

De la formation de gradins d'octaèdres dans les structures des sulfures ternaires formes par l'indium

A. LIKFORMAN, S. JAULMES, M. GUITTARD, P. LARUELLE,
ET J. FLAHAUT

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Unité Associée au
CNRS UA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
de Paris-Luxembourg, 4 Avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cedex 06, France*

Received November 1, 1988; in revised form February 7, 1989

La tendance à former des arrangements très compacts de gradins, par juxtaposition de rubans de 4, 5, 6 ou 7 octaèdres de largeur, paraît caractéristique des sulfures d'indium, lorsqu'on associe ces derniers aux sulfures d'étain ou de plomb. Cette formation repose sur la mise en commun d'arêtes entre les octaèdres. Une telle mise en commun montre que les atomes d'indium appartenant à deux octaèdres voisins n'exercent pas l'un sur l'autre d'interactions trop importantes. © 1989 Academic Press, Inc.

Dans le diagramme de phase SnS-In₂S₃ décrit par Adenis *et al.* (1) figurent les trois phases Sn₂In₂S₅, SnIn₂S₄ et Sn₅In₁₂S₂₃. En reprenant l'étude de ce système nous avons réussi à obtenir quatre phases intermédiaires sous forme de monocristaux, ce qui a permis la résolution de leurs structures cristallines (Likforman *et al.* (2-5)). Celles-ci, toujours complexes, correspondent à des formules inhabituelles, d'ailleurs différentes à une exception près de celles proposées par Adenis *et al.* (1). Les diffractogrammes de poudre de ces phases figurent dans les tableaux I-IV.

Auparavant avaient été décrites les structures de quelques phases appartenant à un système assez semblable au précédent, le système PbS-In₂S₃ (Ginderow (6), Krämer *et al.* (7)). Bien que les compositions attribuées à ces dernières phases soient dif-

férentes de celles que nous observons dans le système SnS-In₂S₃, nous avons constaté une étroite parenté structurale entre certaines des phases formées par l'étain et certaines de celles formées par le plomb (Tableau V).

Les mailles de ces composés sont volumineuses (Tableau VI). Elles sont toujours plates, leur petit axe *c* ayant une longueur voisine de 3,8 Å.

Dans tous ces composés, les atomes d'indium sont à l'intérieur d'octaèdres de soufre, parfois relativement réguliers avec une longueur moyenne des liaisons In-S de 2,65-2,66 Å, parfois profondément déformés, avec des liaisons pouvant aller de 2,50 Å à 2,90 Å. Le caractère original de ces structures est l'association de ces octaèdres en larges rubans de 5, 6 ou 7 octaèdres (InS₆) disposés parallèlement à l'axe *c*.

TABLEAU I
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DU COMPOSÉ
Sn₇In₁₈S₃₄

<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> ₀
2 1 0	7,174	12	4 5 0	2,901	12
2 2 0	6,293	5	1 5 1	2,8753	75
0 4 0	5,675	1	5 3 0	2,8084	10
1 4 0	5,313	2	2 5 1	2,7310	90
3 1 0	4,921	2	4 6 0, 4 1 1, 5 4 0	2,6690	29
3 2 0	4,607	22	1 6 1	2,6496	35
3 3 0	4,195	3	2 6 1, 4 3 1, 3 5 1	2,5359	20
0 0 1	3,833	2	6 0 0, 5 5 0	2,5203	9
0 6 0, 4 0 0, 3 4 0	3,781	35	2 7 1	2,3528	3
1 6 0, 1 1 1	3,670	11	6 4 0	2,3024	21
4 2 0	3,587	16	3 7 1	2,2221	5
2 0 1	3,419	5	4 6 1, 5 4 1	2,1892	7
4 3 0, 2 1 1	3,378	100	3 8 1	2,0741	15
2 2 1	3,274	35	3 10 0	2,0699	40
0 4 1, 1 7 0	3,176	50	2 9 1, 6 3 1	2,0288	17
2 3 1, 1 4 1	3,116	4	2 11 0	1,9908	6
3 6 0, 3 1 1	3,026	7	4 10 0, 3 9 1	1,9455	20
2 7 0	2,980	3	0 0 2	1,9165	50
3 2 1	2,947	16	6 5 1, 3 11 0	1,9104	12
2 4 1, 5 2 0	2,919	9	7 1 1	1,8755	20

Au sein de ces rubans, chaque octaèdre partage six de ses arêtes avec six octaèdres voisins.

