

Structure Cristalline du Sélénure d'Indium In_2Se_3

PAR A. LIKFORMAN ET D. CARRÉ

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

ET R. HILLEL

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale, Code 903-05, associé au CNRS n° 116, Service du Professeur Cueilleron, 43 boulevard du 11 Novembre 1918, 69621 Villeurbanne, France

(Reçu le 23 mai 1977, accepté le 27 juin 1977)

The crystal structure of the low-temperature form of In_2Se_3 has been determined by X-ray diffraction methods. The space group is $P6_1$ with $a = 7.11$, $c = 19.34$ Å, $Z = 6$, $R = 0.066$. It can be considered as a distorted wurtzite-like structure in which the In atoms are either tetrahedrally or pentagonally coordinated. A comparison with other M_2X_3 compounds is given.

Introduction

La description du polymorphisme de In_2Se_3 reste confuse malgré de nombreux travaux. Pour Hahn & Frank (1957), il existe deux variétés, la température de transformation se situant entre 600 et 700°C. Seule la maille de la variété de haute température est décrite. Elle est hexagonale avec les paramètres $a_1 = 3,99$ kX; $c_1 = 19,0$ kX; $Z = 2$.

Pour Miyazawa & Sugaïke (1957), puis Brice, Newman & Wright (1958), une seconde transition aurait lieu à 196°C. Semiletov (1961*a,b*) donne successivement les structures des deux variétés situées de part et d'autre de cette transition. Dans les deux cas, les mailles paraissent en relation directe avec celle décrite par Hahn & Frank (1957). La forme stable à basse température est hexagonale avec: $a = 16,0$ Å, soit $a \simeq 4a_1$; $c = 19,24$ Å, soit $c \simeq c_1$; $Z = 32$.

La forme haute température a également un réseau hexagonal avec: $a = 7,11$ Å, soit $a \simeq a_1\sqrt{3}$; $c = 19,3$ Å, soit $c \simeq c_1$; $Z = 6$. Cette variété est isolante.

L'ensemble de ces caractères permettent d'identifier cette dernière variété avec celle dont nous proposons la structure dans le présent travail ainsi sans doute qu'avec la variété de basse température de Hahn & Frank (1957).

Puis Slavnova & Eliseev (1963) et Guliev & Medvedeva (1965) proposent des diagrammes de phases assez semblables l'un à l'autre où sont observées quatre variétés de In_2Se_3 - α : stable au dessous de 200°C, identique à la variété de basse température de Semiletov (1961*a*), β : stable entre 200 et 650°C, identique à la variété de haute température de Semiletov (1961*b*), γ : stable de 650 à 750°C, cubique avec $a = 10,09$ Å, δ : stable de 750°C à la fusion, de structure inconnue, peut-être monoclinique.

La variété décrite par Hahn & Frank (1957) et

confirmée à plusieurs reprises n'est pas retrouvée par les auteurs russes (Miyazawa & Sugaïke, 1957; Brice, Newman & Wright, 1958).

Les structures des formes α et β ont été établies par Semiletov (1961*a,b*) par diffraction d'électrons sur film mince. La forme β est résolue à partir de 250 réflexions évaluées visuellement. Le groupe spatial est $P6_5$. Le facteur R final n'est pas indiqué. Tous les atomes occupent les interstices tétraédriques laissés par l'empilement hexagonal compact des atomes de sélénium.

Précisons dès maintenant que la résolution que nous avons faite, sur monocristal, de ce même composé, conduit à une description différente.

De la même façon Semiletov (1961*a*) a résolu la structure de la forme α . D'après son travail, le groupe spatial est $P6_3$ et la quasi totalité des atomes d'indium occupe des interstices tétraédriques, mais $\frac{1}{16}$ d'entre eux occupe des interstices octaédriques.

Par ailleurs Osamura, Murakami & Tomice (1966) ont obtenu deux variétés rhomboédriques, qui n'ont pas été signalées dans les travaux précédents, bien qu'ils les assimilent aux variétés α et β décrites ci-dessus. Cependant van Landuyt, van Tendeloo & Amelinckx (1974) en étudiant par microscopie électronique la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ déterminent l'existence d'une transition supplémentaire à -125°C. Les modifications intéressent l'organisation des atomes dans le plan (001), l'empilement des atomes le long de l'axe c restant inchangé.

