

## Etude structurale des sulfotellurures de terres rares $(LS)_2Te_{1+x}$ ( $L = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ et $Y$ ). I. Sous-structure de la phase ordonnée de $(HoS)_2Te_{1,34}$ . Structure de la phase désordonnée de $(TbS)_2Te$

G. GHÉMARD, J. ETIENNE, ET J. FLAHAUT

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

Received November 23, 1981; in revised form May 28, 1982

The lanthanide sulfotellurides  $(LS)_2Te_{1+x}$  ( $0 \leq x < 0.50$ ) show order-disorder phenomena. Above  $450^\circ\text{C}$ , they crystallize in a partially disordered structure, orthorhombic with cell parameters  $a$ ,  $b$ , and  $c$  close to 4.1, 5.2, and 13.6 Å, respectively. This structure is determined from diffractometer data on a  $(HoS)_2Te_{1,34}$  crystal ( $R = 0.061$ ). It is built up along the  $c$  axis from  $(L_4S)$  tetrahedra layers, separated by Te planes. Disorder and nonstoichiometry are related to the two vacant Te sites.

### Introduction

Nous avons précédemment décrit l'existence, le mode de préparation, les paramètres cristallographiques et les domaines d'homogénéité des sulfotellurures  $(LS)_2Te_{1+x}$  ( $L = Tb, Dy, Er, Ho, Tm$  et  $Y$ ) (1, 2).

Leur structure présente un ensemble de caractères particuliers que nous analyserons dans ce qui suit.

### Données générales

Les sulfotellurures de terres rares sont obtenus soit par addition de tellure au monosulfure  $LS$ , soit par combinaison du

sesquisulfure  $L_2S_3$  et du sesquitellure  $L_2Te_3$  correspondant, dont le mélange est comprimé et chauffé, éventuellement en présence de tellure, à des températures variables mais inférieures à  $1200^\circ\text{C}$ , dans des ampoules de silice scellées sous vide. Le calcul, à partir des diagrammes de Debye et Scherrer, des paramètres orthorhombiques des phases  $(LS)_2Te_{1+x}$  permet de préciser l'étendue et les limites de leurs domaines d'homogénéité ( $0 \leq x < 0,50$ ). La valeur de  $x$  correspondant à la limite supérieure de la teneur en tellure de la phase varie selon la terre rare envisagée.

Les phases  $(LS)_2Te_{1+x}$  ne présentent pas de fusion congruente, mais sont stables au moins jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ . Des cristaux ont été

obtenus suivant diverses techniques qui seront précisées pour chacun des cristaux étudiés. Les cristaux de  $(LS)_2Te_{1+x}$  ont des formes très allongées, approximativement parallélépipédiques, dues à l'existence de faces (0 0 1), (0 1 0) et (1 0 0), qui correspondent à des plans de clivage caractéristiques. Les cristaux sont foncés, brun orange par transparence sous une épaisseur de quelques microns. Afin d'obtenir des cristaux d'épaisseur suffisante pour l'étude aux rayons X, nous sommes partis, le plus souvent, de cristaux atteignant plusieurs millimètres que nous avons taillés par clivages successifs. Pour éviter une altération lente sous l'action de l'humidité atmosphérique, il est nécessaire d'isoler chaque monocristal sous un capillaire de verre de quelques microns d'épaisseur, rempli d'argon desséché puis scellé au microchalumeau. La recherche des cristaux est effectuée préalablement sous huile de paraffine. Nous avons dû opérer ainsi pour tous les cristaux étudiés. Dans ces conditions, l'axe d'allongement correspond au petit axe cristallographique  $a_0$  et sert d'axe d'oscillation.

Les diagrammes de diffraction de cristaux de  $(LS)_2Te_{1+x}$ , obtenus pour diverses terres rares et pour différentes valeurs de  $x$ , sont semblables pour un même traitement thermique mais varient en fonction de ce dernier. Après un chauffage au-dessus de  $500^\circ\text{C}$ , on observe un diagramme de diffraction comprenant uniquement des réflexions bien ponctuelles, avec une période  $a_0$  de l'ordre de  $4 \text{ \AA}$ , selon l'axe d'oscillation. Des recuits à  $400^\circ\text{C}$  font apparaître des réflexions supplémentaires, qui correspondent à un paramètre d'oscillation égal, dans tous les cas, à  $2 a_0$ . Un recuit de faible durée conduit à l'existence de réflexions supplémentaires très diffuses (indiquées, Fig. 1a, par une flèche pour un cristal de  $(TbS)_2Te$  recuit 48 hr). Un recuit plus long donne des réflexions plus intenses et moins diffuses (Fig. 1b, cristal de  $(HoS)_2Te$  recuit 8 jours); enfin, un recuit de plusieurs semaines con-

duit à des réflexions ponctuelles. Un chauffage de cristaux de ces phases au-dessus de  $500^\circ\text{C}$  fait disparaître le réseau de réflexions supplémentaires. Nous sommes donc bien en présence d'un phénomène ordre-désordre, dans lequel l'ordre s'établit très progressivement en fonction du temps et conduit à l'existence d'une surstructure. Nous utiliserons la nomenclature de Buerger (3) et distinguerons d'une part la sous-structure qui est aussi la structure moyenne de la phase désordonnée et d'autre part la structure complémentaire et la surstructure qui est la structure réelle de la phase ordonnée.

