

Références

- AHMED, F. R., HALL, S. R., PIPPY, M. E. & HUBER, C. P. (1966). NRC Crystallographic programs for the IBM/360 System. *World List of Crystallographic Computer Programs*, 2^e éd., Appendice, p. 52. Utrecht: Oosthoek.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- FAVRE, H. & RICHER, J. C. (1959). *Canad. J. Chem.* **37**, 417–426.
- GABE, E. J. & BARNES, W. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 796–801.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- HENDRICKSON, J. B. (1961). *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4537–4547.
- LEVISALLES, J. (1960). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 551–562.
- MACDONALD, A. C. & TROTTER, J. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 243–249.
- PÉREZ, S. & BRISSE, F. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 470–474.
- SANDRIS, C. & OURISSON, G. (1958). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 1524–1526.
- SHEN, M., RUBLE, J. R. & HITE, G. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2706–2709.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1977). **B33**, 1510–1512

Structure Cristalline de ErAgSe₂

PAR MAUD JULIEN-POUZOL ET PIERRE LARUELLE

Laboratoire de Chimie Minérale et Structurale associé au CNRS n° 200 (Laboratoire de Physique),
Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris–Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire,
75270 Paris Cédex 06, France

(Reçu le 18 avril 1976; accepté le 28 octobre 1976)

ErAgSe₂ is orthorhombic, space group $P2_12_12_1$ with cell constants $a = 6.88$, $b = 13.79$, $c = 4.18$ Å and $Z = 4$. The crystal structure has been determined from integrated Weissenberg data by Patterson and Fourier syntheses and refined by a least-squares method. The final R value is 0.074 for 287 reflexions. The Er atoms have a sixfold coordination, and the Ag a fourfold coordination.

Introduction

Lors de l'étude des systèmes $L_2\text{Se}_3\text{--Ag}_2\text{Se}$ ($L =$ lanthanides, Y, Sc), cinq séries de phases intermédiaires ont été mises en évidence (Julien-Pouzol & Guittard, 1968, 1969; Julien-Pouzol, 1971):

– la première correspond à des solutions solides de type Th_3P_4 de formule $L_{(32-x)/3}\text{Ag}_x\text{□}_{(16-2x)/3}\text{Se}_{16}$, x étant compris entre 0 et 1,14. Ces solutions solides existent du lanthane au gadolinium inclus et s'appuient sur les composés $L_2\text{Se}_3$ de même type cristallin.

– la deuxième, à des solutions solides de type NaCl de formule $L_{(8-x)/3}\text{Ag}_x\text{□}_{(4-2x)/3}\text{Se}_4$, x étant compris entre 1,1 et 2. Ces solutions solides s'appuient sur les composés $L\text{AgSe}_2$, et ne s'obtiennent qu'à une température supérieure à 800°C.

– la troisième, à des solutions solides de type $\text{Yb}_5\text{Ag}_2\text{Se}_8$, quadratique, surstructure d'un réseau type NaCl déformé.

– la quatrième correspond à des composés définis de formule $L\text{AgSe}_2$ qui existent du gadolinium à l'holmium inclus. Ils sont quadratiques de type YbAgS_2 . La

structure de ce composé a été décrite par Ballestracci (1967).

– la cinquième, à des composés définis de formule $L\text{AgSe}_2$ obtenus du dysprosium au lutétium et pour l'yttrium et le scandium. Ils sont orthorhombiques.

Notons que pour une même formule $L\text{AgSe}_2$ et pour certaines terres rares, il existe plusieurs variétés cristallines stables dans des zones de températures bien définies. C'est ainsi que HoAgSe_2 se présente sous trois formes

HoAgSe_2 orthorhombique $\xrightarrow{632^\circ\text{C}}$ HoAgSe_2 quadratique $\xrightarrow{778^\circ\text{C}}$ HoAgSe_2 cubique

et ErAgSe_2 sous deux formes

ErAgSe_2 orthorhombique $\xrightarrow{800^\circ\text{C}}$ ErAgSe_2 cubique.

Les phases orthorhombiques ne sont stables qu'à basse température. Nous décrivons ici la structure de ces composés $L\text{AgSe}_2$ orthorhombiques.

Détermination de la maille

Un monocristal de ErAgSe_2 , préparé par union directe des éléments à haute température (1200 °C), suivi d'un recuit prolongé à 700 °C (trois mois), est étudié par les méthodes de Weissenberg et de précession. La maille est orthorhombique avec les paramètres: $a = 6,88$; $b = 13,79$; $c = 4,175$ Å. Ces paramètres résultent de l'affinement par la méthode des moindres carrés de 12 raies du diagramme de poudre. Les extinctions systématiques conduisent au seul groupe d'espace $P2_12_12_1$. La masse volumique mesurée est $7,32 \text{ g cm}^{-3}$. Il y a donc quatre masses formulaires par maille (masse volumique calculée $7,30 \text{ g cm}^{-3}$).

