

Dimorphisme et structure du disulfure de lanthane LaS₂

SIMONE BENAZETH, MICHELINE GUITTARD, ET JEAN FLAHAUT

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

Received January 7, 1980; in final form May 16, 1980

The stoichiometric lanthanum disulfide LaS₂ presents a reversible phase transition at about 750°C. The α low-temperature form is monoclinic with the LaSe₂ type. All the crystals are twinned with the same twin law (100). The cell parameters are $a = 8.18$, $b = 8.13$, $c = 4.03$ Å, $\gamma = 90^\circ$, space group $P2_1/a$. The β high-temperature form has the orthorhombic structure previously described with the parameters $a = 8.13$, $b = 16.34$, $c = 4.14$ Å; space group $Pnma$. The two structures are compared.

Introduction

Les polysulfures RS_2 des éléments des terres rares possèdent des structures qui dérivent d'un même motif de base, quadratique de type anti-Fe₂As. Mais, jusqu'ici, les mailles attribuées à ces composés diffèrent suivant les études (cf. Flahaut (8)). Certains auteurs observent la structure anti-Fe₂As elle-même (LaS_{1,80-1,75}, Ring et Tecotzky (9); NdS_{2-x}, Eliseev *et al.* (10)). Mais, dans la plupart des cas, des surstructures du type précédent sont décrites, sans toutefois qu'un accord existe sur la nature et la dimension de la maille de surstructure.

Faute de monocristaux convenables, ces études structurales sont restées longtemps imprécises. Cependant, récemment, Dugué *et al.* (1) ont résolu, dans notre laboratoire, la structure de LaS₂ à partir de cristaux obtenus dans des conditions particulières, tandis que Yanagisawa *et al.* (6, 7) ont décrit la structure d'un sulfure CeS₂ obtenu sous haute pression, qui est isotype de la précédente. Les mailles de ces composés

sont des surstructures orthorhombiques de la maille quadratique de type anti-Fe₂As, de paramètres a_0 et c_0 , avec

$$a = 2a_0, \quad b = 2c_0, \quad c = a_0.$$

Une étude que nous menions parallèlement sur les polyséléniures correspondants, nous a conduit à mettre en évidence trois formes cristallines, *A* et *B* exactement stoechiométriques et *C* nettement sous-stoechiométrique en sélénium (Bénazeth *et al.* (2)). Au cours de la résolution des structures des formes *A* et *B*, nous avons montré qu'il s'agit en réalité de deux types de macles différentes d'un même réseau. Celui-ci est monoclinique, de groupe spatial $P2_1/a$, et se rattache au sous réseau quadratique de type anti-Fe₂As, par les relations

$$a \approx 2a_0, \quad b \approx c_0, \\ c \approx a_0, \quad \gamma \approx 90,1^\circ.$$

La loi de macle observée pour la forme *A* est le plan (201), et la macle s'effectue par pseudoméridrie réticulaire. Elle conduit à

ce que les diagrammes de diffraction de rayons X donnent l'apparence d'une maille monoclinique de paramètres $2a_0, c_0, a_0, \gamma = 90^\circ$, pseudo quadratique.

La loi de macle observée pour la forme *B* est le plan (001) et l'obliquité est de $0,12^\circ$. Elle se réalise par pseudo-mériédrie: toutes les réflexions observées sur les diagrammes de diffraction X appartiennent simultanément aux deux individus. Elle conduit sur ces diagrammes à l'apparence d'un réseau triclinique de paramètres $2a_0, 2a_0, c_0$, avec tous ses angles égaux à 90° , et donc pseudo-cubique.

Ces diverses possibilités de macles trouvent leur origine dans le fait que, dans la maille quadratique anti- Fe_2As fondamentale, le paramètre c_0 est presque exactement le double du paramètre a_0 . Ainsi s'explique la diversité des résultats obtenus à partir d'études structurales effectuées soit à partir des poudres, soit par l'examen qualitatif de diagrammes de monocristaux. Et effectivement la plupart des travaux consacrés aux polysulfures des terres rares font état de la maille pseudo-cubique ci-dessus.

Dans ces conditions, nous avons repris l'étude des polysulfures de terres rares RS_2 , en nous limitant aux composés exactement stoechiométriques. Compte tenu des problèmes structuraux rencontrés, cette étude n'a porté que sur des monocristaux.

Les diagrammes de diffraction de rayons X du polysulfure de lanthane LaS_2 que nous avons obtenus sont de deux types que nous avons classés en type α et β (Tableaux I et II). La cause de ce phénomène est restée quelques temps inconnue, car nous obtenions l'un ou l'autre type après des préparations que nous croyions identiques.

