 1 se trouve placé de façon décentrée dans un site octaédrique avec 4 liaisons Ni-S2 de 2.12 Å, 2.64 Å, 2.39 Å, et 2.39 Å respectivement et 2 liaisons de 3 Å avec les atomes de soufre 1 situés en  $0, 0, 0.182$  et  $0, 0, -0.182$ . Enfin l'atome de nickel 2 est dans un site délimité par 7 atomes de soufre avec lesquels il échange (a) d'une part 3 liaisons courtes avec deux atomes de soufre 2 et un atome de soufre 3, 2.41 Å, 2.96 Å et 2.61 Å respectivement, et (b) d'autre part 4 liaisons longues de 3.64 Å avec les atomes de soufre 1 situés en  $x = 1/4$  et  $1/2$ ,  $y = 1/4$  et  $z = 0.182$ .

Cette structure dans son ensemble ne diffère du type  $K_2NiF_4$  que par l'empilement différent dans les plans  $x,y,0$  et  $x,y,1/2$ . Ce sont les dimensions trop grandes des atomes de soufre qui empêchent d'obtenir ce type cristallin et qui conduisent à placer seulement 7 atomes de soufre au lieu de 8 par maille de sousstructure. Il s'ensuit une déformation des sites qui entraîne la présence d'atomes sur des positions différentes de celles de  $K_2NiF_4$  : peu différentes pour Ni1 et S2 – très différentes pour Ni2, S3, et S4.

On retrouve entre les plans  $x,y,0$  et  $x,y,1/2$  des feuillettes de formule moyenne La-S identiques à ceux qu'on observe dans les composés de type anti- $Fe_2As$  ( $LaTe_2$  par exemple) ou les composés dérivés de ce type comme CeSAs – feuillettes dont l'individualité cristallochimique a été bien établie.

### Séries de Composés

Le Tableau III indique les paramètres des mailles de sous-structure des composés isotypes  $L_4MS_7$ . Les variations de ces paramètres en fonction des dimensions des cations L et M est tout à fait régulière et suit les lois habituelles pour ce type de composés. Signalons que la connaissance de la structure nous a permis

TABLEAU III

PARAMÈTRES CRISTALLINS DES COMPOSÉS  $\text{L}_4\text{MS}_7$ 

Composé	$a$ (Å $\pm$ 0.001)	$c$ (Å $\pm$ 0.005)
$\text{La}_4\text{NiS}_7$	4.081	16.334
$\text{Ce}_4\text{NiS}_7$	4.040	16.175
$\text{Pr}_4\text{NiS}_7$	4.017	16.139
$\text{Nd}_4\text{NiS}_7$	3.995	16.037
$\text{La}_4\text{CoS}_7$	4.104	16.377

d'expliquer la formation des oxysulfures  $\beta$   $\text{L}_{10}\text{S}_{14+x}\text{O}_{1-x}$  en présence d'oxygène lors des synthèses. En effet entre les composés  $\text{L}_2\text{MO}_4$  (type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ ) et  $\text{L}_4\text{MS}_7$  il n'y a pas de solutions solides possibles car ces deux séries de composés n'appartiennent pas au même type cristallin.

### Conclusion

Nous avons mis en évidence l'existence d'une série de composés de formule générale  $\text{L}_4\text{MS}_7$  dont nous avons précisé la formule en déterminant la structure du composé  $\text{La}_4\text{NiS}_7$ . Cette structure se présente comme une déformation du type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Nous nous orientons maintenant vers la mise au point d'une méthode de préparation de monocristaux de taille suffisante pour étudier les propriétés physiques de ces phases. En effet les réactions de synthèse étant souvent incomplète il est difficile d'effectuer des mesures sur poudres.

Dans ce domaine il faut cependant ajouter que ces composés ne présentent pas un intérêt aussi grand sur le plan des propriétés magnétiques et électriques que ceux du type strictement  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  car le réseau bidimensionnel d'atomes de nickel proches les uns des autres n'existe pas dans le type  $\text{L}_4\text{MS}_7$ .