D'après Osamura, Murakami & Tomice (1966), la forme α est rhomboédrique $R3m$ avec $a = 4,05$ (soit $\simeq a_1$) et $c = 28,77$ Å. La forme β est rhomboédrique $R\bar{3}m$ avec $a = 4,05$ (soit $\simeq a_1$) et $c = 29,41$ Å.

Les structures proposées sont résolues avec un résidu R relativement élevé (0,18). Elles font intervenir un empilement de couches hexagonales de sélénium avec dans l'une et l'autre des doubles couches contiguës de

sélénium. Les atomes d'indium de la forme basse température sont tous en position tétraédrique ($\text{In}-\text{Se} = 2,69 \text{ \AA}$), tandis que ceux de la forme de haute température sont tous en positions octaédriques ($\text{In}-\text{Se} = 2,87 \text{ \AA}$).

Il apparaît donc que les descriptions structurales de In_2Se_3 faites jusqu'ici sont diverses et contradictoires. Dans une note parue en 1972 (Likforman, Messain, Guittard & Flahaut, 1972) nous n'avons identifié que trois variétés: (1) La variété ' β ' de Semiletov (1961*b*), hexagonale avec $a = 7,12$; $c = 19,38 \text{ \AA}$; $Z = 6$, susceptible de cristalliser dans l'un des groupes $P6_1$, $P6_5$, $P6_122$, $P6_522$. C'est celle dont nous décrivons la structure ici. (2) La variété de haute température de Hahn & Frank (1957), qui se transforme réversiblement à partir de la précédente, vers 550°C ; elle est hexagonale avec $a = 4,025$; $c = 19,12 \text{ \AA}$; $Z = 2$. (3) Une forme non signalée jusqu'ici, trigonale de type P avec $a = 4,00$; $c = 9,56 \text{ \AA}$; $Z = 1$. Cette forme paraît être sous-stoéchiométrique en sélénium.

La forme α de basse température de Semiletov (1961*a*) n'a pas été retrouvée. La transition observée à 200°C et attribuée à sa présence correspond en réalité à la décomposition d'un composé de formule différente In_5Se_7 .

Données cristallographiques

Les monocristaux que nous avons utilisés ont été obtenus par transport chimique en ampoule scellée au moyen d'iode. L'ampoule a 10 cm de long et 1,3 cm de diamètre interne. La concentration en iode est de 1 mg cm^{-3} . L'ampoule est placée dans un four à double enroulement chauffant de façon à ce que l'extrémité contenant 0,5 g de In_2Se_3 soit portée à 430°C , tandis que l'autre extrémité est maintenue à 530°C . Dans ces conditions il suffit de deux jours pour que des monocristaux de In_2Se_3 se déposent dans la zone chaude près de la charge, dans une région où la température est voisine de 480°C . Les réactions intervenant lors de la formation des monocristaux ont été étudiées dans un précédent travail (Grinberg, Boriakova, Chevelkol, Hillel & Brouix, 1976).

Les cristaux ont une forme régulière de pyramide à base hexagonale. Le cristal que nous avons mesuré avait pour hauteur et diamètre de base $140 \mu\text{m}$.

Des clichés de Weissenberg et de précession montrent que le réseau est hexagonal. Les réflexions 00/ répondent à la condition $l = 6n$, ce qui conduit aux quatre groupes: $P6_1$, $P6_5$, $P6_122$, $P6_522$.

L'affinement de la structure a été mené à bien dans le groupe $P6_1$. Les paramètres de la maille sont $a = 7,11 \pm 0,02$; $c = 19,34 \pm 0,03 \text{ \AA}$. La densité expérimentale est de $5,41 \text{ g cm}^{-3}$, la masse volumique calculée pour $Z = 6$ est de $5,49 \text{ g cm}^{-3}$. Cette maille permet l'interprétation des diagrammes de Debye et Scherrer.

Données expérimentales

Les intensités de 620 réflexions indépendantes ont été collectées jusqu'à l'angle $2\theta = 65^\circ$ à l'aide d'un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex en utilisant le rayonnement $\text{Mo } K\alpha$ (monochromateur de graphite) et un balayage sur $\omega-2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'ondes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation.

