

## Etude structurale des sulfotellurures de terres rares $(LS)_2Te_{1+x}$ ( $L = Tb, Dy, Ho, Er, Tm$ et $Y$ ). II. Surstructure des phases ordonnées. Macles d'ordre

GENEVIEVE GHÉMARD,\* JEAN ETIENNE,\* GÉRARD SCHIFFMACHER,† ET JEAN FLAHAUT\*

\*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS, n° 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris, Cedex 06, France, et †Laboratoire des Eléments de Transition, associé au CNRS n° 06 0210, Centre National de la Recherche Scientifique, 1, place Aristide Briand, 92190 Meudon, France

Received November 23, 1981

The  $(LS)_2Te_{1+x}$  compounds have an orthorhombic subcell, with a layered structure and vacant Te sites, and a monoclinic superstructure ( $a = b = 6.658$ ,  $c = 13.657$  Å,  $\gamma = 102^\circ 43'$  for  $(HoS)_2Te_{1.34}$ ). The order-disorder transition occurs at about  $450^\circ C$ . In the superstructure Te planes between  $(L_4S)$  tetrahedra layers are ordered with  $B2/m$  symmetry; however, some sites remain partially vacant. The S atoms conserve  $mmm$  symmetry, but the metallic atoms are slightly displaced from their substructure position ( $R = 0.037$ ). Ordering occurs so that each Te plane can be oriented in two different ways. Therefore, there are two kinds of domains, with respect to a twinning rule. These domains are observed by direct-imaging high-resolution electronic microscopy and are about 100 Å wide.

### Introduction

Les cristaux des sulfotellurures de terres rares  $(LS)_2Te_{1+x}$  présentent des phénomènes de surstructure par recuit au-dessous de  $450^\circ C$  (Ghémard (1)). Dans le présent article, nous décrivons la résolution de la structure complémentaire et de la surstructure de ces composés, effectuée à la fois par diffraction des rayons X sur le cristal de  $(HoS)_2Te_{1.34}$  et par microscopie électronique à haute résolution.

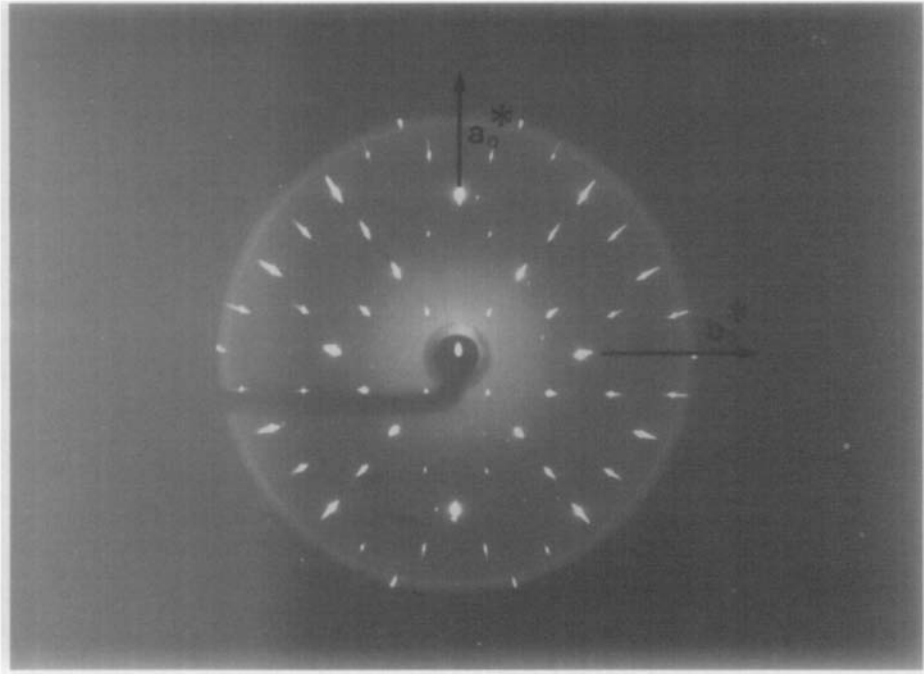
### Mise en évidence de la maille de surstructure et d'une macle

Les diagrammes d'oscillation autour de l'axe  $a_0$  de la maille de sous-structure pré-

sentent la symétrie du groupe ponctuel  $mmm$  mais les extinctions observées ne sont compatibles avec aucun groupe d'espace orthorhombique, car il manque systématiquement des séries de réflexions (Fig. 1).

