

References

- BARCLAY, G. A. & HOSKINS, B. F. (1962). *J. Chem. Soc.* pp. 586–591.
- BUCKINGHAM, D. A., MARZILLI, P. A. & SARGESON, A. M. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 1032–1041.
- FREEMAN, H. C., MARZILLI, P. A. & MAXWELL, I. E. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 2408–2415.
- FREEMAN, H. C. & MAXWELL, I. E. (1969). *Inorg. Chem.* **8**, 1293–1298.
- FREEMAN, H. C. & MAXWELL, I. E. (1970). *Inorg. Chem.* **9**, 649–655.
- GEUE, R. I. & SNOW, M. R. (1971). *J. Chem. Soc. (A)*, pp. 2981–2987.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- ITO, M., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1408–1414.
- ITO, M., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1972a). *Acta Cryst.* **B28**, 457–462.
- ITO, M., MARUMO, F. & SAITO, Y. (1972b). *Acta Cryst.* **B28**, 463–469.
- IUPAC Information Bulletin* (1968). No. 33, pp. 68–77.
- KAAS, K. & SØRENSEN, A. M. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 113–120.
- PAYNE, N. C. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 1376–1381.
- PAYNE, N. C. (1973). *Inorg. Chem.* **12**, 1151–1156.
- SABURI, M., SAWAI, T. & YOSHIKAWA, S. (1972). *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 1086–1093.
- SARGESON, A. M. & SEARLE, G. H. (1967). *Inorg. Chem.* **6**, 2172–2180.

Acta Cryst. (1975). **B31**, 1252

Structure Cristalline du Monosélénure d'Indium InSe

PAR A. LIKFORMAN, D. CARRÉ, J. ETIENNE ET B. BACHET

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

(Reçu le 11 octobre 1974, accepté le 29 novembre 1974)

Indium monoselenide (InSe) is rhombohedral with space group *R3m*. The hexagonal unit cell contains six formula units with $a_h = 4.00 \text{ \AA}$, $c_h = 25.32 \text{ \AA}$. A reliability index (*R*) of 0.077 was obtained after a least-squares refinement of the atomic positions. This structure can be considered as being formed of double layers of selenium, parallel to the (001) plane, between which occur pairs of indium atoms.

Le monosélénure d'indium InSe a déjà fait l'objet de deux études. Schubert, Dörre & Grünzel (1954) proposent un réseau rhomboédrique avec $a_h = 4,02 \text{ \AA}$, $C_h = 25,00 \text{ \AA}$, mais n'indiquent pas le groupe spatial ni la structure. Semiletov (1958) décrit la structure cristalline par diffraction d'électrons à partir d'une couche mince, obtenue par vaporisation. Il conclut à une maille hexagonale: groupe spatial *P6₃/mmc* avec $a = 4,05 \text{ \AA}$, $c = 16,93 \text{ \AA}$, $Z = 4$. La distance In–In obtenue par Semiletov (3,16 Å) est nettement supérieure à celles qui sont généralement observées dans les structures des autres sélénures d'indium déjà décrits. Dans *In₆Se₇*, Hogg & Duffin (1971) obtiennent une distance égale à 2,76 Å et dans *In₄Se₃*, Likforman & Etienne (1972) trouvent des valeurs de 2,75 et 2,77 Å, confirmées par Hogg, Sutherland & Williams (1973). De même la distance In–Se égale à 2,51 Å nous paraît nettement trop courte.

Nous avons fait cette étude par diffraction des rayons X sur des monocristaux obtenus par chauffage des éléments à 800°C, en ampoule de silice scellée sous vide, pendant trois jours puis refroidissement jusqu'à la température ordinaire. Les paramètres de la maille hexagonale triple sont $a = 4,00 \pm 0,01$, $c = 25,32 \pm$

0,03 Å. Ceux de la maille rhomboédrique $a = 8,76 \text{ \AA}$, $\alpha = 26,40^\circ$.

La densité expérimentale est de 5,53; la masse volumique calculée avec six masses formulaires par maille hexagonale triple est de 5,51 g cm⁻³. La structure feuilletée des cristaux les rend très fragiles, au point d'être brisés du seul fait d'être mis en contact avec de la colle. Pour pallier cette difficulté nous avons choisi un gros cristal parallélépipédique dont les dimensions sont 60 × 160 × 400 μm. Les clichés de Weissenberg nous ont montré que ce parallélépipède contenait en fait deux cristaux maclés de tailles inégales, dont le plus petit n'était cependant pas négligeable devant le plus gros. Dans l'impossibilité d'obtenir un cristal unique en bon état, nous avons décidé de poursuivre notre étude sur cette macle. La Fig. 1 représente la coupe du réseau direct par le plan *xOy*. La rangée [130] est un axe de symétrie supplémentaire d'ordre 2 qui n'existe pas dans le cristal. Les rangées [100] et [001] déterminent le plan de macle. La rangée [130] étant exactement perpendiculaire à ce plan réticulaire, l'obliquité de la macle est nulle. Il s'agit donc d'une macle par mériédrie réticulaire.

