

Oxysulfure de scandium $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$

M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, M. GUITTARD, ET P. LARUELLE

Laboratoire de Physique, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Laboratoire associé au CNRS, n° 200) 4, avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

Received November 30, 1977; in revised form April 10, 1978

$\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$ is hexagonal, $P6_3/mmc$, $a = 3.5196(4)$ Å, $c = 12.519(2)$ Å, $Z = 2$, $D_c = 3.807$ g cm $^{-3}$, $D_m = 4.014$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 55.51$ cm $^{-1}$. The final R value is 0.038 for 205 symmetry-independent reflections. This scandium oxysulfide has $c = 12.52$ Å, twice the value found in rare earth oxysulfides. An $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ cell combined with its reflection in a (001) mirror gives the $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$ cell.

$\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$ est hexagonal $P6_3/mmc$, $a = 3,5196(4)$ Å, $c = 12,519(2)$ Å, $Z = 2$, $D_c = 3,807$ g cm $^{-3}$, $D_m = 4,014$ g cm $^{-3}$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 55,51$ cm $^{-1}$. La valeur finale de R est 0,038 pour 205 réflexions indépendantes par symétrie. L'oxysulfure de scandium a un paramètre c deux fois plus grand que celui des oxysulfures de terres rares. Une maille de type $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}$ surmontée de son image dans le miroir (001) donne la maille de $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$.

Introduction

L'oxysulfure de scandium $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$ a été obtenu par action de deux moles de l'oxyde Sc_2O_3 sur une mole de sulfure Sc_2S_3 . Le mélange a été porté à 1500°C pendant 4 h (1).

Tout cristal provenant de ce composé fondu à 1700°C et trempé à la température ambiante montre sur les diagrammes de Weissenberg des réflexions ponctuelles correspondant à $c = 6,25$ Å et pour deux rangées [001] sur trois (celles pour lesquelles on a $h - k \neq 3n$), des traînées de diffusion entre deux noeuds. Celles-ci sont allongées parallèlement à [001] et témoignent d'une structure partiellement ordonnée. Quand on refroidit le même produit fondu un peu plus lentement, en passant de la fusion à la température ambiante en 30 mn par exemple, les traînées de diffusion sont plus courtes et plus intenses; elles ont tendance à se

condenser vers le milieu de l'intervalle séparant deux noeuds consécutifs h, k, l et $h, k, l + 1$. Si maintenant on procède à un recuit de 6 à 12 h à 1200°C, suivi d'un refroidissement jusqu'à l'ambiante en 30 mn, le réseau réciproque ne contient plus que des réflexions de Bragg ponctuelles. La transformation des traînées de diffusion en réflexions traduit la mise en ordre complète de la structure où le paramètre c a doublé. C'est cette phase qui fait l'objet de la présente étude; la mise en ordre progressive sera interprétée dans la discussion.

Résolution de la structure

Le cristal étudié se présente sous la forme d'une petite aiguille blanche transparente dont les dimensions $60 \times 60 \times 150$ μm nous ont permis de négliger l'absorption ($\mu = 55,51$ cm $^{-1}$).

Les extinctions systématiques observées pour les réflexions $hh(\bar{2}h)l$, ($l = 2n + 1$), nous ont conduit à trois groupes d'espace possibles: $P6_3mc$, $P6_2c$, $P6_3/mmc$. La répartition statistique des facteurs de structure normalisés, en fonction de leur valeur, a montré que le groupe d'espace est centrosymétrique, donc $P6_3/mmc$. Les intensités des 205 réflexions indépendantes per symétrie, non nulles, ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre NONIUS CAD 4, avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Pour les mesures, on a effectué un balayage en $\omega - 2\theta$, les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

La structure a été résolue par l'interprétation de la fonction de Patterson. Cette dernière donne les coordonnées x , y et z de l'atome de scandium et de l'atome de soufre. La densité électronique calculée avec les phases de ces atomes permet de déterminer la position de l'atome d'oxygène. L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés a été réalisé à l'aide du programme de Busing et coll. (2). Les facteurs de structure y sont calculés en utilisant les facteurs de diffusion donnés par les "International Tables for X Ray Crystallography" (1974).

Après plusieurs cycles d'affinement le résidu R atteint la valeur 0,038 pour 205 réflexions

indépendantes, après introduction de facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes (tableau I). La liste des facteurs de structure peut être obtenue auprès des auteurs, sur demande.