### Sous-structure de la phase ordonnée de $(HoS)_2Te_{1,34}$

#### *Préparation et données expérimentales.*

Le cristal étudié provient d'un transport en phase vapeur obtenu en ampoule de silice scellée sous vide, à partir d'une poudre microcristalline de  $(HoS)_2Te$  en présence de tellure. La quantité de ce dernier élément est calculée de façon à être en excès par rapport à la limite supérieure de la solution solide  $(HoS)_2Te_{1+x}$ . On établit un gradient de température de l'ordre de  $80^\circ\text{C}$  entre la partie chaude de l'ampoule, portée à  $850^\circ\text{C}$  et la partie froide, où se déposent les cristaux. La croissance de ceux-ci est poursuivie pendant 3 semaines, puis la préparation subit un traitement de recuit pendant 4 semaines à  $400^\circ\text{C}$ . Toutes les réflexions de la structure complémentaire sont alors bien ponctuelles. Les intensités des réflexions de la sous-structure (ainsi que celles de la structure complémentaire<sup>1</sup>) ont été mesurées sur un diffractomètre automatique SYNTEX P 2<sub>1</sub>, avec la radiation  $K\alpha$  du molybdène. Les données cristallographiques

<sup>1</sup> La liste des facteurs de structure peut être obtenue auprès de Melle G. Ghémard, présente adresse: Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, rue J. B. Clément, Chatenay Malabry, 92290, France.

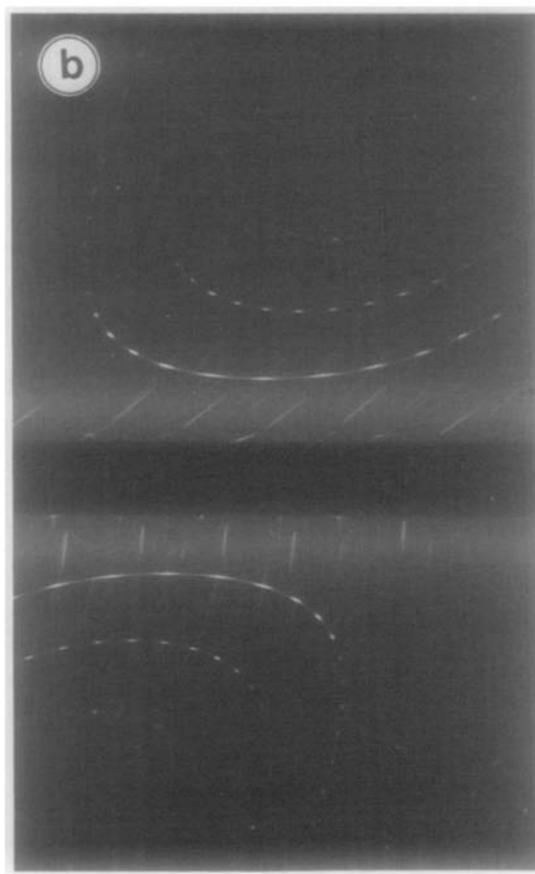


FIG. 1. (a) Cliché d'oscillation, autour de  $a_0$ , d'un cristal de  $(\text{TbS})_2\text{Te}$ , ayant subi un recuit de 48 hr à  $400^\circ\text{C}$ . (Chambre de Weissenberg,  $\lambda = \text{MoK}\alpha$ .) (b) Cliché de Weissenberg de la première strate intermédiaire suivant l'axe d'oscillation  $a_0$ , pour un cristal de  $(\text{HoS})_2\text{Te}$  recuit 8 jours.

se rapportant au réseau orthorhombique de la sous-structure sont les suivantes:

$$\begin{aligned} a_0 &= 4,158(3) \text{ \AA} \\ b_0 &= 5,199(3) \text{ \AA} \\ c_0 &= 13,657(5) \text{ \AA} \\ Z &= 2 \\ \mu(\text{MoK}\alpha) &= 221 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Conditions de réflexion

$$h + k + l = 2n$$

Groupe spatial:  $Immm$ ,  $Imm2$ ,  
 $I222$  ou  $I2_12_12_1$ .