Ces rubans s'associent suivant deux schémas distincts (Figure 1):

—de façon croisée, dans ce que nous désignerons par le type A qui réunit les deux composés isostructuraux Sn₇In₁₈S₃₄ et Pb₈In₁₈S₃₄;

—en gradins parallèles, dans ce que nous désignerons par les types B (Sn₅In₁₄S₂₆ et Pb₆In_{13,33}S₂₆), C (Sn_{5,5}In₁₁S₂₂), D (Pb₆In₁₀S₂₁) et E (Sn₆In₁₀S₂₁).

Les trois derniers types (C, D et E) présentent des analogies extrêmement grandes qui motivent essentiellement cette présentation.

L'étain ou le plomb occupent dans tous ces composés des sites semblables, prismes à bases triangulaires de soufre, dicapés par intervention de deux liaisons supplémentaires dans le plan équatorial des prismes. Ces polyèdres sont parfois très déformés, et les liaisons équatoriales sont tantôt plus longues, tantôt plus courtes que les liaisons

échangées par le métal avec les sommets des prismes. Dans tous les cas, ces prismes s'associent les uns aux autres par mise en commun de leurs bases triangulaires, formant ainsi des canaux parallèles au petit axe de chaque maille. Suivant les types structuraux, ces canaux restent isolés ou s'associent diversement les uns aux autres au sein de la charpente de sulfure d'indium. Cette association se fait par mise en commun d'arêtes (parallèles à l'axe *c*). Cependant, dans les trois structures C, D et E on rencontre exceptionnellement la mise en commun d'une face parallèle à *c*, au centre d'un motif particulier de six prismes groupés (Figure 1).

I. Structure a rubans croisés de type A

Les deux composés Sn₇In₁₈S₃₄ (Likforman *et al.* (2)) et Pb₈In₁₈S₃₄ (Ginderow (6)) montrent rigoureusement le même type structural, bien que leurs compositions

TABLEAU II
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DU COMPOSÉ
Sn₅In₁₄S₂₆

<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> ₀	<i>h k l</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I/I</i> ₀
$\bar{2}$ 1 0	11,2	10	7 0 1	3,131	16
0 2 0	6,86	19	$\bar{1}$ 2 1 0, $\bar{5}$ 2 1	3,076	18
$\bar{2}$ 2 0	6,51	4	7 1 1	3,046	35
6 1 0	5,67	4	$\bar{1}$ 3 1, $\bar{1}$ 0 3 0	2,9377	24
0 3 0	4,59	11	7 2 1	2,8376	59
$\bar{2}$ 3 0	4,48	4	$\bar{9}$ 1 1	2,7859	27
2 3 0	4,43	9	9 1 1	2,7691	7
4 3 0	4,09	6	2 5 0	2,7120	14
$\bar{8}$ 2 0	3,93	14	9 2 1	2,6121	17
$\bar{1}$ 0 1	3,81	4	7 3 1	2,5614	56
$\bar{1}$ 0 1 0	3,674	9	$\bar{1}$ 1 1 1	2,5265	22
10 1 0	3,630	19	$\bar{3}$ 4 1	2,5196	7
3 1 1	3,545	11	$\bar{5}$ 4 1	2,4402	11
0 4 0	3,437	5	9 3 1	2,4274	7
$\bar{2}$ 4 0	3,398	5	5 4 1	2,4149	13
2 4 0	3,373	24	7 4 1	2,3018	7
$\bar{8}$ 3 0	3,324	100	2 6 0	2,2683	18
10 2 0	3,287	15	$\bar{1}$ 5 0	2,2466	19
$\bar{3}$ 2 1	3,252	5	$\bar{1}$ 5 1	2,2359	16
3 2 1	3,229	14	3 5 1	2,2097	29

