

- HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737-1752.
- KARLE, J. & KARLE, I. L. (1966). *Acta Cryst.* **21**, 849-859.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- OLAZCUAGA, R., REAU, J. M., DEVALETTE, M., LE FLEM, G. & HAGENMULLER, P. (1974). *J. Solid State Chem.* A paraître.
- PREWITT, C. T. (1962). *SFLS-5*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- SCHARTAU, W. & HOPPE, R. (1973). *Naturwissenschaften*, **60**, 105.
- SHANNON, R. D. & PREWITT, C. T. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 925-946.
- TOURNOUX, M. & HAGENMULLER, P. (1963). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **257**, 154-156.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.
- WILSON, A. J. C. (1949). *Research*, **2**, 246-252.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 514

Etude Structurale des Polytypes à Deux Anions LSeF (L=Y, Ho, Er).

I. Structure Cristalline du Polytype Orthorhombique à Six Couches du Fluoroséniure d'Erbium ErSeF 6O

PAR NGUYEN-HUY-DUNG, C. DAGRON ET P. LARUELLE

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

(Reçu le 5 juillet 1974, accepté le 11 septembre 1974)

The crystal structure of a six-layer orthorhombic polytype of ErSeF 6O was determined by the Patterson method, with intensities obtained by Weissenberg methods and Mo $K\alpha$ radiation. The cell is orthorhombic, space group $Pnam$ with $a=9.902$ (2), $b=18.700$ (4), $c=4.095$ (1) Å, $Z=12$. Atomic parameters were refined by a least-squares method to a final $R=0.085$. A comparison is made with the crystal structure of a two-layer orthorhombic polytype of YSeF and a stacking mechanism is given.

Les fluoroséniures de lanthanides ont été mis en évidence par l'un de nous (Dagron, 1972).

Avec les lanthanides légers (L=La à Gd), on observe deux types de formule: LSeF et L_2SeF_4 .

Les composés L_2SeF_4 cristallisent dans une maille rhomboédrique dont nous avons récemment décrit la structure avec Ce_2SeF_4 (Nguyen-Huy-Dung, 1973b).

Les composés LSeF présentent deux types cristallins dont l'un quadratique, isotype de PbFCl (Dagron, 1971), est largement répandu dans toute la série. L'autre par contre a été observé uniquement avec LaSeF, correspondant dans ce cas à la variété α de basse température. La structure est hexagonale (de groupe spatial $P6_3/mmc$) et possède une certaine analogie (Nguyen-Huy-Dung, 1973a) avec celle de la bastnaésite.

Avec les lanthanides de numéro atomique plus élevé (L=Dy, Ho, ...) et avec l'yttrium, on observe uniquement la formule LSeF et les composés correspondants sont caractérisés par un polytypisme très varié.

Si le phénomène de polytypisme est assez fréquemment observé dans des composés hexagonaux ou rhomboédriques de types CdI_2 , ZnS, SiC ou TiS_{2-x} , il est par contre rarement décrit dans des composés possédant une symétrie orthorhombique ou monoclinique. Seulement un petit nombre de polytypes cristallisant dans des systèmes à basse symétrie ont été décrits: les chlorites appartenant à la famille des silicates (Drits &

Karavan, 1969) et l'hexacyanocobaltate(III) de potassium (Kohn & Townes, 1961; Reynhardt & Boeyens, 1972).

Nous avons isolé sept polytypes (Dagron, 1972) LSeF (L=Ho, Er, Y) orthorhombiques ou monocliniques, caractérisés par les mêmes paramètres a et c d'un polytype à l'autre. Ces polytypes dérivent d'un polytype plus simple, initialement appelé LSeF 1O de paramètre b_1 . Les polytypes monocliniques d'ordre $n > 1$ présentent des paramètres b_n vérifiant les relations:

$$b_n = nb_1 / \sin \gamma \quad (n=2, 3, 4, 5, 6, 7);$$

et dans le cas des polytypes orthorhombiques LSeF nO cette relation devient simplement

$$b_n = nb_1 \quad (n=3, 7).$$

Dans le Tableau 1 sont rappelés les paramètres des réseaux des polytypes LSeF actuellement connus.