On a retenu pour l'étude structurale 246 réflexions avec  $I > 2\sigma$ . Les valeurs des intensités ont ensuite été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation puis mises à l'échelle absolue suivant la méthode statistique de Wilson. Des corrections d'absorption, calculées à partir des données du psi scan, ont été effectuées en assimilant le cristal à un parallélépipède rectangle de  $20 \times 60 \times 160 \mu\text{m}^3$ .

*Résolution et affinement.* Les réflexions homologues, de même parité en indice  $h$ , observées sur des clichés de Weissenberg, présentent des intensités semblables. Les atomes sont donc situés dans les miroirs en  $X = 0$  et  $x = 0,50$  des groupes  $Immm$  ou  $Imm2$ . L'étude de la fonction de Patterson permet de localiser un atome d'holmium en position particulière  $4j$  du groupe  $Immm$ . Les calculs sont effectués sur ordinateur UNIVAC 1110 à Orsay en utilisant un programme dérivé de celui de Busing *et al.* (4). Les phases obtenues à partir des coordonnées affinées de l'holmium permettent de calculer une densité de Fourier sur laquelle apparaissent des pics sur des sites  $4g$  dont le poids ne peut guère correspondre qu'à des atomes de tellure en désordre statistique avec un facteur d'occupation d'environ  $\frac{1}{2}$ . A l'aide de ces données, et en utilisant un facteur d'agitation thermique isotrope général, un nouvel affinement fait apparaître dans les séries de Fourier et dans les séries de Fourier des différences les quatre atomes de soufre en  $0,0,z$  ( $4i$ ) et deux atomes en  $0,0,0$  ( $2a$ ) qui sont attribués au tellure occupant ce site en proportion plus faible

que le précédent site de tellure. Du fait de la forte corrélation qui existe entre les facteurs de multiplicité et les facteurs d'agitation thermique, nous effectuons alors deux cycles d'affinement successifs portant alternativement sur chacun de ces facteurs, pour les sites des atomes de tellure. Le facteur d'incertitude se stabilise alors à la valeur  $R = 0,086$ . Un cycle d'affinement est entrepris avec des facteurs d'agitation anisotrope et conduit à un  $R$  final de 0,061. Les résultats du dernier affinement sont groupés dans le Tableau I.

*Description de la sous-structure.* Cette structure (Fig. 2) est caractérisée par l'empilement, en alternance et perpendiculairement à l'axe  $c$ , de feuillets plans de tétraèdres ( $L_4S$ ) réunis par leurs arêtes, c'est-à-dire de composition globale  $(LS)_n$ , et de couches planes d'atomes de tellure. Ces atomes de tellure sont en désordre statistique sur leurs sites  $2a$  et  $4g$  dont les taux d'occupation sont respectivement de 21% et de 46%. Ce type de structure en feuillets se rapproche ainsi de celui d'autres composés à deux anions des terres rares,

TABLEAU I

SOUS-STRUCTURE DE  $(\text{HoS})_2\text{Te}_{1,34}$ : PARAMÈTRES ATOMIQUES (LES ÉCARTS-TYPE SONT DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES)

	$x$	$y$	$z$	$m$	$B$
Ho( $4j$ )	0,50	0,00	0,1608(2)	1,0	0,27(1)
S( $4i$ )	0,00	0,00	0,2868(3)	1,0	0,99(1)
Te(1)( $2a$ )	0,00	0,00	0,00	0,21	0,81(3)
Te(2)( $4g$ )	0,00	0,2664(5)	0,00	0,46	1,20(3)

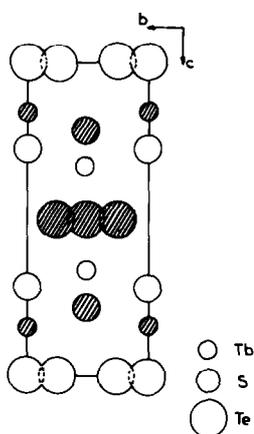


FIG. 2. Projection, sur le plan (100), de la structure de  $(\text{TbS})_2\text{Te}$ , phase désordonnée. Les atomes en traits hachurés sont en  $x = 0,5$ , les autres atomes sont en  $x = 0$ .

tels que les oxyséléniures  $(\text{LO})_4\text{Se}_3$  (5) ou les oxytellurures  $(\text{LO})_2\text{Te}$  (6).