TABLEAU III
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DU COMPOSÉ $\text{Sn}_{5,5}\text{In}_{11}\text{S}_{22}$

hkl	d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0
010	15,5	2	$\bar{2}21$	3,173	27
100	14,5	3	430	3,151	30
$\bar{1}10$	11,3	11	031	3,066	29
110	9,9	12	$\bar{1}31$	3,046	29
200, $\bar{1}20$	7,24	10	301	3,213	24
220	4,95	4	131	2,9663	31
300, $\bar{3}11$	4,84	4	$\bar{4}40$	2,8202	38
310	4,41	41	430	2,8029	24
040	3,88	26	231	2,7525	96
001	3,847	8	$\bar{1}41$	2,7200	50
$\bar{3}30$	3,782	24	$\bar{2}41$	2,6270	49
101	3,720	4	331	2,5128	8
140	3,630	25	$\bar{5}40$	2,4726	41
111	3,573	6	431	2,4338	15
410	3,411	55	421, $\bar{1}51$, $\bar{6}20$	2,3962	15
$\bar{1}21$	3,385	31	610	2,3362	16
$\bar{2}11$	3,361	7	$\bar{5}11$	2,3246	15
211	3,264	13	-----	-----	-----
240	3,241	15	002	1,9278	100
$\bar{3}40$	3,218	16			

TABLEAU IV
DIFFRACTOGRAMME DE POUDRE DU COMPOSÉ
 $\text{Sn}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$

hkl	d (Å)	I/I_0	hkl	d (Å)	I/I_0
401	6,06	2	513	2,6345	15
$\bar{6}01$	4,52	29	804	2,5901	20
$\bar{2}04$	3,863	41	1003	2,3304	20
$\bar{1}11$	3,751	3	$\bar{1}201$	2,3018	10
$\bar{4}04$	3,559	26	007	2,2306	10
$\bar{8}01$	3,437	85	805	2,1994	2
603, 404	3,264	35	207	2,1641	20
312	3,184	25	$\bar{9}14$	2,1157	35
510	3,162	23	1110	2,0969	10
$\bar{5}11$	3,118	8	1111	2,0561	30
$\bar{1}13$	3,097	50	$\bar{1}006$	1,9918	22
113	3,056	20	$\bar{9}15$	1,9794	20
$\bar{3}13$	2,996	28	$\bar{1}402$	1,9394	8
604	2,8289	25	020	1,9278	75
$\bar{5}13$	2,7691	100	117	1,9125	40
114	3,7120	60	1113	1,9011	20
$\bar{1}001$	3,6804	45	1402	1,8574	30
			716	1,8294	25

soient différentes. Les réseaux sont orthorhombiques (Tableau VI).

Les sites octaédriques des atomes d'indium sont tous pleinement occupés. La plupart des octaèdres (InS_6) s'associent par mise en commun d'arêtes, en formant deux séries de rubans de sept octaèdres de large. Ces deux séries de rubans se disposent à environ 50° l'une de l'autre: pour cela, les octaèdres latéraux d'un ruban se lient aux octaèdres centraux des rubans voisins, par mise en commun d'un sommet. Deux autres octaèdres (InS_6) assurent la liaison entre les octaèdres latéraux de rubans parallèles voisins. Il se forme ainsi un arrangement tridimensionnel d'octaèdres (InS_6), faisant apparaître des canaux triangulaires groupés par paires, et dont l'axe est évidemment parallèle à l'axe c . Dans ces canaux se situent les atomes d'étain ou de plomb disposés à l'intérieur de

TABLEAU V
PHASES OBSERVÉES DANS LES SYSTÈMES Sn-In-S ET Pb-In-S, ET
RELATIONS D'ISOMORPHISME

n (In/In + M)	Système Sn-In-S	Symboles	Système Pb-In-S
0,400	Sn ₃ In ₂ S ₇ (7)		
0,625	Sn ₆ In ₁₀ S ₂₁	E ←	Pb ₆ In ₁₀ S ₂₁ (6)
0,667	SnIn ₂ S ₄ (3) (ou Sn _{5,5} In ₁₁ S ₂₂)	C ←	PbIn ₂ S ₄
0,690			Pb ₃ In _{6,67} S ₁₃ (5)
0,692			Pb ₄ In ₉ S ₁₇ (5)
0,720	Sn ₇ In ₁₈ S ₃₄ (2) (ou Sn _{3,5} In ₉ S ₁₇)	B ←	
0,737	Sn ₅ In ₁₄ S ₂₆ (4) (ou Sn _{2,5} In ₇ S ₁₃)	A ←	
0,909	In ₅ Sn _{0,5} S ₇ (8)		

prismes triangulaires mono ou dicapés (par intervention d'une ou deux liaisons équatoriales supplémentaires).

