

Antiphase Périodique Orientationnelle dans le Fluosilicate de Magnésium

PAR G. CHEVRIER

Laboratoire de Cristallographie et Physique des Matériaux, Bat. 490, Université de Paris XI, 91405 Orsay, France

ET G. JEHANNO

DPh-G/PSRM, CEN Saclay, Boite Postale n° 2, 91190 Gif sur Yvette, France

(Reçu le 30 octobre 1978, accepté le 21 mai 1979)

Abstract

The structural model proposed for $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ above 300 K (space group $P\bar{3}$) accounts for the observed extra reflexions. It corresponds to an integer periodic antiphase built on the monoclinic ordered cell of the low-temperature form ($P2_1/c$).

Introduction

Les fluosilicates de formule générale $MSiF_6 \cdot 6H_2O$ (M = métal divalent) présentent des désordres de structure: les octaédres centrés, SiF_6^{2-} et $M(H_2O)_6^{2+}$, empilés suivant un mode CsCl déformé, sont distribués entre deux orientations autour de l'axe ternaire. Dans le cas où $M = Co, Ni, Zn$ (Kodera, Torri, Osaki & Watanabe, 1972; Ray, 1972; Ray, Zalkin & Templeton, 1973), seuls les octaédres SiF_6^{2-} présentent les deux configurations. Elles sont inégalement représentées dans le cristal et ne sont reliées par aucun élément de symétrie, ce que traduit le groupe d'espace $R\bar{3}$. Dans le cas du fluosilicate de fer, étudié en diffraction neutronique (Hamilton, 1962), chaque type d'octaédre occupe deux orientations symétriques par rapport aux plans (11.0) de la maille hexagonale, et l'affinement structural a conduit Hamilton à considérer les deux situations comme également probables et représentées statistiquement par les positions $12(i)$ du groupe $R\bar{3}m$.

A la suite d'expériences Mössbauer qui révèlent certaines anomalies de comportement, en particulier dans le cas des fluosilicates mixtes $Fe_xZn_{1-x}SiF_6 \cdot 6H_2O$ (Varret, Danon, Imbert & Jehanno, 1974), nous avons consacré une étude cristallographique à ce type de composés et plus particulièrement aux composés où $M = Fe$ et $M = Mg$.

Les premières observations (Jehanno & Varret, 1975) remettaient immédiatement en question les conclusions de Hamilton: des réflexions diffuses, non décelées par Hamilton, incompatibles avec le groupe

$R\bar{3}m$ retenu, existent à la température ambiante et s'affinent par abaissement de la température jusqu'à devenir ponctuelles. Elles répondent sensiblement à la condition $-h + k + l = 3n \pm 1$ (indexation hexagonale) avec l non strictement entier. Ces mêmes réflexions sont également observées dans le cas du fluosilicate de magnésium pour $T > 300$ K, mais cette fois, elles demeurent très fines jusqu'au voisinage de la température de décomposition du cristal et répondent strictement à la condition $-h + k + l = 3n \pm 1$.

Ces deux composés subissent à basse température une transformation de phase analogue, avec abaissement de symétrie. Les températures de transition sont respectivement ~ 240 K pour le composé de fer (Jehanno & Varret, 1975), et ~ 300 K pour le composé de magnésium (Syoyama & Osaki, 1972; Jehanno & Varret, 1975). La phase basse température de ce dernier composé a fait l'objet d'une étude structurale (Syoyama & Osaki, 1972): le groupe d'espace est $P2_1/c$ et chaque maille contient, pour chaque type d'anion, deux octaédres orientés symétriquement par rapport au plan miroir avec glissement (Fig. 2a). Nos observations sont en accord avec ces conclusions. Toutefois, tous les cristaux étudiés présentaient, dans la phase monoclinique, un triple maillage: l'axe ternaire initial devient à basse température l'axe $[101]$ commun aux trois individus de macles tournés de $\pm 120^\circ$.

De ces deux fluosilicates, considérés dans leur phase de haute température, le composé de fer paraissait le plus intéressant étant donné, d'une part la variation graduelle de conformation des taches hkl , $-h + k + l \simeq 3n \pm 1$, qui rappelle une transformation ordre-désordre, et d'autre part la localisation spéciale de ces taches, typique d'une structure modulée. Cependant, dans un premier temps, il nous a paru indispensable de chercher à résoudre la structure de base de ces composés, telle qu'elle se manifeste dans le cas du fluosilicate du magnésium, pour des températures facilement accessibles ($T \geq 300$ K). La présente publication sera consacrée au composé de magnésium.