Les structures de tous ces polytypes sont actuellement à l'étude. La structure du polytype de base YSeF 1O a déjà été décrite (Nguyen-Huy-Dung, 1973c). Pour des raisons que nous allons développer dans ce travail, notre première notation, fonction seulement du paramètre b , sera abandonnée au profit d'une notation dépendant du nombre de couches existant dans chaque polytype et de leur orientation. Ainsi le polytype YSeF 1O sera désormais appelé (Tableau 1) polytype orthorhombique à deux couches (polytype 2O).

L'article I de cette série décrit la structure d'un polytype orthorhombique à six couches 6O.

Données expérimentales

Le cristal étudié (ErSeF) possède la forme d'un cylindre de 64 μm de diamètre et de 100 μm de hauteur. L'axe d'allongement correspond à l'axe cristallographique [001]. Les paramètres (Tableau 1) ont été déterminés à 23°C, sur des clichés d'oscillation-rotation et de Weissenberg, puis affinés par la méthode des moindres carrés, à partir de 29 raies d'un diffractogramme de poudre étalonné avec le cuivre. La masse volumique mesurée à 25°C (6,94 g cm^{-3}), est en accord avec la valeur calculée (6,98 g cm^{-3}), en plaçant douze masses formulaires par maille. La valeur du coefficient d'absorption linéaire ($\mu = 495,5 \text{ cm}^{-1}$) donne à μR la valeur 1,6. Les intensités des réflexions devront donc être corrigées de l'absorption.

Les réflexions d'indices $0kl$ sont telles que $k+l=2n$, celles d'indices $h0l$ sont telles que $h=2n$. Deux groupes spatiaux répondent à ces conditions: $Pnam$ et $Pna2_1$. De plus les réflexions homologues des strates $hk0$ et $hk2$ comme celles des strates $hk1$ et $hk3$, présentent des intensités semblables. Cette remarque permet d'exclure, *a priori*, le groupe $Pna2_1$, puisque les atomes doivent être situés sur des miroirs perpendiculaires à l'axe c dans la position 4(c) du groupe $Pnam$ (n° 62).

Les réflexions ont été intégrées par la technique de Wiebenga sur une chambre de Weissenberg, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. 342 réflexions de trois strates ont été ainsi collectées. Seules les intensités de 200 d'entre elles ont pu être mesurées avec une précision suffisante au densitomètre. Les autres réflexions possèdent un rapport intensité/fond continu trop faible pour être mesuré convenablement. Nous avons attribué une densité optique arbitraire de 0,05 à 0,02 aux réflexions estimées visuellement faibles et très faibles. Il nous a semblé indispensable de tenir compte de ces réflexions caractéristiques des polytypes, malgré leur faible intensité. Ces valeurs ont été ensuite corrigées du facteur de Lorentz et de polarisation, puis mises à l'échelle absolue suivant la méthode statistique de Wilson. Les facteurs de diffusion sont ceux publiés par Cromer & Waber (1965). La correction d'absorption a été faite en assimilant le cristal à un cylindre

infiniment long et en utilisant les coefficients donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1959).

Détermination de la structure

Les considérations suivantes faites à partir de la structure du polytype le plus simple YSeF 2O (à deux couches) ont permis l'interprétation de la carte de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$. Dans la structure du polytype YSeF 2O, nous remarquons que l'atome d'yttrium de l'unité asymétrique possède une coordonnée réduite y très voisine de $\pm 0,25$, c'est-à-dire qu'il est presque situé dans les plans de symétrie avec glissement a de la maille orthorhombique $Pnam$. Dans ces conditions, il lui correspond obligatoirement un deuxième atome d'yttrium, également situé dans ce plan de glissement et tel que le vecteur Y-Y soit presque égal à $\mathbf{a}/2$ (Fig. 1).

Si nous considérons ensuite le fait que le paramètre b du polytype ErSeF est le triple de celui du polytype YSeF et que leurs diagrammes de Debye-Scherrer présentent des raies intenses communes, nous pouvons supposer qu'il existe un couple d'atomes d'erbium alignés parallèlement à l'axe a , dont les coordonnées réduites y vérifient approximativement la relation paramétrique suivante:

$$y_{\text{Er}} = \frac{y_{\text{Y}}}{3} = \frac{0,25}{3} = 0,085.$$

Dans ces conditions, un pic d'inversion Er-Er, de coordonnée $v = 2y_{\text{Y}}/3 = 2y_{\text{Er}} = 0,17$, sera choisi pour effectuer des fonctions de superposition dans la fonction de Patterson. Le pic multiple de coordonnées $u = 0,84$; $v = 0,16$; $w = 0,50$ donne, par le calcul d'une fonction minimum de Buerger (1959), de nombreux massifs résultant de la multiplicité du pic choisi. Trois d'entre eux dans l'unité asymétrique sont identifiables comme des atomes d'erbium. Un premier affinement des coordonnées atomiques par la méthode des moindres carrés, en utilisant le programme de Busing, Martin & Levy (1962), donne $R = 0,29$. Les phases données par ces atomes d'erbium permettent de calculer une densité électronique qui fait apparaître, outre de faux pics dus à une pseudosymétrie, trois atomes de sélénium de l'unité asymétrique identifiables par leurs distances Se-Er. L'introduction successive de ces atomes de sélénium dans le calcul, suivie de l'af-

Tableau 1. Paramètres des différents polytypes LSeF (L = Y, Er) actuellement connus

Ancienne notation des polytypes	Nouvelle notation des polytypes	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\beta(^{\circ})$
1O	2O	9,912 (4)	6,314 (2)	4,080 (1)	90,00 (0)
2M	4M	9,962 (4)	13,001 (5)	4,106 (1)	104,92 (3)
3O	6O	9,974 (3)	18,808 (5)	4,119 (1)	90,00 (0)
YSeF 3M	6M	9,934 (4)	19,194 (8)	4,099 (1)	99,98 (3)
4M	8M	9,935 (3)	25,420 (1)	4,094 (2)	97,50 (2)
5M	10M	9,926 (2)	31,728 (9)	4,095 (2)	96,00 (2)
7O	14O	9,939 (7)	44,14 (5)	4,097 (2)	90,00 (0)
ErSeF 3O	6O	9,902 (2)	18,700 (4)	4,095 (1)	90,00 (0)

finement de leurs positions atomiques et le calcul d'une série de Fourier des différences, permet de localiser les trois atomes de fluor. A ce stade, les faux pics disparaissent.

L'affinement final s'effectue en deux étapes. En effet l'existence d'une forte corrélation entre les paramètres atomiques et les facteurs d'agitation thermique nous a conduits à affiner, dans un premier temps, les positions atomiques et dans un deuxième temps, les facteurs d'agitation B . L'indice R final est égal à 0,085. Dans le Tableau 2 sont réunis les coordonnées réduites des atomes et leurs facteurs d'agitation thermique isotropes. Naturellement les coordonnées réduites des atomes de fluor sont connues avec une moins bonne précision que celles des atomes lourds.*

Tableau 2. *Coordonnées réduites et facteurs d'agitation thermique isotropes des atomes du polytype ErSeF 6O*

	x	y	z	B
Er(1)	0,4095 (5)	0,0832 (2)	0,25	0,48 (8)
Er(2)	0,4156 (5)	0,4128 (2)	0,25	0,45 (7)
Er(3)	0,2458 (4)	0,7602 (2)	0,25	0,54 (7)
Se(1)	0,164 (1)	0,1588 (5)	0,25	0,5 (0,1)
Se(2)	0,164 (1)	0,4873 (5)	0,25	0,7 (0,2)
Se(3)	0,504 (1)	0,8224 (5)	0,25	0,5 (0,2)
F(1)	0,512 (5)	0,513 (3)	0,25	2,7 (1,7)
F(2)	0,619 (6)	0,636 (3)	0,25	2,5 (1,5)
F(3)	0,297 (7)	0,299 (3)	0,25	1,8 (1,3)

La position des pics satellites pouvait faire envisager un autre pic de la fonction de Patterson comme pic d'inversion. Le même processus de calcul opéré à partir de ce pic conduisait à une solution que nous avons

* La liste des facteurs de structure a été déposée à la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30667: 8 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 3. *Distances interatomiques (en Å) et leurs multiplicités dans les polyèdres de coordination*

Les positions équivalentes à la position x, y, z , sont définies ci-dessous:

- i $1-x, 1-y, 1-z$
- ii $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$
- iii $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z$

Les translations $x-1, y-1, z-1$ sont affectées des indices prime, seconde, tierce.