Discussion

Chaque atome de scandium a une coordination égale à 7 avec trois liaisons Sc-S de 2,708 Å et quatre liaisons Sc-O dont trois de 2,096 Å et une de 2,167 Å (tableau II). Chaque atome d'oxygène est à l'intérieur d'un tétraèdre d'atomes de scandium avec trois atomes à 2,096 et un à 2,167 Å. L'ensemble de ces tétraèdres forment un feuillet $(ScO)_n$ par mise en commun d'atome de scandium. Chaque atome de soufre est au centre d'un prisme à base triangulaire d'atomes de scandium (distances Sc-S; 2,708 Å).

La structure de l'oxysulfure de scandium est en étroite relation avec celle des oxysulfures de terres rares: structure de Ce_2O_2S (3) dans le groupe d'espace $P\bar{3}m1$ avec les paramètres $a_1 = 4,01 \pm (3)$ et $c_1 = 6,83 \pm (3)$ Å; structure de La_2O_2S (4) dans le groupe d'espace $P\bar{3}m1$ avec les paramètres $a_0 = 4,049(1)$ et $c_0 = 6,939(2)$ Å.

Tandis que le paramètre a des mailles hexagonales est sensiblement le même dans les deux séries, le paramètre c est doublé dans

TABLEAU I

COORDONNÉES DES ATOMES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE AVEC LEURS ÉCARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES

Eléments	Sc	O	S
Site: symbole et symétrie	4 <i>f</i> 3 <i>m</i>	4 <i>f</i> 3 <i>m</i>	2 <i>b</i> $\bar{6}m2$
<i>x</i>	1/3	1/3	0
<i>y</i>	2/3	2/3	0
<i>z</i>	0,89298(8)	0,0661(3)	1/4
$\beta_{11} = \beta_{22}$	0,0133(6)	0,019(2)	0,016(1)
β_{33}	0,00028(5)	0,0009(2)	0,00013(9)
β_{12}	0,0066(3)	0,009(2)	0,008(1)
$\beta_{13} = \beta_{23}$	0	0	0

TABEAU 2

DISTANCES INTERATOMIQUES (EN Å), AVEC ÉCART-TYPE ENTRE PARENTHÈSES, COMPTE TENU DES INCERTITUDES SUR LES PARAMÈTRES DE LA MAILLE

Sc-O	2,096(1)
Sc-O	2,167(4)
O-O	2,620(5)
S-O	2,7080(7)
Sc-O	3,071(3)
Sc-Sc	3,363(2)
Sc-Sc, O-O, S-S	3,5196(4)
Sc-Sc	3,580(2)

Sc₂O₂S par rapport à celui de Ce₂O₂S ou de La₂O₂S. En fait, la maille de Sc₂O₂S apparaît comme la superposition d'une maille de type Ce₂O₂S avec son image dans un miroir

perpendiculaire à *c*. Il en résulte que la disposition relative de l'oxygène et du métal reste la même dans les deux cas et que le groupement (LaO)_n est chaque fois le même. Au contraire, l'atome de soufre, qui est situé à l'intérieur d'un octaèdre (antiprisme à base triangulaire) de métal dans le type Ce₂O₂S, est ici à l'intérieur d'un prisme à base triangulaire.

Un tel changement d'environnement s'observe dans une même série de combinaisons lorsque la taille de l'atome situé au centre du polyèdre augmente, relativement à celle des atomes qui l'entourent. C'est ce qui se produit ici puisque, l'atome central (S) restant le même, le rayon des atomes qui l'entourent décroît fortement lorsqu'on substitue le scandium aux lanthanides.