Méthodes expérimentales

L'emploi préalable des techniques photographiques assure une exploration complète de l'espace réciproque. Les intensités ont ensuite été mesurées sur un diffractomètre automatique à quatre cercles (Nonius) à la température de 320 K, maintenue par simple jet d'air chaud. Le monocristal utilisé se présentait sous forme d'une prisme hexagonal de 0,28 mm de hauteur et de 0,15 mm d'épaisseur maximum. Compte tenu de ces faibles dimensions et de la longueur d'onde utilisée (Mo $K\alpha$ isolée par monochromateur à lame de graphite), les corrections d'absorption ont été négligées et les intensités n'ont été corrigées que du facteur de Lorentz et de polarisation. Les corrections de diffusion anormale (f' et f'') n'ont pas été faites.

Résultats expérimentaux

Les clichés de diffraction mettent en évidence la présence de réflexions hkl ($-h + k + l = 3n \pm 1$) non signalées par Syoyama & Osaki (1972). Ces réflexions très faibles dans la strate équatoriale, sont nettement visibles dans les strates supérieures (axe de rotation: c hexagonal). Les clichés révèlent également des miroirs confondus avec les plans (11.0) de la maille hexagonale.

Ces observations nous ont conduit, dans un premier temps, à un essai de résolution de structure dans le groupe $P\bar{3}m1$, groupe déjà avancé pour le composé $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ (Kodera, Torri, Osaki & Watanabe, 1972). Ce groupe autorise l'existence des réflexions hkl telles que $-h + k + l = 3n \pm 1$ et permet d'introduire le désordre de rotation décrit par Hamilton [position 12(*i*)]. Partant des positions atomiques déterminées par Hamilton (1962) dans le cas de $FeSiF_6 \cdot 6H_2O$, nous avons appliqué au contenu de la maille hexagonale de $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$ ($a = 9,550$, $c = 9,721$ Å, $Z = 3$) un programme d'affinement statistique par régression linéaire (Tournarie, 1969) en utilisant les 199 premières réflexions hkl indépendantes ($\sin \theta/\lambda < 0,4$). L'indice résiduel conventionnel obtenu à partir des 87 réflexions d'intensité supérieure à 2σ était $R = \sum |F_o - F_c| / \sum F_o = 0,39$. A ce stade la programme d'affinement ne convergeait plus et une autre solution devait être recherchée.

Une autre démarche nous était fortement suggérée par le comportement du fluosilicate de fer qui, dans un large domaine de température, présente deux types de taches, les une fines ($-h + k + l = 3n$), les autres élargies ($-h + k + l = 3n \pm 1$), ces dernières s'affinant considérablement par abaissement de la température ce qui est caractéristique d'une mise en ordre. Par analogie, nous avons été amenés à considérer, dans le cas de $MgSiF_6 \cdot 6H_2O$, un ordre à grande distance reliant les deux orientations d'octaèdre d'un même type,

et entraînant l'apparition de réflexions de surstructure hkl avec $-h + k + l = 3n \pm 1$. La Fig. 1 faite de la superposition de deux portions de clichés de Weissenberg homologues, l'un relatif à la phase monoclinique triplement maclée de basse température, et l'autre à la pseudo phase hexagonale montre que deux taches pseudo-hexagonales voisines ($-h + k + l = 3n \pm 1$) peuvent être considérées comme le résultat de l'éclatement de la tache monoclinique située entre elles, d'où l'idée d'admettre l'existence d'une antiphase périodique à une direction ($[20\bar{1}]$ monoclinique) se produisant à l'intérieur de chacune des trois orientations de domaines ordonnés monocliniques (Fig. 2). La période d'antiphase est de $3d$ (101) monoclinique; la translation d'antiphase à chaque frontière est $(b + c)/2$ et a pour effet de substituer un octaèdre d'orientation A à un octaèdre d'orientation B , ou *vice versa*.