Dans le cas du plomb, tous les sites prismatiques paraissent saturés, ce qui conduit à la composition Pb₈In₁₈S₃₄ (ou Pb₄In₉S₁₇).

Mais on notera que cette formule n'est pas équilibrée. Elle présente un excès de charge positive si l'on admet la divalence du plomb et la trivalence de l'indium, généralement observées dans les sulfures. Dans la description de cette structure, Gin-

TABLEAU VI
CARACTÈRES STRUCTURAUX DES COMPOSÉS Sn-In-S

	Groupe	a (Å)	b (Å)	c (Å)	γ°	Z	V (Å ³)
Sn ₇ In ₁₈ S ₃₄	(phases A)	<i>Pbam</i>	15,12	22,70	3,833	—	1 1315,6
Pb ₄ In ₉ S ₁₇	(phases A)	<i>Pbam</i>	15,20	22,76	3,858	—	2 1334,7
Sn ₅ In ₁₄ S ₂₆	(phases B)	<i>B2/m</i>	37,92	13,76	3,843	91,20	2 2004,8
Pb ₃ In _{6,67} S ₁₃	(phases B)	<i>B2/m</i>	38,13	13,81	3,869	91,25	4 2036,8
Sn _{5,5} In ₁₁ S ₂₂ (ou SnIn ₂ S ₄)	(phase C)	<i>P2/m</i>	15,36	14,63	3,847	97,38	1 857,3
PbIn ₂ S ₄	—	<i>Pnam</i>	11,69	13,763	3,853	—	4 619,91
Sn ₆ In ₁₀ S ₂₁	(phase E)	<i>P2</i>	15,57	27,58	3,842	84,54	2 1642,3
Pb ₆ In ₁₀ S ₂₁	(phase D)	<i>B2/m</i>	27,63	15,705	3,863	95,90	2 1667,4
Sn _{0,5} In ₅ S ₇	—	<i>P2₁/m</i>	9,047	17,01	3,873	101,72	2 583,59