Le diagramme de type α s'interprète bien en considérant que sa structure est dérivée du type anti- Fe_2As ; quant au diagramme de type β , nous n'avons pu tout d'abord le rattacher à une structure connue. La résolution des structures du polysulfure de lan-

thane (*I*) et du polyséléniure de lanthane (*2*) nous permet maintenant d'interpréter les résultats obtenus avec les polysulfures.

Préparation

Nous avons préparé les poudres microcristallines de polysulfures de lanthane par action du soufre sur le sulfure La_2S_3 . Le mélange est chauffé en ampoule de silice scellée sous vide pendant huit jours à des températures voisines de 800°C .

Nous avons ensuite fait croître les microcristaux dans un bain d'halogénures fondus (80% en poids d'iodure de potassium et 20% de chlorure de potassium). Le mélange placé dans une ampoule de silice scellée sous vide est chauffé aux environs de 800°C pendant huit jours.

Le polysulfure de lanthane étant insoluble dans l'eau et restant inaltéré au cours d'un traitement de courte durée par l'eau, la masse obtenue est lavée à l'eau. Des monocristaux de forme tabulaire, de dimensions variables mais presque toujours inférieures à 1 mm, sont ainsi isolés.

Les diagrammes de diffraction de rayons X des poudres obtenues dans la première opération, ou des monocristaux obtenus dans la seconde, sont tantôt de type α tantôt de type β .

Structure des cristaux de type α et β

1. Cristaux de type α (Tableau I)

Ces cristaux, de couleur brune, ont la forme de parallélépipèdes rectangles. Les dimensions de la maille cristalline ont été déterminées par la méthode de Weissenberg. Les paramètres sont: $a = 8,18, b = 8,13, c = 4,03 \text{ \AA}$.

La distribution des intensités des réflexions présente la symétrie orthorhombique. Les conditions d'existence des réflexions ($hk0$ avec $h = 2n$ et $00l$ avec $l =$

TABLEAU I
DIAGRAMME DE DEBYE ET SCHERRER DE LaS_2

Intensités	$d(\text{obs})$ (Å)	$d(\text{calc})$ (Å)	hkl
F	4,040	4,066	0 2 0
F	3,650	3,655	2 1 0
F	2,877	2,871	2 0 1
F	2,706	2,707	2 1 1
F	2,347	2,345	2 2 1
m	2,253	2,250	0 3 1
m	2,042	2,046	4 0 0
f	1,878	1,875	3 2 1
m	1,827	1,828	4 2 0
m	1,779	1,780	4 1 1
f	1,636	1,633	4 3 0
ff	1,608	1,590	3 1 2
m	1,532	1,517	5 0 1
m	1,446	1,442	4 4 0
m	1,422	1,421	5 2 1
m	1,364	1,364	6 0 0
f	1,295	1,293	6 2 0
f	1,287	1,292	6 0 1
f	1,286	1,277	611-203-023

$2n$) sont incompatibles avec tout groupe spatial du système orthorhombique.

Ces cristaux sont isostructuraux des cristaux du polyséléniure de lanthane précité: les réseaux sont de même symétrie, les conditions d'existence des réflexions sont identiques, les rapports des intensités des réflexions de mêmes indices sont analogues. Comme ces derniers, nos cristaux sont donc des macles, identiques aux macles de type *B* décrites pour LaSe_2 (2). Chaque individu de la macle est de symétrie monoclinique, le groupe spatial est $P2_1/a$.

Le plan de macle est (100). Les paramètres de la maille monoclinique sont donc $a = 8,18$, $b = 8,13$, $c = 4,03$ Å et l'angle γ est très voisin de 90° . Il s'agit d'une maille par pseudoméridrie; toutes les réflexions appartiennent aux deux individus et l'obliquité est trop faible pour permettre une mesure séparée des faisceaux diffractés par chacun des deux individus. A cette structure correspond un composé exactement stoechiométrique LaS_2 . Nous

n'avons pas observé, parmi les cristaux de LaS_2 étudiés, des macles appartenant au type A décrit pour LaSe_2 et admettant pour plan de macle (201).

2. Cristaux de type β (Tableau II)

Ces cristaux présentent la même couleur et la même morphologie que les précédents. La maille a pour paramètres: $a = 8,13$, $b = 16,34$, $c = 4,14$ Å.

Le réseau est orthorhombique. Les conditions d'existence des réflexions sont $h = 2n$ pour $hk0$ et $k + l = 2n$ pour $0kl$. Le groupe spatial est donc $Pnma$ ou $Pn2_1a$.