Un tel modèle de structure antiphasée périodique, à période entière, fondé sur la maille élémentaire ordonnée monoclinique, explique l'ensemble du cliché relatif à la pseudo phase hexagonale. Les taches de surstructure proviennent chacune de l'éclatement de réflexions monocliniques $h'k'l'$, $k' + l' = 2n + 1$ relatives à trois orientations de domaine. Quant aux taches fondamentales ($-h + k + l = 3n$), elles résultent chacune, du fait du triple maillage, de la superposition de réflexions monocliniques $h'k'l'$, $k' + l' = 2n$, lesquelles sont insensibles en position à la translation d'antiphase $(b + c)/2$. La filiation entre les taches des phases ordonnées (monocliniques) et antiphasée périodique (pseudo-hexagonale) est indiquée sur le Tableau

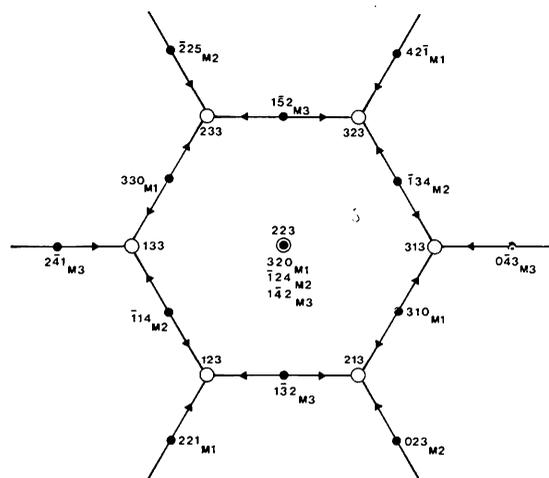


Fig. 1. Superposition de deux fractions des réseaux réciproques relatifs aux formes basse et haute température, d'après clichés de Weissenberg {axe de rotation $[10\bar{1}]$ monoclinique (c hexagonal) strate 3}. ○ Réflexions hexagonales hkl . ● Réflexions monocliniques (hkl) $_{M_i}$, $i = 1, 2, 3$ désignant l'une des trois orientations de maclé de la phase $P2_1/c$. Les flèches indiquent la manière dont naissent les taches pseudo-hexagonales $-h + k + l = 3n \pm 1$, par éclatement des taches monocliniques intermédiaires.

1. Notons toutefois que l'antiphase périodique opérant sur une seule orientation de domaine monoclinique suffit à expliquer la présence de toutes les taches. Ainsi la réflexion 12.3 engendrée par les macles 2 et 3 (Tableau 1) peut être aussi considérée comme résultant de l'éclatement de la tache 221 de la macle 1.

Dans l'espace réel, le modèle proposé se traduit de la manière suivante:

– la pseudo-maille hexagonale contient pour un type d'anions, deux octaèdres d'orientation *A* pour un octaèdre d'orientation *B* (Fig. 2). La présence de plans miroirs impose l'existence d'autres domaines où la

situation sera inversée (deux octaèdres d'orientation *B* pour un octaèdre d'orientation *A*), la proportion de chaque type de domaine devant être proche de 50%.

– pour chaque domaine, le groupe d'espace est $P\bar{3}$. Toutefois, pour les calculs d'intensité qui suivent nous admettons tous les octaèdres centrés autour des positions 1(*a*), 2(*d*) avec $Z = \frac{2}{3}$ (ce que n'impose pas le groupe).

Dans ce modèle, en considérant la présence de deux types de domaines que nous supposons dans un premier temps incohérents, le facteur de structure de la pseudo-maille hexagonale devient:

$$F_{\text{cal}} = [xF_1^2 + (1-x)F_2^2]^{1/2},$$

F_1 = facteur de structure du domaine comportant deux orientations *A* pour une orientation *B*, F_2 = facteur de structure du domaine comportant une orientation *A* pour deux orientations *B*, x = proportion du premier type de domaine. En appelant F_A = facteur de forme de l'octaèdre $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 'droit', F_B = facteur de forme de l'octaèdre $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 'gauche', F'_A = facteur de forme de l'octaèdre SiF_6^{2-} 'droit', F'_B = facteur de forme de l'octaèdre SiF_6^{2-} 'gauche', et en écrivant

$$F_{AB'} = F_A + F_B' \exp[-2i\pi(l/2)],$$

$$F_{BA'} = F_B + F_A' \exp[-2i\pi(l/2)],$$

on a:

$$F_1 = F_{AB'} (1 + \exp\{-2i\pi(-h+k+l)/3\}) + F_{BA'} \exp\{-2i\pi(h-k-l)/3\},$$

$$F_2 = F_{BA'} (1 + \exp\{-2i\pi(-h+k+l)/3\}) + F_{AB'} \exp\{-2i\pi(h-k-l)/3\},$$