	Er(1)	Valeur moyenne	Er(2)	Valeur moyenne	Er(3 ⁱⁱ)	Valeur moyenne
Se(1)	2,81 (1)	} 2,82 Å	2,79 (1)	} 2,82 Å	2 × 2,93	} 2,87 Å
Se(1 ⁱⁱⁱ)						
Se(2 ⁱⁱⁱ)	2,84 (1)					
Se(2 ⁱⁱⁱ)'	2 × 2,82 (1)					
Se(2)			2,85 (1)		2,84 (1)	
Se(3 ⁱ)	2 × 2,83 (1)				2,80 (1)	
Se(3 ⁱⁱ)'						
F(1 ⁱ)			2 × 2,56 (3)	} 2,36 Å	} 2,30 (5)	} 2,24 Å
F(1)			2,11 (5)			
F(2 ⁱ)			2 × 2,27 (2)			
F(3)			2,43 (5)			
			F(1)-F(1')	2,12 (2)		
			F(2)-F(3)	2,51 (3)		

rejetée. L'indice R se fixait alors à 0,12 et les distances Se-Se s'abaissaient jusqu'à 2 Å.

Description de la structure

La structure du polytype orthorhombique ErSeF est représentée (Fig. 2) par sa projection sur le plan (a, b).

Le fait remarquable est l'alignement parallèlement à l'axe a des atomes d'erbium de même cote, qui restent séparés par des vecteurs $a/2$.

L'atome Er(1) possède une coordination octaédrique. En effet, il n'est lié à aucun atome de fluor mais seulement à six atomes de sélénium, aux sommets d'un octaèdre peu déformé. Les distances Er(1)-Se (Tableau 3) sont très homogènes et varient de 2,81 (1) à 2,84 (1) Å, avec une valeur moyenne de 2,82 Å. Dans le texte,

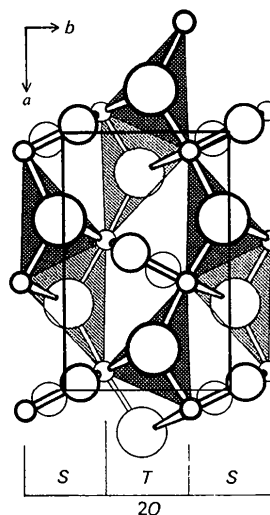


Fig. 1. Projection sur le plan xOy du polytype orthorhombique YSeF 2O.

les figures et les tableaux, la codification des atomes se déduisant du motif de base par symétrie correspond aux transformations indiquées en tête du Tableau 3. Cet octaèdre ErSe_6 (polyèdre de type I) possède une arête commune parallèle à xOy , à $z = \frac{3}{4}$, avec l'octaèdre de la maille immédiatement supérieure, et il se constitue ainsi une première chaîne infinie parallèle à c . Les octaèdres qui se déduisent de cette famille par les centres de symétrie $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, forment une deuxième chaîne, dont chaque octaèdre, décalé en hauteur de $c/2$, partage avec un élément de la première chaîne une

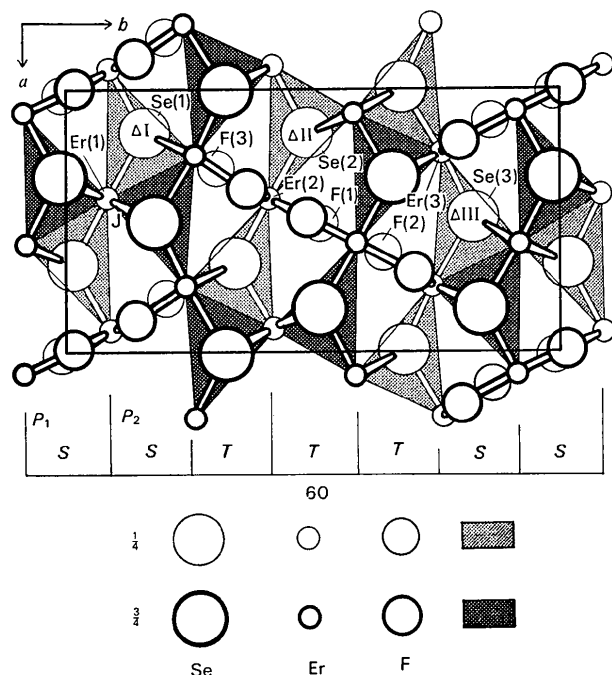


Fig. 2. Projection sur le plan xOy du polytype orthorhombique $\text{ErSeF } 6O$.