Le coefficient d'absorption linéaire μ pour $\text{Mo } K\alpha$ est de 286 cm^{-1} . Une correction d'absorption a été faite en tenant compte de la forme géométrique exacte du cristal, en utilisant le programme de de Meulenaer & Tompa (1965).

Les pics de la fonction de Patterson, bien différenciés et régulièrement répartis, ont permis de construire une hypothèse de structure avec tous les atomes: l'unité asymétrique contient deux atomes d'indium et trois atomes de sélénium que l'on place dans les positions générales du groupe $P6_1$. L'affinement de cette hypothèse par la méthode des moindres carrés avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962) a bien convergé et le facteur $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$ a atteint la valeur de 0,082. L'attribution de facteurs

Tableau 1. *Coordonnées réduites des positions atomiques ($\times 10^4$) de In_2Se_3*

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

| | x | y | z | $B(\text{\AA}^2)$ |
|-------|----------|----------|----------|-------------------|
| In(1) | 6858 (6) | -111 (7) | 1384,5 | 1,76 (2) |
| In(2) | 3416 (6) | 3260 (7) | 1663 (3) | 1,56 (2) |
| Se(1) | 3026 (9) | -437 (8) | 1348 (4) | 1,30 (2) |
| Se(2) | 250 (9) | 3646 (9) | 1235 (3) | 1,46 (2) |
| Se(3) | 7258 (8) | 6530 (9) | 1582 (4) | 1,33 (2) |

Tableau 2. *Principales distances interatomiques en \AA observées dans In_2Se_3 , et leur multiplicité*

| | Distance | Multiplicité |
|-------------|-----------|--------------|
| In(1)-Se(1) | 2,619 (6) | 1 |
| In(1)-Se(2) | 2,572 (7) | 1 |
| In(1)-Se(3) | 2,521 (6) | 1 |
| In(1)-Se(2) | 2,940 (6) | 1 |
| In(1)-Se(3) | 2,885 (6) | 1 |
| In(2)-Se(1) | 2,580 (6) | 1 |
| In(2)-Se(2) | 2,544 (6) | 1 |
| In(2)-Se(3) | 2,561 (6) | 1 |
| In(2)-Se(1) | 2,619 (6) | 1 |
| Se(1)-Se(2) | 3,650 (7) | 1 |
| Se(1)-Se(3) | 3,577 (6) | 1 |
| Se(2)-Se(3) | 3,680 (7) | 1 |

d'agitation thermique anisotropes conduit à une valeur de $R = 0,066$.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 1.* Les principales distances interatomiques sont données dans le Tableau 2.

Description de la structure

L'examen des positions montre que les coordonnées x et y ont des valeurs très voisines de $0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$ ce qui

* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32856: 13 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.

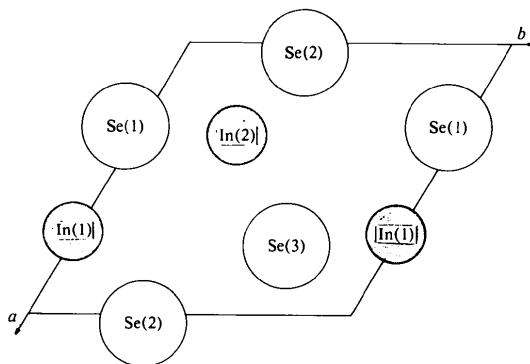


Fig. 1. Projection sur le plan xOy des atomes situés entre les cotes $z = 0,123$ et $z = 0,166$.

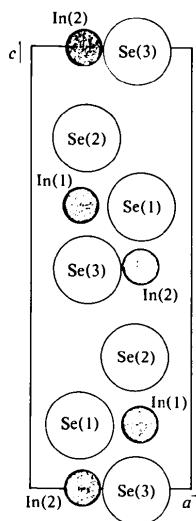


Fig. 2. Projection sur le plan xOz des atomes au voisinage immédiat de ce plan.

confirme qu'il s'agit d'une distorsion hexagonale d'un réseau rhomboédrique comme nous l'avions observé lors d'un précédent travail (Likforman, Messain, Guittard & Flahaut, 1972).