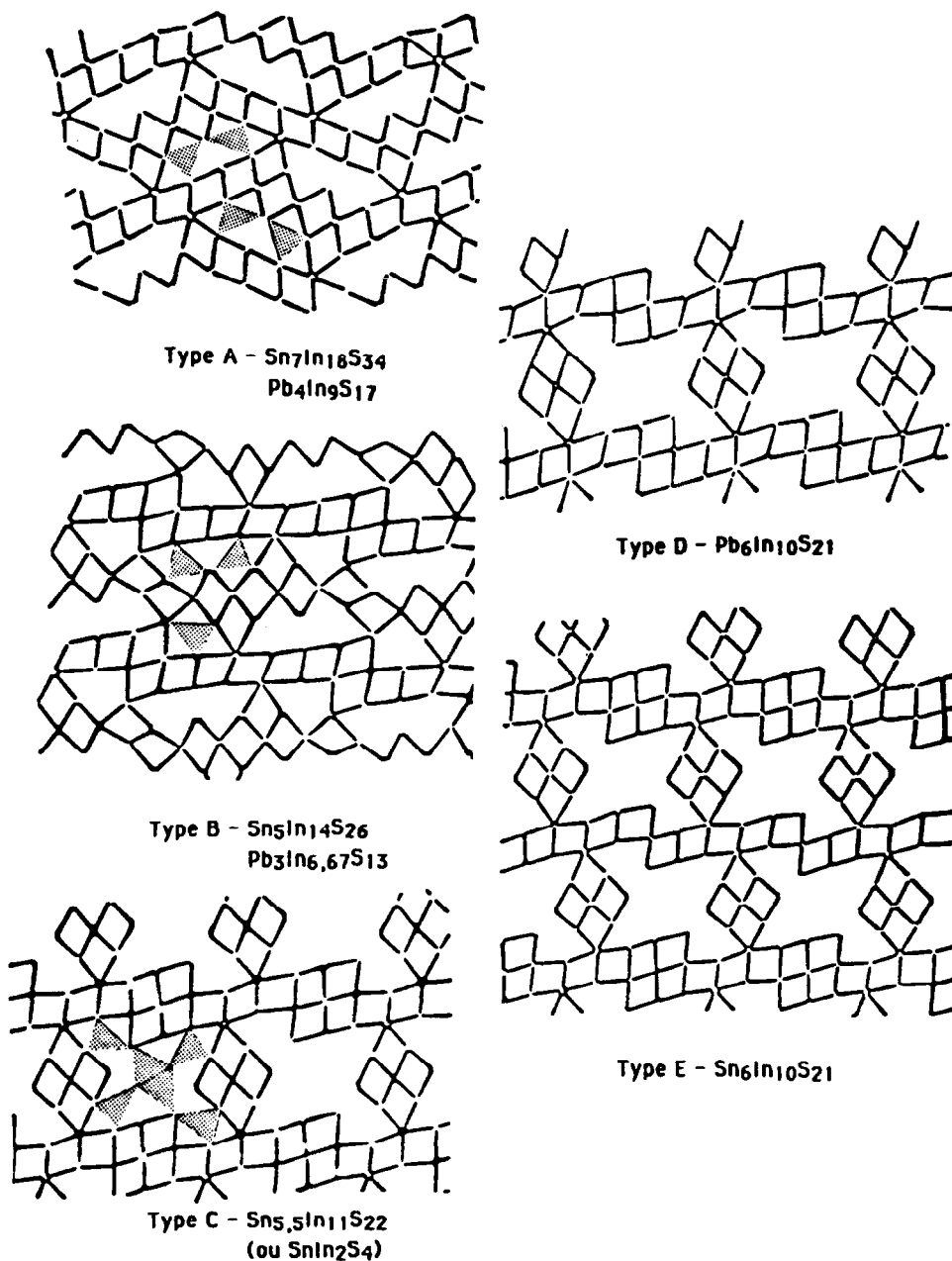


FIG. 1. Enchaînement des octaèdres (InS_6) dans les composés: (A) $\text{Sn}_7\text{In}_{18}\text{S}_{34}$, (B) $\text{Sn}_5\text{In}_{14}\text{S}_{26}$, (C) $\text{Sn}_{5,5}\text{In}_{11}\text{S}_{22}$, (D) $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$, (E) $\text{Sn}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$. Quelques sites prismatiques centrés sur les atomes d'étain sont représentés en grisé. L'axe c de chaque réseau est perpendiculaire au plan de la figure.

derow (6) ne mentionne pas qu'un affinement des facteurs d'occupation des sites du plomb ait été tenté.

Dans le cas de l'étain, l'un des deux sites prismatiques (SnS_6) n'est occupé que de façon fractionnaire par 0,75 atome, ce qui

conduit à la formule en Sn_7 et assure l'équilibre des charges.

II. Structures à rubans tous parallèles, disposés en gradins

II.1. Structure de type B

On observe là encore deux composés isostructuraux de compositions différentes: $\text{Sn}_5\text{In}_{14}\text{S}_{26}$ (Likforman *et al.* (4)), $\text{Pb}_6\text{In}_{13,13}\text{S}_{26}$ (Ginderow (6)). Leur type structural correspond en réalité, lorsque tous les sites sont saturés, à la formule $\text{M}_6\text{N}_{14}\text{S}_{26}$. L'indium est toujours dans des sites octaédriques: ceux-ci sont tous occupés dans le dérivé formé par l'étain, tandis que l'un de ces sites contient un mélange d'indium (2/3) et de plomb (1/3) dans le dérivé formé par le plomb. Nous raisonnerons dans ce qui suit en admettant un remplissage homogène de tous ces sites par l'indium.

Les octaèdres (InS_6) s'associent, pour la moitié d'entre eux, en rubans de sept octaèdres de large, semblables à ceux du type structural précédent. Mais ici, tous les rubans restent parallèles en formant des gradins au sein desquels ils s'accrochent les uns aux autres par leurs octaèdres latéraux. Au sein d'un gradin, tous les octaèdres mettent en commun des arêtes. Deux gradins successifs sont réunis par d'autres octaèdres (InS_6), au nombre de sept pour chaque ruban de sept octaèdres. Et, si ces octaèdres intermédiaires se lient entre eux six fois sur sept en mettant en commun des arêtes, ils ne se fixent aux gradins que par l'intermédiaire d'un sommet.