Ce phénomène est observé pour l'ensemble des cristaux étudiés, que les réflexions de surstructure soient diffuses ou ponctuelles.

Nous avons envisagé l'existence d'une macle, bien que celle-ci ne soit pas visible au microscope polarisant. Il est en effet possible de séparer les réflexions de la structure complémentaire en deux ensembles qui se déduisent l'un de l'autre par symétrie par rapport au plan  $(1\ 0\ 0)$  aussi bien que par symétrie par rapport au plan  $(0\ 1\ 0)$

FIG. 1. Photographie en chambre de précession, d'une strate  $h k 0$ .

de la sous-structure, dans laquelle ceux-ci sont des plans de symétrie. Dans ces conditions, les réflexions de la sous-structure provenant des individus maclés sont systématiquement confondues (Fig. 2). Les deux ensembles de réflexions de la surstructure décrivent ainsi deux réseaux monocliniques identiques, ayant pour paramètres directs, dans le cas du cristal de  $(HoS)_2Te_{1,34}$ .

$$a = b = (a_0^2 + b_0^2)^{1/2} = 6,658 \text{ \AA},$$

$$c = c_0 = 13,657 \text{ \AA},$$

$$\gamma = 102^\circ 43',$$

$$V = 2 V_0.$$

Les règles d'extinction de chacun des réseaux monocliniques sont en accord avec les groupes d'espace  $B2/m$ ,  $B2$  ou  $Bm$ . Ces règles sont telles que les réflexions de la

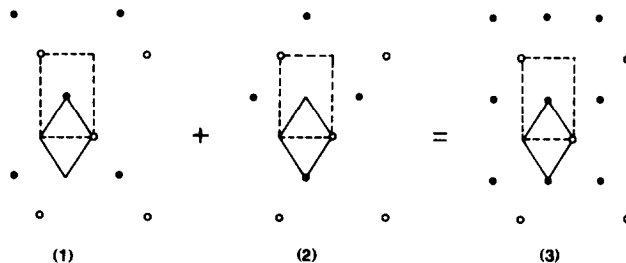


FIG. 2. Schéma des réseaux réciproques provenant de la diffraction par (1) les domaines de type A, (2) les domaines de type B, (3) l'ensemble d'un monocristal ordonné—en traits pointillés la maille de sous-structure, en traits pleins la maille de surstructure.

structure complémentaire d'un individu et celles de l'individu maclé ne sont jamais superposées, ainsi que le montre la Fig. 2, ce qui a permis de les mesurer individuellement au diffractomètre automatique.

La recherche d'une éventuelle obliquité de la macle réalisée par l'examen de réflexions lointaines de clichés de Weissenberg (chambre de 114,6 mm de diamètre, avec un déplacement de 1 mm par degré,  $\lambda = \text{CuK}\alpha$ ), s'est révélée négative. L'absence d'obliquité et la constante égalité des intensités des réflexions homologues des individus de la macle conduisent à un degré de symétrie apparent (groupe ponctuel  $mmm$ ) plus élevé que celui de la symétrie réelle (groupe ponctuel  $2/m$ ).

Cette diminution de symétrie de la maille de surstructure par rapport à la maille de sous-structure, lors de la transition ordre-désordre, associée à ce phénomène de macle particulier, nous a conduits à l'hypothèse de la partition du cristal parent en domaines (existant ici pour deux orientations possibles), phénomène général décrit précédemment notamment par Van Tandeloo et Amelinckx (2). Pour ce qui est des données de la diffraction des rayons X et de la résolution de la surstructure, nous avons considéré que les cristaux sont formés de deux individus d'égale importance, maclés par simple mériédrie réticulaire, en faisant l'hypothèse de domaines de taille suffisamment importante pour ne pas conduire à une diffusion incohérente, ce qui s'est révélé exact par la suite.

### Résolution et affinement de la structure complémentaire

A partir des données de l'enregistrement au diffractomètre automatique des réflexions du cristal de  $(\text{HoS})_2\text{Te}_{1,34}$  (voir article I), nous avons retenu 165 réflexions provenant de la structure complémentaire de l'un des individus de la macle en les affectant

d'un facteur 2, de façon à conserver le facteur d'échelle de la sous-structure.