Données expérimentales

Le cristal utilisé est rouge brique, transparent; il a une forme qui ne peut pas être facilement approchée par un polyèdre convexe. Ses dimensions extrêmes sont $23 \times 46 \times 106 \mu\text{m}$.

Il est placé dans la chambre de Weissenberg de telle façon que la direction du paramètre c soit parallèle à l'axe de rotation de la chambre. Six strates ($hk0$ à $hk5$) sont enregistrées sur films superposés en équinclinaison avec le dispositif d'intégration de Wiebenga (rayonnement $K\alpha$ du molybdène). Les intensités de 415 réflexions mesurées au densitomètre sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, puis mises en échelle absolue par la méthode de Wilson.

Détermination de la structure

La structure a été résolue par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson donne les coordonnées x, y, z de l'atome d'erbium. La densité électronique calculée avec les phases de l'erbium détermine la position de l'argent et d'un atome de sélénium. Une série de Fourier des différences fait apparaître le dernier atome de sélénium.

Après trois cycles d'affinement effectués sur ordinateur Univac 1108 avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962), le facteur R est de 0,098. Si sur les 415 réflexions, on élimine les 128 facteurs de structure dont la densité optique observée sur les films ne diffère pas de plus de 0,10 du fond continu voisin (ces

réflexions trop faibles sont mesurées avec une moins grande précision que les autres), R descend alors à 0,074, après trois cycles d'affinement.*

Description de la structure

Les coordonnées des quatre atomes ainsi déterminées sont données dans le Tableau 1 qui indique également les facteurs d'agitation thermique anisotrope. Dans le Tableau 2 se trouvent les distances interatomiques et les valeurs des angles. L'atome d'erbium présente la coordinence 6 qui est, dans les séléniures, caractéristique des terres rares de la fin de la série. Il se trouve au centre d'un octaèdre pratiquement régulier formé par les six atomes de sélénium qui l'entourent. Les distances Er—Se sont relativement homogènes et ont une valeur moyenne de $2,85$ Å, en accord avec la valeur habituellement trouvée: $2,83$ Å.

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32271: 6 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 2. Distances interatomiques (Å) et angles interatomiques (°) avec leurs écarts types entre parenthèses compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille en Å

Er—Se(1)	2,840 (6)	Se(1)—Er—Se(2)	86,2 (2)
Er—Se(2)	2,847 (6)	Se(1)—Er—Se(1)	88,9 (2)
Er—Se(1)	2,854 (6)	Se(1)—Er—Se(1)	93,9 (2)
Er—Se(1)	2,856 (6)	Se(1)—Er—Se(2)	177,973 (8)
Er—Se(2)	2,863 (6)	Se(1)—Er—Se(2)	91,8 (2)
Er—Se(2)	2,864 (7)	Se(1)—Er—Se(1)	93,8 (2)
		Se(1)—Er—Se(2)	88,2 (2)
Ag—Se(2)	2,705 (6)	Se(1)—Er—Se(2)	93,1 (2)
Ag—Se(1)	2,715 (5)	Se(1)—Er—Se(2)	174,589 (7)
Ag—Se(2)	2,745 (6)	Se(1)—Er—Se(2)	177,971 (8)
Ag—Se(1)	2,791 (6)	Se(1)—Er—Se(2)	85,8 (2)
		Se(1)—Er—Se(2)	91,5 (2)
Se(1)—Se(2)	3,894 (9)	Se(2)—Er—Se(2)	94,0 (2)
Se(2)—Se(2)	3,913 (9)	Se(2)—Er—Se(2)	86,5 (2)
Se(1)—Se(2)	3,96 (1)	Se(2)—Er—Se(2)	86,2 (2)
Se(1)—Se(1)	2,988 (9)		
Se(1)—Se(2)	3,894 (9)	Se(1)—Ag—Se(1)	98,1 (2)
Se(1)—Se(2)	4,10 (1)	Se(1)—Ag—Se(2)	98,2 (2)
Se(2)—Se(2)	4,11 (1)	Se(1)—Ag—Se(2)	131,0 (2)
Se(1)—Se(1)	4,17 (1)	Se(1)—Ag—Se(2)	135,3 (2)
Se(1)—Se(2)	4,969 (11)	Se(1)—Ag—Se(2)	96,8 (2)
Se(1)—Se(2)	5,083 (13)	Se(2)—Ag—Se(2)	103,1 (2)