Cet assemblage tridimensionnel d'octaèdres (InS_6) fait apparaître deux séries de canaux contenant les atomes d'étain ou de plomb, l'axes parallèles à l'axe c. L'une de ces séries est constituée d'une simple file dans laquelle les prismes triangulaires dicapés sont associés en mettant en commun les bases triangulaires. La seconde série ré-

sulte de l'accolement de deux files semblables à la précédente par mise en commun d'une arête. Dans les deux composés, c'est le site de la file unique ($\text{Sn}(3)$ ou $\text{Pb}(1)$) qui n'est que partiellement occupé, soit par un demi atome d'étain, soit par 2/3 d'atome de plomb (Tableau VII).

II.2. Structures de type C, D et E

Rappelons que nous désignons par ces lettres les composés suivants:

C: $\text{Sn}_{5,5}\text{In}_{11}\text{S}_{22}$ (Likforman *et al.* (3)), qui est un multiple non entier de la composition SnIn_2S_4 ;

D: $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ (Krämer *et al.* (7));

E: $\text{Sn}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ (Likforman *et al.* (5)).

On notera que les deux derniers types correspondent à la même formule générale $\text{M}_6\text{N}_{10}\text{S}_{21}$. Par ailleurs, un composé PbIn_2S_4 existe avec une structure différente des précédentes; bien qu'elle fasse intervenir les mêmes polyèdres de soufre autour des atomes métallique, les arrangements de ces polyèdres sont très différents de ceux analysés dans ce mémoire; en particulier, on n'y retrouve plus les larges rubans d'octaèdres d'indium, mais des files d'octaèdres groupés par paires (Krämer *et al.* (7)).

Dans les trois structures C, D et E (Figure 1), les rubans d'octaèdres d'indium

TABLEAU VII
DIFFÉRENCIATION DES COMPOSÉS DE TYPE
STRUCTURAL COMMUN SELON LE MODE
D'OCCUPATION DE CERTAINS SITES

Type A	
$\text{Sn}_7\text{In}_{18}\text{S}_{34}$ (ou $\text{Sn}_{3,5}\text{In}_9\text{S}_{17}$) Site $\text{Sn}(2)$: 0,75 Sn	$\text{Pb}_8\text{In}_{18}\text{S}_{34}$ (ou $\text{Pb}_4\text{In}_9\text{S}_{17}$) Sites du Pb tous remplis
Type B	
$\text{Sn}_3\text{In}_{14}\text{S}_{26}$ (ou $\text{Sn}_{2,5}\text{In}_7\text{S}_{13}$) $\text{Sn}(3)$: 1/2 Sn $\text{In}(6)$: In pur	$\text{Pb}_6\text{In}_{13,38}\text{S}_{26}$ (ou $\text{Pb}_3\text{In}_{6,67}\text{S}_{13}$) $\text{Pb}(1)$: 2/3 Pb, Site 1: 1/3 Pb, 2/3 In

forment des gradins caractérisés par la même longueur de leur marche, qui est de cinq octaèdres. De telles marches sont réalisées de trois façons différentes:

—accolement des rubans de sept octaèdres par l'intermédiaire de deux octaèdres latéraux (cas du type C et de l'un des gradins du type E);

—accolement de rubans de six octaèdres par l'intermédiaire d'un seul octaèdre latéral (cas du type D);

—accolement de rubans de cinq octaèdres sans juxtaposition des octaèdres terminaux (cas de l'un des gradins du type E).

A l'intérieur de ces gradins tous les octaèdres mettent en commun une arête.

Dans les trois structures, on observe la présence de motifs identiques entre les gradins. D'une part, des colonnes de quatre octaèdres (InS_6), à l'intérieur desquelles les octaèdres sont liés par partage d'une arête, réunissent deux gradins voisins par mise en commun de sommets soufre. D'autre part, des groupes de six prismes trigonaux contenant l'étain ou le plomb présentent une forme caractéristique. Les deux prismes situés au centre partagent une face: ils ne sont occupés que de façon partielle dans le type C ($3/4$ Sn), mais sont remplis dans les deux autres composés. Autour d'eux, se trouvent quatre prismes toujours complètement occupés. Tous ces prismes mettent en commun des arêtes parallèles aux petits axes des mailles.