L'affinement est effectué à partir des positions des atomes de tellure de la sous-structure orthorhombique qui ne trouvent de positions correspondantes dans la maille de structure complémentaire monoclinique que dans le groupe  $B2/m$  en  $2(a)$   $0,0,0$  et  $4(i)$   $x,y,0$ . Un facteur d'agitation thermique général  $B$  fixé à 0,50 (valeur moyenne obtenue lors des affinements de la sous-structure) permet de faire varier les taux d'occupation des sites de tellure et les paramètres  $x$  et  $y$  du site  $4(i)$ . Après affinement,  $x$  et  $y$  gardent leur valeur initiale, à 1 millièmètre près, c'est-à-dire que les atomes de tellure restent dans les miroirs qu'ils occupent dans la sous-structure. Le taux d'occupation des sites de tellure est proche de 90% sur le site  $4(i)$  et de 60% sur le site  $2(a)$ . Dans ces conditions,  $R$  ne descend pas au dessous de 0,19.

En fait, l'ensemble des facteurs de structure calculés à l'issue de cet affinement ne rend pas compte d'un phénomène, peu important en intensité, mais caractéristique par sa régularité, que l'on observe de visu sur les strates de Weissenberg de la structure complémentaire: les réflexions de mêmes indices  $h$  et  $k$  présentent une modulation faible des intensités suivant  $l$ , avec une pseudo-période  $l = 6n$ . La position des atomes de tellure, dans les plans de cote  $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$  ne peut expliquer ce phénomène qui, par contre, pourrait être dû à une participation des atomes d'holmium à la structure complémentaire. En effet, ces atomes métalliques, en position particulière  $4j$  dans la maille de sous-structure, se trouvent à une cote  $z = 0,16$ , soit approximativement en  $z = \frac{1}{6}$ . Dans la symétrie  $2/m$ , ils passent en position générale, avec 2 degrés de liberté supplémentaires, en  $x$  et en  $y$ . Deux cycles d'affinement portant sur ces paramètres font apparaître, en effet, une translation de ces atomes dans la direction  $[1\ 1\ 0]$ . Celle-ci, assez faible ( $x$  et  $y$  varient de quelques centièmes d'angstroms), mais se rap-

TABLEAU I

SURSTRUCTURE DE (HoS)<sub>2</sub>Te<sub>1,34</sub>. POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE ( $\beta \times 10^3$ )  
(LES ÉCARTS-TYPE SONT DONNÉS ENTRE PARENTHESES)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>m</i>	$\beta_{1,1}$	$\beta_{2,2}$	$\beta_{3,3}$	$\beta_{1,2}$	$\beta_{1,3}$	$\beta_{2,3}$
Ho	0,2596(1)	0,2557(1)	0,1606(1)	1,0	3,4	5,2	1,8	1,6	-0,11	-0,09
S(1)	0,50	0,50	0,2824(8)	0,50	5,3	5,6	1,7	2,8	0,0	0,0
S(2)	0,0	0,0	0,2879(7)	0,50	5,4	6,4	1,4	2,8	0,0	0,0
Te(1)	0,0	0,0	0,0	0,21	9,2	9,2	0,0	-8,0	0,0	0,0
Te(2)	0,6330(3)	0,3663(3)	0,0	0,46	5,9	6,0	1,5	2,6	0,0	0,0

portant à l'atome lourd de la structure ( $Z = 66$ ), est suffisante pour que le  $R$  soit abaissé et se stabilise à la valeur 0,043. Les trois liaisons Ho-Te tendent ainsi à devenir équivalentes, ce qui peut justifier un tel déplacement.