La Fig. 1 représente une projection sur le plan xOy des atomes situés entre les cotes $z = 0,123$ et $z = 0,166$. La Fig. 2 représente une projection sur le plan xOz de l'ensemble des atomes situés au voisinage immédiat de ce plan. Ces deux figures permettent la reconstitution simple de l'ensemble de la structure puisque l'empilement des atomes parallèlement à c se fait toujours strictement de la même manière.

L'atome d'indium In(1) est lié à cinq atomes de sélénium. Trois de ces atomes sont approximativement dans le même plan que lui; les distances In-Se sont courtes (2,62; 2,57; 2,52 Å) et voisines de la somme des rayons covalents tétraédriques des éléments. Les deux autres atomes de sélénium sont situés de part et d'autre du plan précédent, l'un au dessus [distance In(1)-Se(2) 2,94 Å], l'autre au dessous [distance In(1)-Se(3) 2,88 Å]. L'ensemble forme une bipyramide à base triangulaire à l'intérieur de laquelle se situe l'atome d'indium.

L'atome d'indium In(2) est à l'intérieur d'un tétraèdre dont une base, approximativement parallèle au plan xOy , est définie par les atomes de sélénium Se(1), Se(2) et Se(3) situés à des distances de 2,58; 2,54 et 2,56 Å. Le quatrième sommet du tétraèdre est formé par l'atome Se(1), situé au dessus de l'atome d'indium, le long de Oz , à 2,62 Å. Les atomes de sélénium sont tous à l'intérieur de tétraèdres d'atomes d'indium, dont un sommet est lacunaire; ils sont donc tricoordinés. Tandis que pour Se(1), les trois liaisons ont des longueurs équivalentes (2,58; 2,62; 2,62 Å), pour Se(2) et Se(3), la liaison parallèle à Oz est nettement plus longue que les deux autres. Le réseau est formé d'un enchaînement tridimensionnel de tétraèdres et de bipyramides trigonales possédant des arêtes communes.

On peut considérer que cette structure dérive directement de celle de la wurtzite, par un mécanisme reproduit Fig. 3. Dans cette figure sont schématisées trois rangées contiguës d'atomes, qui ne sont évidemment pas dans un même plan, et sont vues ici en projection perpendiculaire à c . A gauche est représenté l'arrangement de la wurtzite; au centre celui de la maille hexagonale type Al_2S_3 (Schneider & Gattow, 1954) dans laquelle des lacunes apparaissent de façon ordonnée sur les sites métalliques sans que les positions des atomes ne soient modifiées; à droite est schématisé l'arrangement de In_2Se_3 . Dans ce cas l'apparition de la lacune sur un site métallique de la wurtzite provoque le déplacement de l'atome de non métal Se(3) qui se trouve immédiatement au dessous de lui, et qui se rapproche alors suffisamment de l'atome métallique In(1) pour établir une liaison avec lui. Cette disposition se reproduit sur chaque file verticale d'atomes, avec un décalage $c/6$ d'une file à l'autre. Ainsi se trouve expliquée la substitution d'une bipyramide trigonale au