Les réflexions des deux individus sont exactement

confondues pour les réflexions telles que $h=3n$. Nous ne tiendrons pas compte de ces réflexions ce qui ne présente pas d'inconvénient, comme nous le verrons plus loin.

Il nous restera 380 réflexions indépendantes pour poursuivre notre étude.

Les réflexions répondent à la condition $-h+k+l=3n$, ce qui conduit aux cinq groupes spatiaux suivants: $R3$, $R\bar{3}$, $R3m$, $R\bar{3}m$ et $R32$. L'affinement de la structure a été mené à bien dans le groupe $R3m$.

Nous sommes donc ici en accord avec le réseau décrit par Schubert *et al.* (1954) mais nous obtenons des résultats différents de ceux de Semiletov (1958). La structure des couches minces proposée par Semiletov est donc différente de celle des cristaux InSe. La maille que nous décrivons permet l'interprétation des diagrammes de Debye et Scherrer.

Les intensités des réflexions ont été mesurées sur un diffractomètre à trois cercles Nonius (radiation $K\alpha$ du molybdène).

Elles ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Le collage du cristal a fait choisir pour enregistrer les intensités une maille monoclinique telle que $a_m=6,71$, $b_m=8,44$, $c_m=4,00$ Å, $\gamma_m=105^\circ$ fonction de la maille hexagonale triple: $\mathbf{a}_m=\mathbf{a}_h+2\mathbf{b}_h$, $\mathbf{b}_m=\{\mathbf{c}_h-(\mathbf{a}_h+2\mathbf{b}_h)\}/3$, $\mathbf{c}_m=\mathbf{a}_h$, $\text{tg } \gamma_m=-|\mathbf{c}_h|/(|\mathbf{a}_h|\sqrt{3})$.

Le coefficient d'absorption linéaire μ pour Mo $K\alpha$ vaut 110 cm^{-1} . Le cristal a un μR compris entre 0,7 et 4,5. Une correction d'absorption a été faite avec un modèle parallélépipédique par le programme de Wehe, Busing & Levy (1962). Nous avons poursuivi l'étude structurale en utilisant la maille hexagonale triple citée ci-dessus.

Les réflexions de même indice l , situées dans le réseau réciproque sur des rangées parallèles à Oz^*

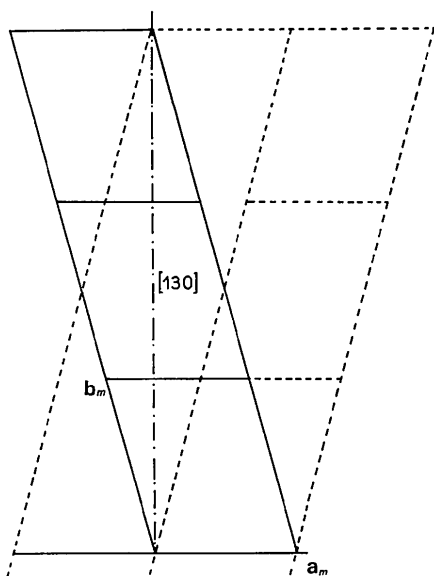


Fig. 1. Coupe du réseau direct par le plan (001).

présentent, compte tenu de la décroissance en $\sin \theta/\lambda$, des intensités semblables, quels que soient les indices h et k . On en déduit que la structure est une structure en couches perpendiculaires à \mathbf{c} , ce que confirme le calcul de la fonction de Patterson $P(u, v, w)$.

Les pics de la fonction de Patterson se trouvent tous alignés sur l'axe Ow de la maille hexagonale triple, et sur les axes ternaires passant par les autres noeuds du réseau. Les atomes sont donc localisés sur les axes ternaires dans les positions $3(a)$, c'est-à-dire en $00z$, ainsi trois rangées suffisent à donner tous les facteurs de structure normalisés indépendants. Pour cette raison avoir supprimé de l'affinement les réflexions telles que $h=3n$, à cause de la macule, n'introduit aucun défaut systématique susceptible de fausser les résultats.

Le calcul de la fonction de Patterson nous a permis de construire une hypothèse de structure que nous avons tenté d'affiner par la méthode des moindres carrés avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962). Cet affinement a mal convergé. Toutefois, la simplicité théorique de la structure, tous les atomes étant placés sur l'axe Oz , nous a incités à essayer les divers arrangements possibles et ce n'est que lorsque tous les atomes ont été placés dans des positions très proches des positions définitives que le facteur $R=\frac{\sum |F_o| - |F_c|}{\sum |F_o|}$ a diminué et a atteint finalement la valeur 0,077. L'attribution de facteurs d'agitation thermique anisotropes conduit à des valeurs ne présentant pas de différences significatives par rapport aux facteurs isotropes.*