#### Resolution et affinement de la surstructure

Pour déterminer la surstructure de (HoS)<sub>2</sub>Te<sub>1,34</sub>, nous devons affiner les positions atomiques définies précédemment en utilisant à la fois les réflexions de la structure complémentaire et les réflexions de la sous-structure affectées de leurs indices monocliniques. Or, comme nous l'avons souligné plus haut, les réflexions des deux individus sont exactement confondues dans la sous-structure et distinctes dans la structure complémentaire. Il est toutefois possible d'utiliser dans l'affinement de la surstructure les réflexions de la sous-structure, en remarquant que ces dernières sont formées par la superposition de deux réflexions d'égale intensité pour des individus de même taille. En effet, dans la structure complémentaire, les paramètres  $a$  et  $b$  ainsi que les coordonnées  $|X|$  et  $|Y|$  de tous les atomes sont égaux. Les relations

$$A = 8 \cos 2\pi (hx + ky) \cos 2\pi lz,$$

$$B = 0$$

pour  $h + l = 2n$  permettent de calculer les facteurs de structure pour le groupe  $B2/m$ . Elles entraînent dans notre cas des valeurs identiques pour  $F_{hkl}$  et  $F_{\bar{h}\bar{k}l}$ .

Ainsi, bien que la maille de surstructure soit une maille monoclinique, elle se comporte comme si elle possédait un groupe ponctuel  $mmm$ . C'est pour cette raison d'ailleurs que l'observation des diagrammes de Weissenberg conduit a priori à une symétrie orthorhombique.

Afin de conserver dans les affinements de la surstructure un facteur d'échelle unique pour toutes les réflexions de la sous-structure et pour celles de la structure complémentaire, ce qui est d'autant plus souhaitable que les facteurs de multiplicité des

TABLEAU II  
SURSTRUCTURE DE  
(HoS)<sub>2</sub>Te<sub>1,34</sub>. PRINCIPALES  
DISTANCES  
INTERATOMIQUES (EN Å).

Ho-S(1)	2,613
	2,734
Ho-S(2)	2,675
	2,759
Te(2)-Te(2)	2,774
Ho-Te(1)	3,066
Ho-Te(2)	3,275
	3,296

atomes de tellure font partie des paramètres variables, nous avons procédé comme suit:

Les  $F_0$  observés de la sous-structure sont utilisés simultanément avec les  $F_0$  observés de la structure complémentaire, ces derniers résultant de la somme des intensités correspondant respectivement au 1<sup>er</sup> individu et au 2<sup>ème</sup> individu maclé par symétrie par rapport au plan (1 0 0) du sous-réseau. De telles réflexions de la structure complémentaire provenant des deux individus ont été ainsi mesurées dans le même quadrant de la sphère d'Ewald.

Dans ces conditions, plusieurs cycles d'affinement conduisent à une valeur de  $R$  de 0,037. Les premiers cycles ont été effectués avec des facteurs d'agitation thermique isotropes pour tous les atomes et en libérant alternativement les facteurs de multiplicité et les facteurs d'agitation thermique des atomes de tellure. Les derniers cycles ont été réalisés en donnant à tous les atomes une agitation thermique anisotrope. Les résultats du dernier affinement sont condensés dans le Tableau I et les distances interatomiques dans le Tableau II.

## Discussion de la structure

### Environnement des atomes

Dans cette surstructure, les atomes de soufre occupent exactement leurs positions de la sous-structure; ils sont au centre de tétraèdres de terre rare, dans lesquels les distances Ho-S ont des valeurs comprises entre 2,61 et 2,76 Å. Les atomes d'holmium possèdent la coordinence 7, normalement observée dans les composés des terres rares (Fig. 3). Les atomes de tellure en 4(*i*) forment des paires où la distance Te-Te de 2,77 Å correspond à une liaison typiquement covalente (rayon covalent du tellure: 1,36 Å). Ils sont liés à quatre atomes d'holmium situés à des distances de 3,27 et 3,30 Å. Les atomes de tellure en 2(*a*) sont liés à quatre atomes métalliques à des distances de 3,07 Å, dans un arrangement co-

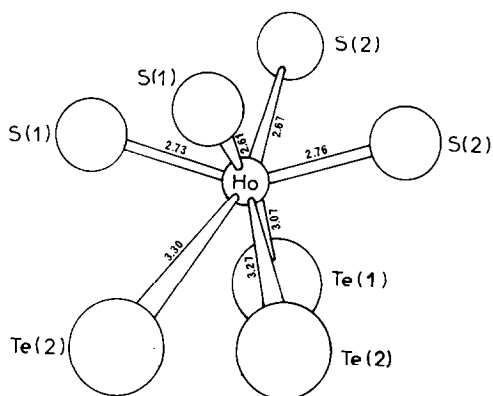


FIG. 3. Coordinence de l'holmium.

planaire (Fig. 4). La Fig. 5 montre la projection de la surstructure de  $(\text{HoS})_2\text{Te}_{1,34}$  sur le plan (0 0 1). L'établissement de la surstructure s'effectue essentiellement par disparition de 1 site sur 2 de tellure et par un léger déplacement des atomes de terre rare, par rapport à l'arrangement de la sous-structure.