Ces premiers résultats portant sur la sous-structure du cristal de  $(\text{HoS})_2\text{Te}_{1,34}$  nous donnent une représentation moyenne de celui-ci, traduisant en particulier sa composition globale, sans pour autant présumer de la position exacte des atomes dans la maille réelle, c'est-à-dire dans la maille de surstructure. La formule  $(\text{HoS})_2\text{Te}_{1,34}$  à laquelle nous aboutissons est en bon accord avec la limite supérieure du domaine  $(\text{HoS})_2\text{Te}_{1+x}$  calculée à partir des diagrammes de poudres ( $0 \leq x \leq 0,38 \pm 0,06$ ).

### Structure de la phase désordonnée $(\text{TbS})_2\text{Te}$

L'affinement de la structure d'un cristal désordonné de formule  $(\text{TbS})_2\text{Te}$ , réalisé à partir d'un petit nombre de réflexions dont les intensités ont été mesurées par densitométrie, a été entrepris moins dans le but de préciser la position des sites atomiques que de définir la nature de la non-stoechiométrie observée dans les sulfotellurures  $(\text{LS})_2\text{Te}_{2+x}$ . Le cristal étudié a été obtenu à partir d'une poudre microcristalline de  $(\text{TbS})_2\text{Te}$ , chauffée trois semaines à

850°C, au sein d'un bain d'iodure de potassium fondu, dans une ampoule de silice scellée sous vide. Un recuit des cristaux à 400°C fait apparaître des réflexions de surstructure qui disparaissent lors d'un nouveau chauffage à 500°C. Ceci confirme que le cristal étudié appartient à la forme désordonnée des sulfotellurures de terres rares.

Les paramètres de positions atomiques sont très proches de ceux du cristal de  $(\text{HoS})_2\text{Te}_{1,34}$ ; la principale différence se situe au niveau des facteurs d'occupation des sites de tellure, à la fois moins élevés sur le site 2a et sur le site 4g que pour  $(\text{HoS})_2\text{Te}_{1,34}$  (24% et 38%, respectivement) ( $R = 0,11$ ).

D'une manière plus générale, le taux d'occupation varie simultanément et dans le même sens, sur les sites du tellure, lorsque la teneur en tellure des sulfotellurures  $(\text{LS})_2\text{Te}_{1+x}$  change. Le résultat a été confirmé, a posteriori, par une étude d'un cristal ordonné de  $(\text{DyS})_2\text{Te}_{1,25}$  effectuée à partir d'intensités mesurées par microdensitométrie. Celle-ci conduisait aux valeurs de 32% (site 2a) et de 46% (site 4g) pour les taux d'occupation du tellure ( $R = 0,10$ ). Il semble de plus que les variations du taux d'occupation du site 2a soient nettement plus importantes que celles du site 4g.

### Discussion des résultats—non-stoechiométrie

Lorsque l'on considère leur phase désordonnée, ou la sous-structure de leur phase ordonnée, les sulfotellurures de terres rares  $(\text{LS})_2\text{Te}_{1+x}$  ( $L = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Tm}$  et  $\text{Y}$ ) présentent une structure orthorhombique en feuillets, dans laquelle les couches planes de tellure sont l'objet d'une non-stoechiométrie dans un domaine étendu de composition. Cette non-stoechiométrie fait intervenir les deux sites indépendants de tellure, qui ont chacun un taux d'occupation inférieur à 50% dans toute l'étendue du domaine. Les deux sites se remplissent simultanément lorsque la valeur de  $x$  varie;

en particulier, pour  $x = 0$ , le site  $2a$  conserve un taux d'occupation important égal à 24%  $(TbS)_2Te$ . Un taux d'occupation de 50% sur les deux types de sites correspondrait à une formule  $(LS)_2Te_{1,50}$ , qui n'a été obtenue pour aucune des terres rares citées. Dans une même maille cristalline les deux sites ne peuvent être occupés simultanément, par raison d'encombrement stérique. En réalité, cette structure orthorhombique correspond à la structure moyenne, désordonnée des sulfotellurures  $(LS)_2Te_{1+x}$ . La structure ordonnée de ces composés est décrite dans l'article suivant. C'est à ce stade que l'on donnera les en-

vironnements de tous les atomes ainsi que les principales distances interatomiques.

### Références

1. G. GHÉMARD, C. SOULEAU, ET J. ETIENNE, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **272**, 468 (1971).
2. G. GHÉMARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1007 (1976).
3. J. BUERGER, "Vector Space," p. 312, Wiley, New York (1959).
4. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET H. A. LEVY, ORFLS, Rapport ORNL.TM 305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (1962).
5. J. DUGUÉ, C. ADOLPHE, ET P. KHODADAD, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 1627 (1970).
6. P. M. RACCAH, J. M. LONGO, ET H. A. EICK, *Inorg. Chem.* **6**, 1471 (1967).