Finalement, les deux composés de même formule générale, $\text{Sn}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$ et $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$, ne diffèrent l'un de l'autre que par les arrangements de leurs gradins: mélange en parties égales de gradins à cinq et à sept octaèdres dans le premier composé, ou gradins uniformes à six octaèdres dans le second.

Si l'on cherche à comparer plus avant les cinq structures précédentes, la structure de type B paraît intermédiaire entre la structure de type A et celles des composés dé-

crits dans ce paragraphe. On peut admettre en effet que l'une des deux séries de rubans parallèles du type A conduit aux gradins du type B, tandis que l'autre série de rubans se désorganise et conduit à l'arrangement complexe des octaèdres intermédiaires observé entre les gradins du type B. En passant aux types C, D ou E, les gradins sont conservés. Le raccourcissement de la longueur de la marche, qui au lieu de six octaèdres dans le type B passe à cinq dans les trois types suivants, permet dans ces derniers la conservation de motifs structuraux constants, constitués de files de quatre octaèdres (InS_6) et de l'ensemble des six prismes (MS_6).

III. Commentaires

Nous nous proposons ici de comparer les structures précédentes avec diverses autres structures où apparaissent des motifs qui, sans être identiques à ceux que nous avons décrits, permettent d'en interpréter la formation.

III.1. Relations avec In_2S_3

Le sulfure d'indium In_2S_3 est polymorphe. A basse température il possède une structure de type spinelle, dans laquelle apparaît, au dessous de 300°C , une surstructure quadratique par mise en ordre des cations (13). Au dessus de 750°C apparaît une forme γ hexagonale non trempable (14), dont la structure a été décrite à l'aide d'un cristal obtenu en stabilisant cette forme par addition d'As ou Sb (11). Tandis que dans la structure de type spinelle, les atomes d'indium occupent à la fois les sites octaédriques et les sites tétraédriques, dans la forme γ de haute température, les atomes d'indium ont tous des environnements octaédriques de soufre. Les octaèdres (InS_6) forment alors des doubles feuilletts dans lesquels deux octaèdres contigus mettent en commun une arête.

Il apparaît à propos de In_2S_3 γ que cer-

tains cations stabilisent l'environnement octaédrique de l'indium; nous retrouvons ici un phénomène semblable avec le plomb et l'étain. Par ailleurs, en étudiant les combinaisons ternaires $R\text{InS}_3$ formées par le sulfure d'indium avec les sulfures de terres rares $R_2\text{S}_3$, nous avons constaté qu'une augmentation de l'électronégativité du second métal paraissait favoriser la coordinence octaédrique de l'indium aux dépens de sa coordinence tétraédrique. Cette situation se trouve confirmée ici, puisqu'on n'observe jamais de tétraèdres.

Les doubles feuilletts d'octaèdres présents dans $\text{In}_2\text{S}_3 \gamma$ ne se retrouvent dans aucune autre structure des sulfures ternaires formés par l'indium. La structure de $\text{In}_2\text{S}_3 \gamma$ explique cependant la tendance à la superposition des feuilletts simples d'octaèdres, telle qu'on l'observe dans les types B, C, D et E et qui est à l'origine de la formation des gradins.

III.2. Relation avec $\text{Sn}_3\text{In}_2\text{S}_7$, structure à feuilletts simples

La formation de feuilletts simples par les octaèdres (InS_6) n'apparaît à notre connaissance que dans le composé $\text{Sn}_3\text{In}_2\text{S}_7$, qui est un dérivé d'étain II et d'étain IV: $\text{Sn}^{\text{II}}\text{Sn}^{\text{IV}}\text{In}_2\text{S}_7$ (Adenis *et al.* (8)). Dans ce composé des feuilletts simples d'octaèdres (InS_6) sont liés entre eux par des paires d'octaèdres contenant l'étain IV, et des prismes contenant l'étain II. Cette structure se rapproche des structures en gradins, les feuilletts étant assimilables aux gradins, et les octaèdres d'étain IV jouant le rôle des octaèdres intermédiaires d'indium.