### Macles

Tous les cristaux avec sustructure que nous avons observés ont présenté le même phénomène de macle. De plus, quel que soit le cristal, nous avons toujours observé une quasi égalité des réflexions homologues des deux individus. Aussi l'hypothèse de macle formée systématiquement de deux individus de volumes égaux semble peu probable. Par contre, cette quasi égalité des réflexions peut s'expliquer par la présence de micromacles. D'ailleurs (Fig. 5), si l'on part de l'arrangement de la sous-structure, l'énergie est la même pour créer une lacune conduisant à un individu ou conduisant à son "jumeau" maclé. De plus, au niveau d'un même cristal, ces deux types d'arrangement peuvent coexister, dans la mesure où l'on retrouve, au niveau de la surstructure, certaines caractéristiques de la sous-structure : le réseau des atomes de terres rares (en première approximation) et celui des atomes de soufre sont les mêmes

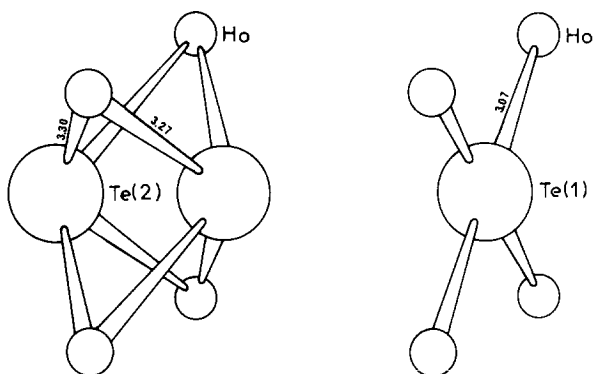


FIG. 4. Coordinnence du tellure.

lorsqu'on passe d'un individu à l'autre, et correspondent à l'arrangement de la sous-structure.

#### Etude par microscopie électronique à haute résolution

Nous avons utilisé des cristaux issus de recuits à 400°C pendant plusieurs semaines et conservés sous vide. Nous avons vérifié au préalable sur des cristaux provenant des mêmes préparations, la présence, sur les clichés de rayons X, de réflexions témoignant de l'existence de surstructure et de macles. Le clivage des cristaux des phases  $(LS)_2Te_{1+x}$  permet d'obtenir des plaquettes parallélépipédiques très minces dont les

grandes faces sont perpendiculaires à la direction de l'axe  $c$  de la maille de surstructure.

Les cristaux sont observés en transmission et en diffraction à l'aide d'un microscope électronique à haute résolution JEM 100 C, travaillant sous 100 kV ( $\lambda = 0,037$  Å).

Nous avons étudié des cristaux de  $(TbS)_2Te$  et de  $(ErS)_2Te_{1,3}$ . C'est à partir de ces derniers que nous avons réalisé les meilleures images. L'examen des clichés de diffraction électronique (Fig. 6) permet de vérifier l'identité de la phase, par la mesure des paramètres de la maille cristalline et de déterminer son orientation, à partir des indices des réflexions. Il permet, aussi, d'observer la présence de réflexions de surstructure. Ce dernier point est d'autant plus important à contrôler que la transition ordre-désordre se situe pour nos composés vers 450°C et que nous pouvons craindre les effets thermiques dus à l'impact du faisceau électronique.

Tandis que les réflexions provenant du sous-réseau sont bien ponctuelles, les réflexions de structure complémentaire qui forment là encore un double réseau dû à la présence de microdomaines macles, sont plus diffuses, ce qui témoigne de la petite taille de ceux-ci.

Sur les clichés par transmission corre-

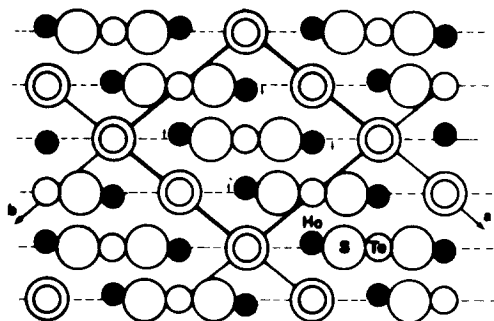


FIG. 5. Projection de la surstructure sur le plan (001). On a accentué le déplacement des atomes de métal par rapport à leur position dans la maille de sous-structure.