Ces cristaux sont identiques à ceux dont la structure a été décrite par Dugué *et al.* (1) et qui ont été préparés par une autre voie. Le composé est également stoechiométrique, de formule LaS_2 .

Sur les Figs. 1 et 2, nous avons représenté les projections sur les plans (001) des structures des polysulfures de lanthane de type α et β . Ce sont des structures en couches. On y trouve d'une part, les ato-

TABLEAU II
DIAGRAMME DE DEBYE ET SCHERRER DE $\text{LaS}_2\beta$

Intensités	$d(\text{obs})$ (Å)	$d(\text{calc})$ (Å)	hkl
F	4,026	4,015	0 1 1
f	3,648	3,640	2 2 0
F	3,280	3,297	0 3 1
F	2,904	2,901	2 0 1
F	2,723	2,723	0 6 0
f	2,554	2,547	2 5 0
F	2,378	2,366	2 4 1
f	2,069	2,071	0 0 2
F	2,032	2,034	0 7 1
		2,033	4 0 0
f	1,988	1,986	2 6 1
ff	1,737	1,730	4 3 1
ff	1,642	1,648	0 6 2
ff	1,589	1,593	4 5 1
ff	1,448	1,448	2 7 2
ff	1,422	1,424	2 10 0
m	1,396	1,395	2 11 0
f	1,365	1,367	4 4 2
ff	1,287	1,285	4 6 2

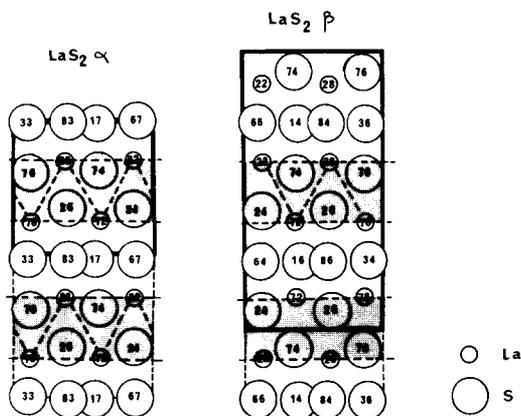


FIG. 1. Projection sur les plans (001) des structures cristallines de $\text{LaS}_2\alpha$ et $\text{LaS}_2\beta$. (On a représenté la maille en trait plein et les feuillets $(\text{LaS})_n$ en gris. Pour $\text{LaS}_2\alpha$, deux mailles sont accolées.)

mes de lanthane et de soufre associés en pyramides, de symétrie pseudoquadratique, formant des feuillets, et d'autre part, les atomes de soufre, organisés en paire d'ions disulfure, formant des plans entre les feuillets.

Les volumes de la maille de LaS_2 de type β est double de celui de LaS_2 de type α .

L'arrangement des atomes dans les feuillets reste le même pour les polysulfures des deux formes α et β . Les atomes de soufre appartenant aux plans de soufre supportent deux environnements différents de lanthane. Pour la forme α ils s'entourent de tétraèdres de lanthane, alors que pour la forme β les quatre atomes de lanthane sont répartis aux sommets de carrés.

Mise en évidence de formes de basse et de haute températures

1. Cas de LaS_2

Les résultats précédents montrent un dimorphisme des polysulfures de lanthane. Compte tenu des conditions de préparation et du fait que nous obtenions au hasard la forme α ou β , alors que la température de chauffe était toujours choisie aux environs

de 800°C , nous avons supposé que la transition de phase était à une température voisine de 800°C . Mais l'analyse thermique différentielle des poudres microcristallines des deux types α et β ne montre aucun pic. Nous avons alors opéré par trempe.

Deux séries d'essais ont été faites en utilisant comme produit de départ soit le polysulfure de type α soit le polysulfure de type β . Les poudres sont chauffées à différentes températures comprises entre 700 et 800°C , puis elles sont trempées en plongeant brusquement dans l'eau froide les ampoules de silice les contenant.

Les résultats sont les suivants:

- le polysulfure de type α se transforme en type β au-dessus de 750°C ;
- le polysulfure de type β se transforme en type α tant que la température reste inférieure à 750°C .

Lorsqu'on n'opère plus par trempe, et qu'on laisse le polysulfure se refroidir lentement jusqu'à la température ambiante, il se transforme alors en type α .