Tableau 1. Filiation entre taches monocliniques et taches pseudo-hexagonales

Indexation monoclinique <i>H'K'L'</i>	Indexation hexagonale <i>HKL</i>
Macle 1	
310 8/3 1 1/3	21.3
10/3 1 1/3	31.3
320 3 2 0	22.3
8/3 3 1/3	13.3
10/3 3 1/3	23.3
Macle 2	
114 4/3 1 13/3	13.3
2/3 1 11/3	12.3
124 1 2 4	22.3
4/3 3 13/3	32.3
2/3 3 11/3	31.3
Macle 3	
132 2/3 3 7/3	21.3
4/3 3 5/3	12.3
142 1 4 2	22.3
2/3 5 7/3	32.3
4/3 5 5/3	23.3

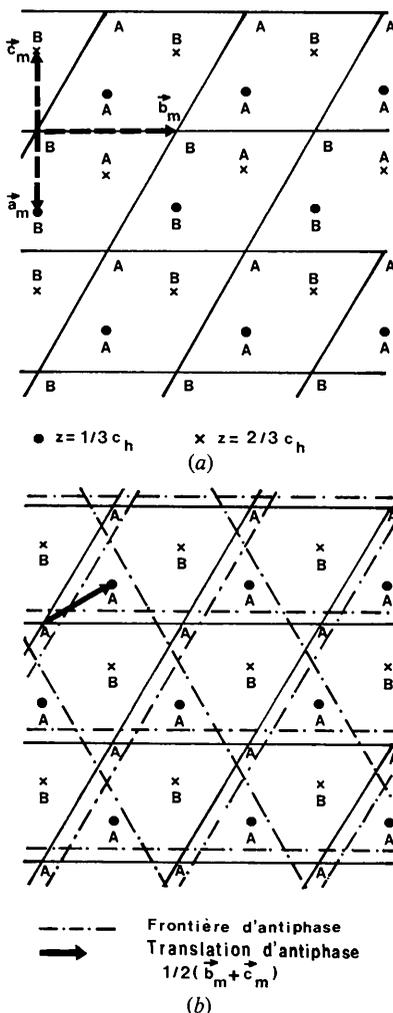


Fig. 2. Relation entre les structures de 'basse et haute température' pour $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (un seul type d'octaèdre est positionné dans ses deux orientations *A* et *B*). Projection sur un plan perpendiculaire à l'axe [00.1] hexagonal. (a) Forme ordonnée de 'basse température'. (b) Forme ordonnée de 'haute température': nous pouvons voir que la structure ainsi formée peut être considérée comme une antiphase périodique se produisant simultanément sur trois orientations à 120° d'un réseau monoclinique; la disparition des frontières d'antiphase conduit aux trois orientations de maille monoclinique.

d'où pour les réflexions fondamentales ($-h + k + l = 3n$):

$$F^2 = I_{\text{cal}} = x(2F_{AB'} + F_{BA'})^2 + (1-x)(2F_{BA'} + F_{AB'})^2,$$

et pour les réflexions de surstructure ($-h + k + l = 3n \pm 1$),

$$F^2 = I_{\text{cal}} = (F_{AB'} - F_{BA'})^2.$$

En reprenant l'affinement à partir des positions trouvées par Hamilton (1962) et en utilisant les 199 premières réflexions indépendantes ($\sin \theta/\lambda < 0,4$), ce modèle conduit à un indice résiduel de $R = 0,109$ (le facteur R est obtenu avec les 87 réflexions d'intensité supérieure ou égale à 2σ). La proportion x du premier domaine est trouvée égale à $0,54 \pm 0,09$. Au cours de l'affinement, la conformation et l'orientation des octaédres ont peu varié.