Il est facile de comprendre le comportement

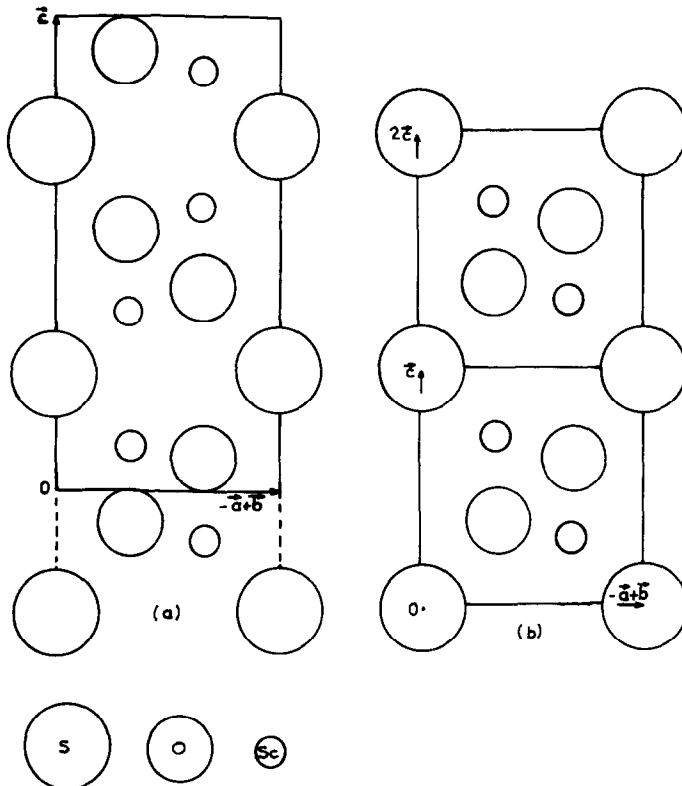


FIG. 1. Section de la structure par le plan (110). (a) une maille $P6_3/mmc$ de Sc₂O₂S; (b) 2 mailles $P\bar{3}m1$ superposées de type La₂O₂S.

des cristaux qui sont trempés de la température de fusion à la température ambiante.

A haute température dans les feuillets $(\text{ScO})_n$, une partie seulement des tétraèdres OSc_4 respecte la symétrie par rapport au miroir. Les traînées de diffusion témoignent d'une certaine corrélation de cet ordre entre couches successives. Ces traînées ont une forte intensité relative, car les facteurs de diffusion de Sc et O sont du même ordre de grandeur que celui du soufre qui conserve exactement son site dans la structure partiellement ordonnée. Le recuit accroît la corrélation entre feuillets jusqu'à la rendre totale, et on obtient la configuration thermodynamiquement stable à deux feuillets symétriques (fig. 1a).

Tout se passe comme si, à partir de la forme partiellement ordonnée que l'on ne peut observer qu'avec le scandium à haute température, il existait deux formes de structures totalement ordonnées: l'une où les feuillets $(\text{ScO})_n$ se déduisent par translation, c'est le type $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ qui s'observe avec les terres rares légères (fig. 1b); l'autre où ces feuillets se déduisent l'un de l'autre par réflexion, il s'agit de $\text{Sc}_2\text{O}_2\text{S}$ (fig. 1a).

L'individualisation du feuillet $(\text{ScO})_n$ dans le type que nous décrivons ici peut paraître arbitraire. Elle repose sur le fait que les liaisons Sc-S sont ici nettement plus longues (2,708 Å) que dans les sulfures de scandium: Sc_2S_3 , moyenne 2,61 Å et ScS , 2,595 Å (5); YScS_3 , moyenne 2,55 Å (6); U_3ScS_6 (7), tandis que les

liaisons Sc-O sont nettement plus courtes que celle que l'on calcule dans les tables (2,21 Å).

Cette même observation a été faite pour les oxysulfures de terres rares par Zachariassen (3) et par Morosin (4). En conséquence, les liaisons à l'intérieur des feuillets $(\text{MO})_n$ sont plus fortes qu'entre ceux-ci. Ainsi s'explique l'existence de nombreux composés de ce type faisant intervenir l'alternance des feuillets $(\text{MO})_n$ et d'anions élémentaires (S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-}) ou de groupements anioniques (Se_2^{2-} , S_2^{2-} , SO_4^{2-}).

Acknowledgment

Nous remercions Monsieur le Professeur N. Rodier qui a bien voulu nous apporter son aimable collaboration lors des mesures expérimentales.

References

1. V. BROZEK, J. FLAHAUT, M. GUITTARD, M. JULIEN-POUZOL, ET M. P. PARDO, *Bull. Soc. Chim.*, 1740 (1974).
2. W. R. BUSING, K. D. MARTIN, ET H. A. LEVY, ORFLS Report ORNL TM 305. Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge Tenn. (1962).
3. W. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **2**, 60 (1949).
4. B. MOROSIN, *Acta Crystallogr. B* **29**, 2647 (1973).
5. J. P. DISMUKES ET J. C. WHITE *Inorg. Chem.* **3**, 1920 (1964).
6. N. RODIER ET P. LARUELLE, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **270**, 2127-2130 (1970).
7. N. RODIER ET T. VOVAN, *Acta Crystallogr. B* **32**, 2705 (1976).