III.3. Autres structures de sulfures où s'amorce la formation de rubans ou de gradins

La formation de rubans ayant seulement quatre octaèdres de large a été observée dans deux autres structures.

Dans $\text{Bi}_3\text{In}_{15}\text{S}_{12}$ (Krämer (12)), des rubans de quatre octaèdres sont associés de façon

croisée avec des rubans de trois octaèdres eux-mêmes liés à d'autres octaèdres (InS_6). Comme dans les structures présentées ici, les octaèdres des rubans s'associent entre eux par partage d'une arête, et se lient aux groupements voisins par l'intermédiaire d'un sommet. L'ensemble de ces octaèdres forme un assemblage tridimensionnel au sein duquel se placent des files de prismes mono ou dicapés contenant le bismuth.

Dans les deux composés isostructuraux In_6S_7 (Hogg *et al.* (10)) et $\text{Sn}_{0,5}\text{In}_5\text{S}_7$ (Likforman *et al.* (9)), des rubans de quatre octaèdres (InS_6) de large forment des gradins par accollement de leurs octaèdres latéraux (par le même mécanisme que dans la phase D $\text{Pb}_6\text{In}_{10}\text{S}_{21}$). Ils forment ainsi des marches de trois octaèdres de profondeur. Entre ces gradins parallèles se trouvent d'autres atomes d'indium, soit en site octaédrique, soit groupés par paires au sein d'un environnement d'atomes de soufre, ainsi que des sites prismatiques contenant un demi atome d'étain (dans $\text{Sn}_{0,5}\text{In}_5\text{S}_7$) ou un atome d'indium monovalent (dans In_6S_7). Cette structure se rapproche particulièrement des quatre structures en gradins décrites dans ce mémoire, si l'on se limite à la formation de gradins. Mais le faible nombre d'octaèdres associés dans les rubans ne conduisait pas jusqu'ici à distinguer cette structure de l'ensemble des autres structures formées par des associations d'octaèdres.

Conclusion

La tendance à former des arrangements très compacts de gradins, par juxtaposition de rubans de 4, 5, 6 ou 7 octaèdres de largeur, paraît caractéristique des sulfures d'indium, lorsqu'on associe ces derniers aux sulfures d'étain ou de plomb. Cette formation repose sur la mise en commun d'arêtes entre les octaèdres. Une telle mise en commun montre que les atomes d'indium appartenant à deux octaèdres voisins

n'exercent pas l'un sur l'autre d'interactions trop importantes.

On peut de plus constater que l'assemblage le plus fréquemment réalisé repose sur l'association de sept octaèdres. Il ne semble pas que l'on puisse expliquer la raison d'une telle structure, qui associe probablement des interactions à longue distance avec des interactions à courte distance entre les atomes.

Références

1. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. DUMAS, ET E. PHILIPPOT, *J. Solid State Chem.* **68**, 251–259 (1986).
2. A. LIKFORMAN, M. GUITTARD, ET S. JAULMES, *Acta Crystallogr. Sect. C* **43**, 177–179 (1987).
3. A. LIKFORMAN, S. JAULMES, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 424–427 (1988).
4. A. LIKFORMAN, S. JAULMES, ET M. GUITTARD, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44**, 1339–1342 (1988).
5. A. LIKFORMAN, à paraître.
6. D. GINDEROW, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 1804–1811 (1978).
7. Y. KRÄMER ET K. BERROTH, *Mater. Res. Bull.* **15**, 299–308 (1980).
8. C. ADENIS, J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. DUMAS, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Miner.* **23**, 735–745 (1986).
9. A. LIKFORMAN, M. GUITTARD, ET S. JAULMES, *Acta Crystallogr. Sect. C* **40**, 917–919 (1984).
10. J. H. C. HOGG AND W. J. DUFFIN, *Acta Crystallogr.* **23**, 111–118 (1967).
11. R. DIEHL, C. D. CARPENTIER, ET R. NITSCHKE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1257–1260 (1976).
12. Y. KRÄMER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1922–1923 (1980).
13. C. J. M. ROOYMANS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **11**, 78 (1959).
14. G. A. STEIGMAN, H. H. SUTHERLAND, ET J. GOODYEAR, *Acta Crystallogr.* **19**, 967–971 (1965).