Toutefois, ce modèle que nous pourrions retenir pour $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ne permet pas d'expliquer les extensions différentes des deux types de taches dans le cas de $\text{FeSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Un modèle susceptible de s'appliquer aux deux composés doit admettre une extension réduite pour les domaines ordonnés cohérents.

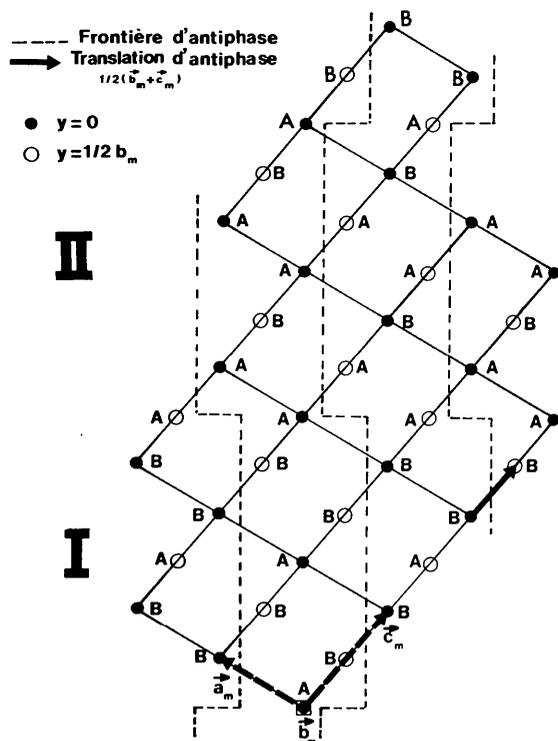


Fig. 3. Structure 'idéale' du fluosilicate de magnésium pour une température supérieure à 300 K (un seul type d'octaédre est positionné dans ses deux orientations A et B). Projection sur le plan (101) monoclinique [plan (12.0) hexagonal]. I Domaine avec deux octaédres d'orientation B pour un octaédre d'orientation A : la frontière d'antiphase coupe a_m en $-\frac{1}{4}$. II Domaine avec deux octaédres d'orientation A pour un octaédre d'orientation B : la frontière d'antiphase coupe a_m en $+\frac{1}{4}$.

Nous pouvons voir sur la Fig. 2 que nous créons des domaines contenant, pour un type d'anion, deux octaédres d'orientation A pour un octaédre d'orientation B , ou des domaines où la situation sera inversée suivant que la frontière d'antiphase coupe l'axe a monoclinique en $-\frac{1}{4}$ ou en $+\frac{1}{4}$. Nous pouvons admettre dans le cristal l'existence de ces deux types de frontières (Fig. 3), engendrant deux types de domaines. Le cristal peut alors être regardé comme globalement cohérent pour les réflexions fondamentales ($-h + k + l = 3n$). Quant aux réflexions de surstructure ($-h + k + l = 2n \pm 1$), leur extension sera fonction de la taille moyenne des domaines ainsi créés.

Le facteur de structure de la pseudo-maille hexagonale devient alors: pour les réflexions fondamentales ($-h + k + l = 3n$):

$$F^2 = I_{\text{cal}} = [x(2F_{AB'} + F_{BA'}) + (1-x)(2F_{BA'} + F_{AB'})]^2$$

et pour les réflexions de surstructure ($-h + k + l = 3n \pm 1$):

$$F^2 = I_{\text{cal}} = (F_{AB'} - F_{BA'})^2.$$

Le même affinement que précédemment conduit alors à un indice résiduel de $R = 0,103$ et la proportion x du premier type de domaine est trouvée égale à $0,54 \pm 0,07$ (Tableau 2).*

Conclusion

Au dessus de 300 K, le fluosilicate de magnésium peut se décrire comme la juxtaposition cohérente de deux

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34490: 2 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