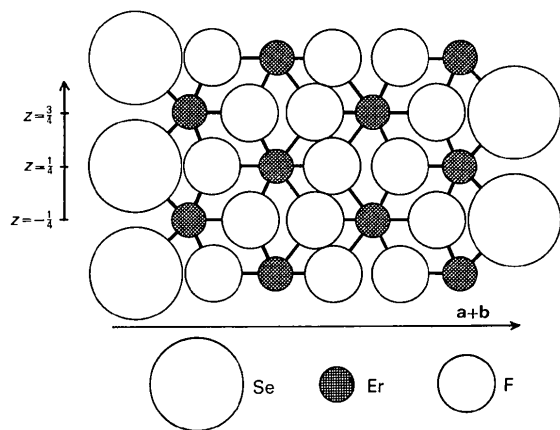


Fig. 3. Projection sur le plan $(1\bar{1}0)$ du ruban constitué par les atomes qui en sont très proches (moins de $0,2 \text{ \AA}$).

deuxième arête contiguë passant précisément par ce centre de symétrie.

Considérons maintenant l'atome $\text{Er}(2)$, de coordination huit et situé sensiblement dans le plan diagonal parallèle à $(1\bar{1}0)$. Il est entouré par six atomes de fluor et deux atomes de sélénium. Les six atomes de fluor sont situés aux sommets d'un hexagone déformé, lui-même presque contenu dans le plan $(1\bar{1}0)$ (cf. Fig. 2). Dans cet hexagone, les liaisons courtes $\text{Er}(2)\text{-F}$ [2,11 (5) et 2,27 (2) \AA] alternent avec les liaisons plus longues [2,43 (5) et 2,56(3) \AA]. Les distances $\text{Er}(2)\text{-F}$ ont ainsi parallèle à $(1\bar{1}0)$. Il est entouré par six atomes de fluor et deux atomes de sélénium. Les six atomes de fluor sont situés aux sommets d'un hexagone déformé, lui-même presque contenu dans le plan $(1\bar{1}0)$ (cf. Fig. 2). Dans cet hexagone, les liaisons courtes $\text{Er}(2)\text{-F}$ [2,11 (5) et 2,27 (2) \AA] alternent avec les liaisons plus longues [2,43 (5) et 2,56 (3) \AA]. Les distances $\text{Er}(2)\text{-F}$ ont ainsi pour valeur moyenne 2,36 \AA . De plus les deux atomes de sélénium auxquels est lié également l'atome $\text{Er}(2)$, sont situés sur une même perpendiculaire au plan des atomes de fluor et de part et d'autre de celui-ci. Les distances $\text{Er}(2)\text{-Se}$ sont sensiblement les mêmes que dans les polyèdres de type I. A cette coordination huit de l'erbium, nous ferons correspondre le polyèdre de coordination de type III. Ces polyèdres mettent en commun une arête F-F pour former des rubans parallèles à c .

Ces deux types d'environnement de la terre rare – malgré la parenté, voire l'isotypie qu'on observe toujours entre Er et Y – n'existent pas dans la structure du premier polytype orthorhombique YSeF à deux couches que nous avons décrit (Nguyen-Huy-Dung, 1973c).

L'atome $\text{Er}(3^{ii})$ est presque exactement situé dans le plan (110) , et sa coordination qui n'est que de sept (polyèdre de coordination de type II) est du même type que celle qu'on observe dans la structure du polytype $\text{YSeF } 2O$ (Nguyen-Huy-Dung, 1973c). Ainsi l'atome $\text{Er}(3^{ii})$ est lié à trois atomes de fluor et à quatre atomes de sélénium (Fig. 2). En effet perpendiculairement à deux liaisons Er-Se alignées, de longueurs normales (Tableau 3), se trouve un pentagone presque exactement plan, dont trois sommets consécutifs sont occupés par des atomes de fluor (à distance courte) et deux autres par des atomes de sélénium situés à des distances légèrement plus longues (2,93 \AA).

La Fig. 3 montre une section de faible épaisseur parallèle au plan $(1\bar{1}0)$, mettant en évidence des hexagones déformés de fluor autour des atomes d'erbium. A l'inverse, on peut remarquer que dans ces rubans plans les atomes de fluor ont une coordination égale à trois puisqu'ils sont au centre des triangles formés par des atomes d'erbium (Fig. 3).