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes sont groupées dans le Tableau 1.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 30803: 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 1. Coordonnées réduites des positions atomiques de InSe

Les valeurs entre parenthèses indiquent l'écart type sur la dernière décimale.

	x	y	z	B (Å ²)
In(1)	0	0	0	1,19 (5)
In(2)	0	0	0,1114 (2)	1,20 (5)
Se(1)	0	0	0,8281 (2)	0,91 (6)
Se(2)	0	0	0,6165 (2)	0,98 (6)

Tableau 2. Principales distances interatomiques en Å observées dans InSe et leur multiplicité

	Distance	Multiplicité
In(1)–In(2)	2,818 (6)	1
In(2)–Se(1)	2,627 (3)	3
In(1)–Se(2)	2,636 (3)	3
Se(1)–Se(2)	3,864 (7)	3

Les principales distances interatomiques sont données par le Tableau 2.

La Fig. 2 représente le plan diagonal (110), elle permet de voir la présence de doublets d'indium dans lesquels les atomes d'indium sont exactement superposés sur les axes ternaires, et des doubles couches de sélénium à disposition hexagonale. Dans les cavités laissées par les couches de sélénium, s'insèrent les doublets d'indium, la liaison In-In étant perpendiculaire au plan des couches.

Chaque paire d'indium est située sur l'axe d'un prisme droit à base triangulaire de sélénium. La distance In-Se est de 2,64 Å.

L'atome Se(2) se situe à l'intérieur d'un prisme droit à base triangulaire dont trois sommets sont occupés par des atomes d'indium, la distance sélénium-indium étant 2,63 Å, et les trois autres sommets par des atomes de sélénium, la distance sélénium-sélénium étant de 3,86 Å. Se(1) se situe à l'intérieur d'un antiprisme à base triangulaire; les distances entre atomes sont les mêmes que précédemment. In(1) et In(2) situés sur le même axe ternaire sont distants l'un de l'autre de 2,82 Å. Ils sont beaucoup plus éloignés des atomes d'indium portés par les axes ternaires voisins (4,00 Å). Ils forment donc des paires In-In, à l'intérieur desquelles ils sont réunis par covalence. Leur distance interatomique est en effet très proche du double du rayon covalent tétraédrique de l'indium (2,88 Å), et considérablement plus petite que celle observée dans le métal (3,24 Å). Des distances comparables ont été trouvées dans les autres séléniures d'indium [In_4Se_3 : 2,75 et 2,77 Å, Likforman & Etienne (1972); In_6Se_7 : 2,76 Å, Hogg & Duffin (1971)].

La distance In-Se 2,64 Å est peu supérieure à la somme des rayons covalents tétraédriques (2,58 Å). On doit donc admettre que les liaisons In-Se sont essentiellement covalentes.

Sur la base de cette description nous proposons la formule chimique In_2Se_2 pour ce composé. Notre étude est à rapprocher de celles réalisées sur le composé GaSe auquel quatre formes cristallines ont été attribuées. Une structure rhomboédrique a été décrite par Schubert *et al.* (1955) à partir d'intensités évaluées sur un diagramme de cristal dans une échelle de mesure allant de 0 à 7. Cette forme est isotype de InSe que nous décrivons.

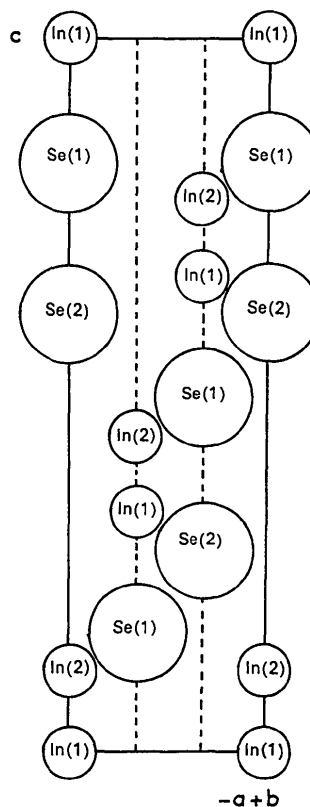


Fig. 2. Plan diagonal (110).

Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- HOGG, J. H. C. & DUFFIN, W. J. (1971). *Acta Cryst.* B27, 1630-1634.
- HOGG, J. H. C., SUTHERLAND, H. H. & WILLIAMS, D. J. (1973). *Acta Cryst.* B29, 1590-1593.
- LIKFORMAN, A. & ETIENNE, J. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris*, 275, 1097-1100.
- SCHUBERT, K., DÖRRE, E. & GÜNZEL, E. (1954). *Naturwissenschaften*, 41, 448.
- SCHUBERT, K., DÖRRE, E. & KLUGE, M. (1955). *Z. Metallk.* 46, 216-224.
- SEMILETOV, S. A. (1958). *Kristallografiya*, 3, 2988-2993.
- WEHE, D. J., BUSING, W. R. & LEVY, H. A. (1962). *ORABS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-229.