Nous concluons donc que les types α et β sont respectivement les formes stables à haute température et à basse température et qu'il existe entre ces deux formes aux environs de 750°C une transition réversible; la

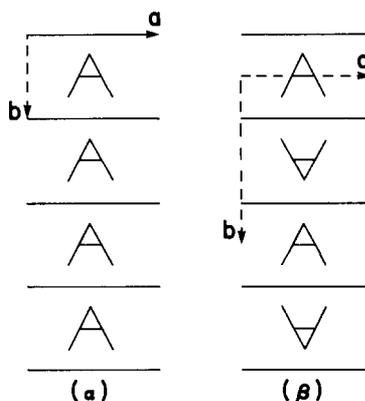


FIG. 2. Représentation schématique des structures cristallines de $\text{LaS}_2\alpha$ et $\text{LaS}_2\beta$ (la lettre A désigne les feuillets $(\text{LaS})_n$ et les traits continus les plans de soufre).

forme de haute température, de symétrie orthorhombique, subit à basse température un réarrangement de plus basse symétrie, la maille monoclinique devenant deux fois plus petite.

2. Cas de CeS_2 , PrS_2 , NdS_2

Nous avons recherché si cette transition existait pour les polysulfures des éléments suivants des terres rares.

CeS_2 préparé à $800^\circ C$ par action du soufre sur Ce_2S_3 en ampoule de silice scellée sous vide est de type α , que le produit soit trempé ou refroidi lentement. Trempé en ampoule de silice scellée sous vide à 900 , 1000 , $1100^\circ C$, il est toujours de type α . Au-delà de cette température, il se décompose.

PrS_2 et NdS_2 , préparés de la même façon à $800^\circ C$, sont de type α . Trempés en ampoule de silice scellée sous vide à $900^\circ C$, ils restent de type α . Ils se décomposent à température supérieure.

En conclusion, le type β n'existe, dans nos conditions opératoires, que pour le lanthane.

Le disulfure de cérium CeS_2 décrit par Yanagisawa *et al.* (7) est isotype de la forme $LaS_2\beta$ de haute température. Il est en réalité obtenu sous haute pression et l'on sait que ces conditions opératoires favorisent la synthèse de composés dont les types cristallins sont propres aux éléments de plus grands rayons.

Conclusion

La relation qui existe entre les structures des formes de haute et de basse température est à rapprocher de celle qui existe entre les oxysulfures de scandium (3) et les oxysulfures de cérium (4) et de lanthane (5). L'oxysulfure de scandium a un para-

mètre c double de celui des oxysulfures de terres rares. Une maille de type La_2O_2S surmontée de son image dans le miroir (001) donne la maille Sc_2O_2S . De même, ici une maille LaS_2 de la forme de basse température surmontée de son image dans le miroir (010) donne la maille LaS_2 de la forme de haute température. Ces quatre structures des deux variétés de LaS_2 , de Sc_2O_2S et de La_2O_2S ont en commun de présenter des feuillets $(LaS)_n$, $(ScO)_n$, $(LaO)_n$ en alternance avec des anions élémentaires (S^{2-}) ou des paires d'ions (S_2^{2-}). Les feuillets peuvent adopter différentes positions par rapport aux groupements d'anions élémentaires. Deux feuillets voisins peuvent se déduire l'un de l'autre par translation: c'est le cas de La_2O_2S et de LaS_2 (forme de basse température) ou par réflexion: c'est le cas de Sc_2O_2S et de LaS_2 (forme de haute température).

Références

1. J. DUGUÉ, D. CARRÉ, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 403 (1978).
2. S. BÉNAZETH *et al.*, à paraître.
3. M. JULIEN-POUZOL, S. JAULMES, M. GUITTARD, ET P. LARUELLE, *J. Solid State Chem.* **26**, 185 (1978).
4. W. ZACHARIASEN, *Acta Crystallogr.* **2**, 60 (1949).
5. B. MOROSIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **29**, 2647 (1973).
6. Y. YANAGISAWA ET S. KUME, *Mater. Res. Bull.* **8**, 1241 (1973).
7. Y. YANAGISAWA, F. KANAMARU, ET S. KUME, *Acta Crystallogr. Sect. B* **35**, 137 (1979).
8. J. FLAHAUT, in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths" (K. A. Gschneidner, Jr., and L. Eyring, Eds.), Chap. 31, pp. 12-16 (1979).
9. S. A. RING ET M. TECOTZKY, *Inorg. Chem.* **3**, 182 (1964).
10. A. A. ELISEEV, S. I. USPENKAYA, ET A. A. FEDOROV, *Russ. J. Inorg. Chem.* **16**, 768 (1971); *Zh. Neorg. Chem. SSSR.* **16**, 1485 (1971).