Tableau 1. Coordonnées réduites des atomes et facteurs d'agitation thermique anisotrope avec leurs écarts types entre parenthèses

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ag	0,296 (2)	0,3794 (7)	0,002 (3)	0,008 (2)	0,002 (4)	0,095 (7)	0,0012 (9)	0,010 (4)	0,003 (2)
Er	0,2903 (6)	0,1294 (3)	0,2303 (7)	0,0027 (6)	0,0009 (1)	0,0079 (9)	0,0002 (3)	0,0013 (8)	0,0010 (4)
Se(1)	0,085 (1)	0,2270 (6)	0,730 (3)	0,002 (2)	0,0016 (4)	0,025 (4)	0,0011 (6)	0,006 (3)	0,002 (2)
Se(2)	0,4846 (9)	0,0267 (5)	0,728 (3)	0,004 (2)	0,0011 (3)	0,006 (3)	-0,0010 (5)	-0,003 (2)	-0,0009 (9)

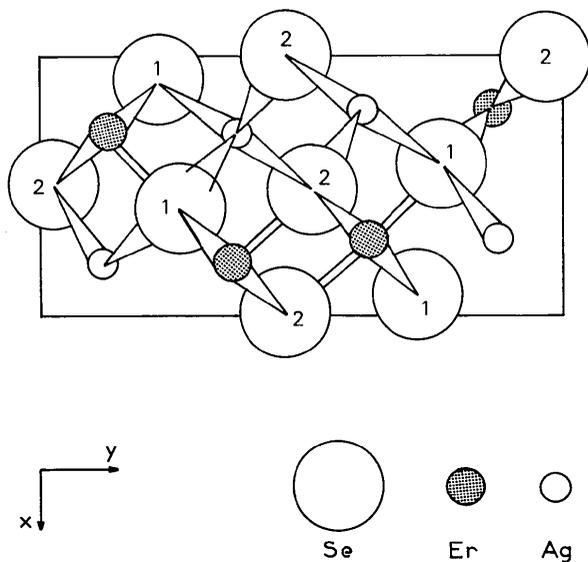


Fig. 1. Projection de la structure parallèlement à la direction c .

L'atome d'argent a la coordinence 4. Il se trouve au centre d'un tétraèdre (Fig. 1) formé de quatre atomes de sélénium aplati le long de l'axe Oz . Les distances $\text{Ag}-\text{Se}$ sont très homogènes et ont une valeur moyenne de 2,74 Å. Les arêtes $\text{Se}-\text{Se}$ du tétraèdre, sensiblement parallèles au plan xOy , sont nettement plus longues (environ 5,0 Å) que les autres arêtes (environ 3,95 Å) (Tableau 2). Il en résulte que ce tétraèdre est largement ouvert parallèlement à la direction Oz : les angles $\text{Se}(1)-\text{Ag}-\text{Se}(2)$ sont voisins de 133° .

L'atome $\text{Se}(1)$ a la coordinence 5; il est entouré par trois atomes d'erbium et deux d'argent. Le sélénium et

les trois atomes d'erbium sont dans un même plan [très voisin de $(1\bar{2}0)$], qui est sensiblement perpendiculaire au plan formé par le même sélénium et les deux atomes d'argent [voisin de (120)].

L'atome $\text{Se}(2)$ est également lié à deux atomes d'argent et trois atomes d'erbium, mais selon une géométrie différente.

Trois distances $\text{Se}-\text{Se}$ sont indépendantes du point de vue de la symétrie: leur valeur moyenne, 3,92 Å, est en accord avec les valeurs habituellement admises pour des ions.

La caractéristique principale est que les atomes d'argent se trouvent dans des doubles canaux parallèles à l'axe Oz à l'intérieur desquels ils pourraient avoir une certaine mobilité.

Des mesures électriques ont été effectuées sur des pastilles frittées. La température variant de 25 à 400°C . La fréquence est comprise entre 5 Hz et 500 kHz. Ces mesures montrent que AgErSe_2 est un conducteur à la fois de type ionique et de type électronique. La conductivité est de $6,5 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 25°C et de $1,5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ à 400°C .

Références

- BALLESTRACCI, R. (1967). Thèse de Doctorat ès-Sciences, Grenoble.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.
- JULIEN-POUZOL, M. (1971). Thèse de Doctorat ès-Sciences, Paris.
- JULIEN-POUZOL, M. & GUITTARD, M. (1968). *Bull. Soc. Chim. Fr. (A)*, pp. 2293-2295.
- JULIEN-POUZOL, M. & GUITTARD, M. (1969). *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **269**, 316-319.