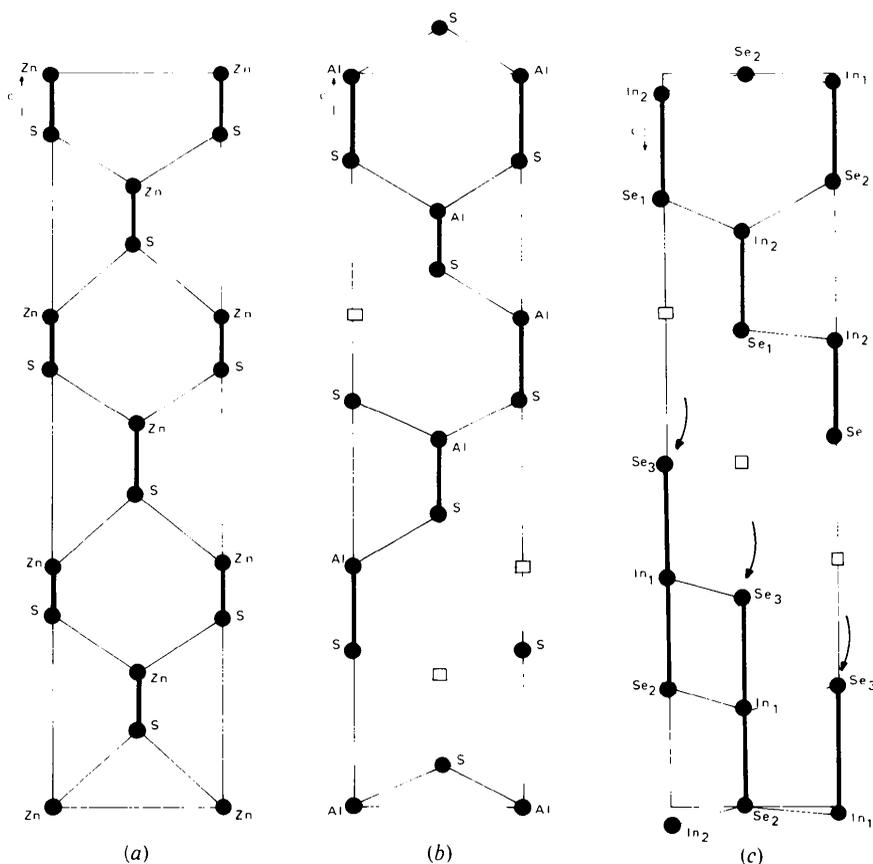


Fig. 3. Schémas des structures (a) de ZnS wurtzite, (b) d' Al_2S_3 , (c) d' In_2Se_3 .

tétraèdre classique de la wurtzite pour la moitié des atomes métalliques.

Comparons maintenant les déformations observées dans les composés M_2X_3 formés par les éléments Al, Ga, In et pour lesquels on note que la présence des lacunes entraîne des distorsions de plus en plus marquées du réseau de la wurtzite. Dans Al_2S_3 et Al_2Se_3 la mise en ordre des lacunes conduit à une maille analogue à celle-ci mais dans laquelle les positions des atomes restent presque exactement celles de la wurtzite. Tous les atomes métalliques ont des environnements tétraédriques. Dans Ga_2S_3 , le déplacement des atomes est faible et conserve l'environnement tétraédrique des atomes, mais il crée une déformation monoclinique du réseau de la wurtzite (Collin, Flahaut, Guittard & Loireau-Lozac'h, 1976); cependant, là encore, il faut faire intervenir six couches d'atomes le long du pseudo axe sénéaire pour définir la période du réseau. Dans In_2Se_3 enfin, la distorsion devient très importante et la moitié des atomes d'indium prend une coordinence égale à 5, tandis que l'autre moitié conserve la coordinence idéale de 4.

Références

- BRICE, J. C., NEWMAN, P. C. & WRIGHT, H. C. (1958). *Br. J. Appl. Phys.* **9**, 110-111.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COLLIN, G., FLAHAUT, J., GUITTARD, M. & LOIREAU-LOZAC'H, A. M. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 282-292.
- GRINBERG, JA. KH., BORIAKOVA, V. A., CHEVELKOL, V. F., HILLEL, R. & BROUX, J. (1976). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 383-387.
- GULIEV, T. N. & MEDVEDEVA, Z. S. (1965). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **1**, 848-852.
- HAHN, H. & FRANK, G. (1957). *Naturwissenschaften*, **44**, 533.
- LANDUYT, J. VAN, VAN TENDELOO, G. & AMELINCKX, S. (1974). *Phys. Status Solidi A*, **26**, K 103-K 104.
- LIKFORMAN, A., MESSAIN, D., GUITTARD, M. & FLAHAUT, J. (1972). *C.R. Acad. Sci.* **274**, 378-381.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.
- MIYAZAWA, A. & SUGAIKE, J. (1957). *J. Phys. Soc. Jpn.* **12**, 312.