Si nous considérons maintenant l'environnement des trois atomes de sélénium, nous constatons qu'ils sont au centre de tétraèdres $[\text{Er}_4\text{Se}]$, comme cela a déjà été observé dans des composés analogues (Nguyen-Huy-Dung, 1973a, b). Les écarts observés sur les distances

Er-Se(1) sont assez grands, comme le montre le Tableau 3, alors qu'ils sont faibles pour Er-Se(2) et Er-Se(3). Cet effet est sans doute imputable à la proximité des hexagones de fluor qui entourent le tétraèdre de Se(1). Remarquons que ces tétraèdres ou leurs homologues sont toujours groupés par paires $\Delta I^* \Delta III$; $\Delta I^* \Delta II$, les numéros indiqués correspondant à ceux des atomes de sélénium. Les deux tétraèdres de chaque paire, représentés en sombre et en grisé sur la Fig. 2, mettent en commun une arête. Les faces de chacun d'eux qui contiennent cette arête sont coplanaires et ce plan, dit 'plan commun' est parallèle à (110) ou ($1\bar{1}0$).

Examinons maintenant la couche de formule globale $(ErSeF)_n$, qui contient l'origine et qui est limitée par deux plans P_1 et P_2 sur la Fig. 2 parallèles à (010). Cette couche renferme les atomes de fluor F(1) et des tétraèdres ΔIII accolés par l'arête IJ située dans le 'plan commun' parallèle à (110). Ce dernier caractère nous amène à lui donner conventionnellement le nom de couche S . La seconde couche qui lui est adjacente est tout-à-fait semblable [tétraèdres ΔI et ΔIII , fluors F(2) et F(3)]. C'est aussi une couche S puisque le 'plan commun' à ces deux tétraèdres est parallèle à (110). Si nous désignons par couches T , parallèles à (010), les trois couches suivantes dont les tétraèdres s'accolent par des arêtes situées dans des plans parallèles à ($1\bar{1}0$), nous constatons que ces couches T sont constituées d'atomes répartis comme ceux des couches S et que c'est le plan de glissement a , d'équation $y=0,25$, qui fait correspondre à la deuxième couche S , la couche T immédiatement voisine.

De ce point de vue, qui, nous le verrons dans les autres polytypes, est généralisable, ce polytype se décrit par la séquence des couches $\dots SSSTTTSSS TTT\dots$. Remarquons que nous pouvons remplacer l'une par l'autre les dénominations S et T , sans introduire de contradiction: la caractéristique intrinsèque de ce polytype $6O$ est d'avoir trois couches consécutives de même type puis trois couches de type différent, d'épaisseur moyenne égale à $18,71\text{\AA}/6=3,12\text{\AA}$.

Comparaison avec la structure du polytype orthorhombique YSeF (anciennement $1O$)

La structure du polytype YSeF orthorhombique [anciennement appelé $1O$ (Nguyen-Huy-Dung, 1973)] peut être également décrite comme formée de couches S et T parallèles à (010) se déduisant l'une de l'autre à partir du plan de glissement a , du groupe spatial $Pnam$. On observe pour ce polytype la séquence alternée $\dots STST\dots$. Il apparaît donc comme un polytype orthorhombique à deux couches, ce qui nous fait changer sa notation et adopter la désignation $2O$ pour le décrire.

Pour la même raison, les polytypes désignés par $3O$, $7O$, $2M$, $3M$, $4M$, $5M$ et $6M$ par nous (Dagron, 1972; Nguyen-Huy-Dung, 1973c), portent désormais les désignations respectives $6O$, $14O$, $4M$, $6M$, $8M$, $10M$ et $12M$.

Références

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space*, p. 233. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104-109.
- DAGRON, C. (1971). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **273**, 352-355.
- DAGRON, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 817-820.
- DRITS, V. A. & KARAVAN, Y. V. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 632-639.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Vol. II, pp. 291-294. Birmingham: Kynoch Press.
- KOHN, J. A. & TOWNES, W. D. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 617-621.
- NGUYEN-HUY-DUNG (1973a). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **96**, 41-43.
- NGUYEN-HUY-DUNG (1973b). *Bull. Soc. fr. Minér. Crist.* **96**, 44-47.
- NGUYEN-HUY-DUNG (1973c). *Acta Cryst.* **B29**, 2095-2097.
- REYNHARDT, E. C. & BOEYENS, J. C. A. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 524-529.