Tableau 2. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique isotropes

	Mg	$x = 0$ $y = 0$ $z = 0$ $B = 1,26 (0,33)$	Si	$x = 0$ $y = 0$ $z = 0,5$ $B = 1,05 (0,30)$	
O (orientation gauche)	$x =$	0,0680 (0,0017)	} $B = 4,01 (0,35)$	$y =$	0,1983 (0,0015)
	$y =$	0,1270 (0,0013)		$z =$	0,1270 (0,0013)
	$z =$	0,1270 (0,0013)			
O (orientation droite)	$x =$	-0,1983 (0,0015)	} $B = 3,13 (0,26)$	$y =$	-0,0680 (0,0017)
	$y =$	0,1270 (0,0013)		$z =$	0,4030 (0,0040)
	$z =$	0,4030 (0,0040)			
F (orientation gauche)	$x =$	0,1537 (0,0014)	} $B = 3,13 (0,26)$	$y =$	0,1320 (0,0014)
	$y =$	0,1320 (0,0014)		$z =$	0,4030 (0,0040)
	$z =$	0,4030 (0,0040)			
F (orientation droite)	$x =$	-0,1320 (0,0014)	} $B = 3,13 (0,26)$	$y =$	-0,1537 (0,0014)
	$y =$	-0,1537 (0,0014)		$z =$	0,4030 (0,0040)
	$z =$	0,4030 (0,0040)			

types de domaines ordonnés, de grande extension, équireprésentés dans le cristal. Un type de domaine contient, pour chaque variété d'anions, deux orientations A pour une orientation B , l'autre deux orientations B pour une orientation A . Il est remarquable qu'une analyse structurale classique des composés $\text{NiSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ray, Zalkin & Templeton, 1973) ait conduit à des proportions identiques pour les deux orientations d'octaèdres (deux orientations A pour une orientation B), dans le cas d'une répartition désordonnée de ces octaèdres ($R\bar{3}$). La structure présentée ($P\bar{3}$) pour $\text{MgSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ peut être regardée comme une structure antiphasee périodique, à période entière [$2M = 3d_{(101)}$], fondée sur la structure ordonnée monoclinique de basse température ($P2_1/c$).

Cette manière d'envisager la structure du fluosilicate de magnésium devait nous permettre de traiter le cas du fluosilicate de fer dans toutes ses particularités (taches de surstructure d'extension variable à indices non strictement entiers). Cette étude en voie d'achèvement fera l'objet d'une prochaine publication.

Nous remercions R. Saint-James pour la préparation d'échantillons, A. Hardy pour sa collaboration à la mesure des intensités diffractées et P. Péro avec qui nous avons eu des fructueuses discussions.

Références

- HAMILTON, W. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 353–360.
 JEHANNO, G. & VARRET, F. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 857–858.
 KODERA, E., TORRI, A., OSAKI, K. & WATANABE, T. (1972). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **32**, 863.
 RAY, S. (1972). Symposium on Crystallography, Bombay.
 RAY, S., ZALKIN, A. & TEMPLETON, D. H. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2741–2747.
 SYOYAMA, S. & OSAKI, K. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 2626–2627.
 TOURNARIE, M. (1969). *J. Phys. (Paris)*, **10**, 737.
 VARRET, F., DANON, J., IMBERT, P. & JEHANNO, G. (1974). *J. Phys. (Paris), Colloq. C1*, supplément au n° 1, **35**, C1–87.

Acta Cryst. (1979). **A35**, 916–923

The Direct Identification of Stacking Sequences in Silicon Carbide Polytypes by High-Resolution Electron Microscopy

BY N. W. JEPPI

Department of Metallurgy and Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, England

DAVID J. SMITH

EM Section, Old Cavendish Laboratory, University of Cambridge, Free School Lane, Cambridge CB2 3RQ, England

AND T. F. PAGE

Department of Metallurgy and Materials Science, University of Cambridge, Pembroke Street, Cambridge CB2 3QZ, England

(Received 4 April 1979; accepted 15 May 1979)

Abstract

Lattice imaging with tilted illumination at the 2.5 Å level has been used for the direct determination of stacking sequences in silicon carbide polytypes by observation of electron micrographs. The method employed is first demonstrated by observations of the common short-period polytypes 3C, 4H, 15R and 6H, and is then used to reveal the stacking sequences in the polytypes 9R and 129R, neither of which appear to have been reported previously. Stacking sequences in

disordered and faulted materials have also been characterised.

1. Introduction

Silicon carbide exists as a number of different structural types, commonly called polytypes, which are based on variations of a one-dimensional stacking sequence (Baumhauer, 1912; Ramsdell, 1947; Verma & Krishna, 1966; Shaffer, 1969). X-ray diffraction can be