- OSAMURA, K., MURAKAMI, Y. & TOMICE, Y. (1966). *J. Phys. Soc. Jpn.*, **21**, 1848.
- SCHNEIDER, A. & GATTOW, G. (1954). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **277**, 49–53.
- SEMILETOV, S. A. (1961a). *Sov. Phys. Crystallogr.* **5**, 673–678.
- SEMILETOV, S. A. (1961b). *Sov. Phys. Crystallogr.* **6**, 158–160.
- SLAVNOVA, G. K. & ELISEEV, A. A. (1963). *Russ. J. Inorg. Chem.* **8**, 861–864.

Acta Cryst. (1978). **B34**, 5–8

Structure Cristalline de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

PAR H. LELIGNY ET J. C. MONIER

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, associé au CNRS n° 251, Laboratoire de Cristallographie–Minéralogie, UER des Sciences, Université, 14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 2 juin 1977, accepté le 27 juin 1977)

$\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in the orthorhombic system (space group *Pnmm*). The unit-cell dimensions are $a = 12.594$ (5), $b = 7.551$ (4), $c = 4.002$ (4) Å. The structure was refined by anisotropic least-squares calculations to a final R of 0.065 ($R_w = 0.071$) for 678 independent reflexions registered with an automatic four-circle diffractometer. The Cd atoms are octahedrally coordinated. The crystal structure is described as individual chains of octahedra packed along [001] and linked by their edges through hydrogen bonds. The approximate H atom positions in the two water molecules are proposed and the crystal morphology is explained by the periodic-bond-chain theory.

La détermination de la structure de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a été conduite parallèlement à celle de l'hydrate $\text{CdCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, qui fera l'objet d'une autre publication.

Les cristaux de $\text{CdBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ s'obtiennent par évaporation à température ambiante (20°C) d'une solution aqueuse saturée de CdBr_2 . Ils ont la symétrie orthorhombique et se présentent toujours sous forme d'aiguilles dont la direction d'allongement est [001]. Latéralement ils sont généralement limités par les faces du prisme {110} et du pinacoïde {100} parfois accompagnées par celles du prisme {210}. Leurs extrémités sont souvent dépourvues de faces nettes, elles présentent même dans le cas de cristaux dont la croissance a été effectuée très rapidement des cavités coniques d'axe [001]; cependant sur quelques échantillons, nous avons mis en évidence l'existence d'un prisme qui est vraisemblablement {101} mais jamais nous n'avons observé la présence du pinacoïde {001} mentionnée par Groth (1906). Les notations que nous employons sont relatives aux données cristallographiques contenues dans le Tableau 1.

Enregistrement des intensités

L'enregistrement a été réalisé sur un diffractomètre à quatre cercles CAD-4 Nonius avec le rayonnement $\text{Mo K}\bar{\alpha}$ ($\lambda = 0,71069$ Å) réfléchi par un monochromateur à

lamme de graphite. Les mesures d'intensités furent effectuées avec un balayage $\omega - 2\theta$ d'amplitude $\Delta(\theta) = 1,0 + 0,2 \text{ tg } \theta$ et une ouverture de compteur de $(3,0 + 0,5 \text{ tg } \theta)^\circ$, jusqu'à l'angle de Bragg $\theta = 40^\circ$. La vitesse de balayage est ajustée de façon à obtenir au minimum 2500 coups et le temps de la mesure limité à 60 s. Le fond continu est déterminé en augmentant de 25% l'intervalle de balayage de part et d'autre de la réflexion.

Le cristal utilisé, de dimensions $0,15 \times 0,25 \times 1$ mm, était placé dans un tube en verre de Lindemann, rempli au préalable d'huile de paraffine. Les intensités obtenues, correspondant à 723 réflexions pour lesquelles $\sigma(I)/I$ était inférieur à $\frac{1}{4}$, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Nous n'avons pas effectué de correction d'absorption bien que le coefficient d'absorption linéaire soit assez important [$\mu(\text{Mo K}\bar{\alpha}) = 141 \text{ cm}^{-1}$]; on note en effet que $\lambda(\text{Br K}) = 0,93$ Å est proche de $\lambda(\text{Mo K}\bar{\alpha})$.

Détermination de la structure

Les coordonnées approximatives x et y de l'atome de brome ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson; celles des deux atomes d'oxygène des molécules d'eau ont été obtenues à partir d'une série de Fourier différence. L'indice R était alors égal à 0,15 en attribuant aux facteurs de température des atomes la