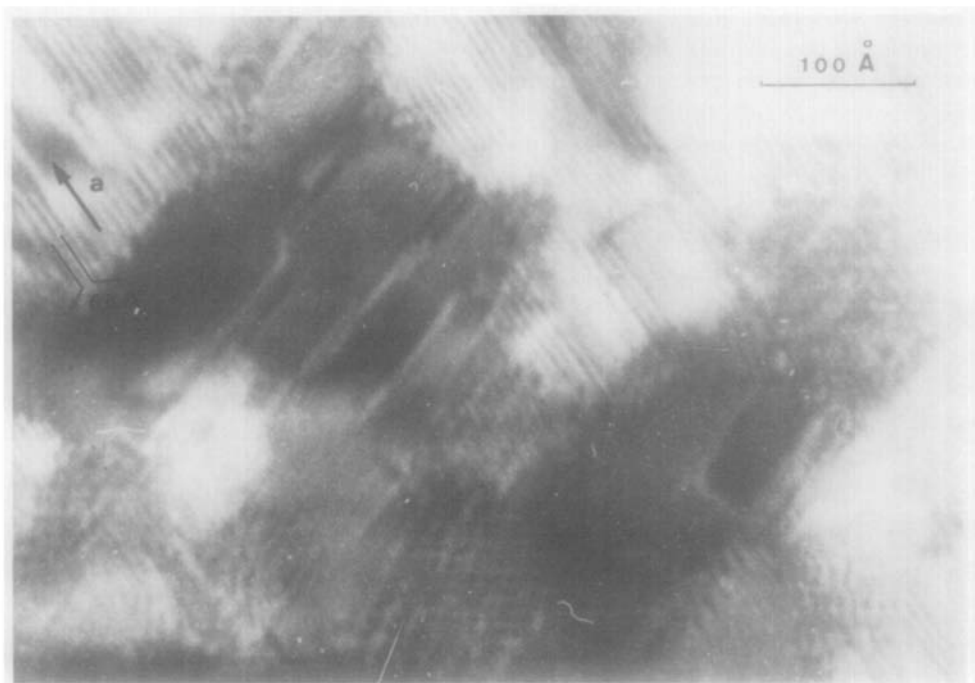
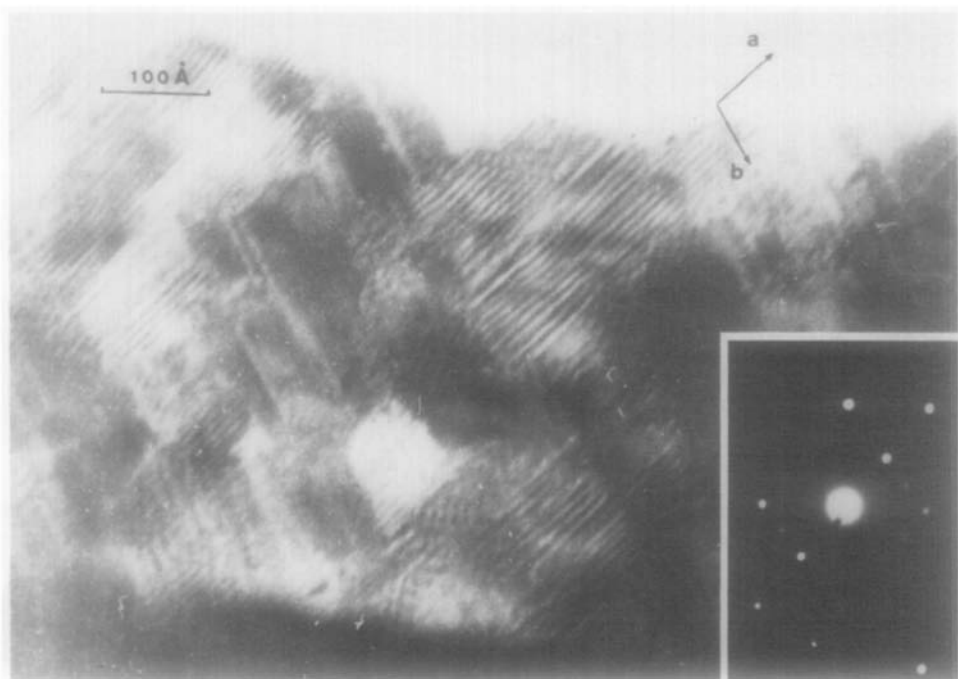


FIG. 6. Diagrammes de transmission et de diffraction électronique.

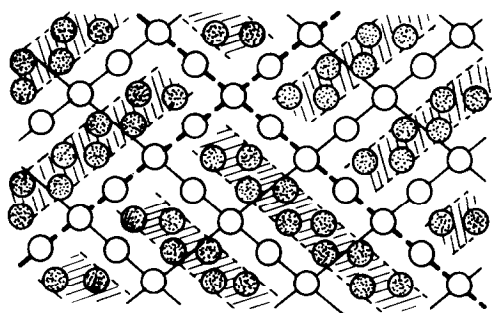


FIG. 7. Projection des atomes de tellure sur le plan (0 0 1) de la surstructure.

spondants (Fig. 6), obtenus par transmission avec un diaphragme de contraste laissant passer les faisceaux  $\{100\}$  de la surstructure monoclinique des deux individus, on observe des séries de lignes parallèles alternativement sombres et claires, faisant entre elles un angle de  $103^\circ$  environ et délimitant des zones de quelques milliers d'Å<sup>2</sup>. L'alternance de ces lignes se fait selon une périodicité peu rigoureuse avec un écartement moyen de 6,6 Å. On retrouve ainsi les paramètres de la maille de surstructure de  $(ErS)_2Te_{1,3}$  ( $a = b = 6,62$  Å,  $\lambda = 103^\circ$ ).

On observe ainsi l'existence de domaines maclés dont les frontières sont parallèles aux axes  $a$  et  $b$  de la maille de surstructure. Les lignes sombres et claires correspondent aux alternances périodiques de zones à forte et à faible densité d'atomes de tellure, telles qu'elles apparaissent sur la Fig. 7 qui représente la projection des atomes de tellure sur le plan (0 0 1) des mailles de surstructure, dans le cas de macles multiples. Cette figure montre, d'autre part, que les plans de macle ne peuvent constituer le plan d'accolement de deux individus par suite de l'encombrement stérique. Seuls des atomes placés selon une symétrie  $mmm$ , en  $2(a)$ , peuvent se situer aux frontières des domaines. De plus, l'examen des clichés de transmission (Fig. 6) montre que

ces frontières mal délimitées ne sont sans doute pas formées d'un seul plan atomique. Dans la mesure où les microdomaines maclés sont très petits (leur largeur correspond à une dizaine de mailles), ces frontières sont très fréquentes.

### Conclusion

Les résultats de l'étude par microscopie électronique associés à ceux de la résolution structurale par diffraction de rayons X permettent de mettre en évidence le mécanisme de l'établissement de l'ordre dans la structure des composés  $(LS)_2Te_{1+x}$ . Cet ordre se fait, d'une part, avec la conservation d'une symétrie de type  $mmm$  pour les atomes de soufre qui, formant des feuillets plans de tétraèdres autour des atomes de terre rare, assurent le squelette de l'édifice cristallin, d'autre part, par la mise en ordre des atomes de tellure dans leurs couches planes; ces dernières restent cependant partiellement lacunaires.

Ces couches d'atomes de tellure s'organisent selon une symétrie plus basse, de type  $2/m$ , avec formation de domaines alternativement de groupe spatial  $B2/m$  ou  $A2/m$ , ce qui correspond, en fait, à l'existence de domaines maclés. La taille de ces domaines ordonnés augmente avec la durée des recuits effectués en dessous de la température de transition de  $450^\circ\text{C}$ . De plus, la relative indépendance des couches planes d'atomes de tellure par rapport aux feuillets plans  $(LS)_n$  est elle-même favorable à l'existence d'une large non-stoechiométrie pour le tellure, telle que nous l'avons observée.

### Références

1. G. GHÉMARD, J. ETIENNE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **45**, 140–145 (1982).
2. G. VAN TANDELOO AND S. AMELINCKX, *Acta Crystallogr. Sect. A* **30**, 431 (1974).