

- HAMILTON, W. C. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 502–510.
- HASELMAIR, H. (1979). Dissertation, Tech. Univ. Graz, Austria.
- NACHBAUR, E. & POPITSCH, A. (1973). *Angew. Chem.* **85**, 355.
- NACHBAUR, E., POPITSCH, A. & BURKERT, P. (1974). *Monatsh. Chem.* **105**, 822–833.
- PALMER, N. G. (1965). *Experimental Inorganic Chemistry*. Cambridge Univ. Press.
- PITZER, K. S. & HILDEBRAND, J. H. (1941). *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 2472–2475.
- POPITSCH, A. (1980). To be published.
- ROTHSTEIN, S. M., RICHARDSON, M. F. & BELL, W. D. (1978). *Acta Cryst.* **A34**, 969–974.
- SABROWSKY, H. & HOPPE, R. (1968). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **358**, 241–256.
- STEWART, J.M. (1976). The XRAY system – version of 1976. Tech. Rep. TR-466. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- TROTMAN-DICKENSON, A. F. (1973). *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. III. Oxford: Pergamon Press.
- WELLS, A. F. (1975). *Structural Inorganic Chemistry*. Oxford: Clarendon Press.

Acta Cryst. (1980). **B36**, 1048–1051

Etude Structurale des Polytypes à Deux Anions $LSeF$ ($L = Y, Ho, Er \dots$). V. Structure du Polytype Orthorhombique à Quatorze Couches du Fluoroséléniure d'Yttrium 'YSeF' 14O

PAR NGUYEN-HUY-DUNG ET PIERRE LARUELLE

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale associé au CNRS n° 2000), Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4 avenue de l'Observatoire, 75270 Paris CEDEX 06, France

(Reçu le 2 mai 1979, accepté le 4 décembre 1979)

Abstract

The structure of a fourteen-layer polytype 14O 'YSeF' [$a = 9.919$ (6), $b = 43.99$ (2), $c = 4.095$ (3) Å, $Z = 28$, orthorhombic, space group $Pnam$, $D_m = 4.81$, $D_x = 4.86$ Mg m⁻³, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 34.15$ mm⁻¹] was refined by the least-squares method to a final $R = 0.06$. The stacking sequence observed in this polytype is ...SSSTSTSTTTSTST... where S and T layers are related to each other by a glide plane a . It has been shown that the so-called anion X site is partially occupied by O and F atoms, while in $8M$ and $10M$ polytypes this site is occupied by half a statistically disordered O atom.

Introduction

L'étude structurale par diffraction de rayons X et par microscopie électronique à haute résolution des polytypes du fluoroséléniure d'yttrium ou de lanthanides lourds $LSeF$ ($L = Y, Ho, Er \dots$) a montré qu'ils sont constitués de couches dénommées S et T , de composition $LSeF$ et déduites l'une de l'autre par un pseudo-plan de glissement a (Nguyen-Huy-Dung, Dagron & Laruelle, 1975*a,b*; Van Dyck, Van Landuyt,

Amelinckx, Nguyen-Huy-Dung & Dagron, 1976*a,b*). Cette alternance de couches S et T dans une matrice régulière $(ST)_n$ est cependant interrompue par une succession de trois couches de même orientation SSS ou TTT dont la périodicité et le nombre déterminent l'ordre et la symétrie de ces polytypes. Ainsi, lorsqu'une triade SSS est exactement compensée par une triade TTT , la structure est orthorhombique ($Pnam$). Sinon, elle devient monoclinique ($P2_1/m$). Un mécanisme de cisaillement périodique permet d'expliquer dans une matrice régulière ...STST... la transformation en triade ...SSST... De plus, lors de l'affinement des structures des polytypes $10M$ et $8M$, le site X situé au centre de la triade ...SSS... qui devrait être normalement occupé par un atome de fluor, ne paraît contenir que quatre à cinq électrons. La substitution d'un demi-atome d'oxygène à un atome de fluor permet d'équilibrer les charges électriques et de rendre compte du caractère diélectrique de ces cristaux qui sont transparents et de couleur jaune pâle (Nguyen-Huy-Dung & Laruelle, 1977*a,b*). Ce défaut chimique localisé n'a pas encore été mis en évidence dans les polytypes orthorhombiques d'ordre élevé. C'est la raison pour laquelle nous avons entrepris l'étude structurale du polytype 'YSeF' 14O.

Données expérimentales

Les monocristaux de 'YSeF' 14O nous ont été fournis par Dagrón (1972) qui les a obtenus par combinaison de YF_3 avec Y_2Se_3 vers 1573 K, suivi d'un recuit de deux semaines vers 1303 K. Les cristaux transparents se présentent sous une forme cylindrique de couleur jaune pâle. Un cristal de $100 \times 200 \times 250 \mu\text{m}$ a été choisi pour l'étude structurale. Les constantes du réseau sont: $a = 9,919$ (6); $b = 43,99$ (2); $c = 4,095$ (3) Å; $D_x = 4,86$; $D_m = 4,81 \text{ Mg m}^{-3}$; $Z = 28$; $\mu = 34,15 \text{ mm}^{-1}$ (Mo $K\alpha$). 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 hkl de même parité en l sont semblables, à la décroissance en $\sin \theta/\lambda$ près. Tous les atomes sont situés très vraisemblablement sur les miroirs m , ce qui permet d'exclure le groupe $Pna2_1$. Les facteurs de structure normalisés E , calculés pour des réflexions homologues de même parité en l , sont d'ailleurs égaux, à quelques centièmes près. Des observations analogues ont déjà été signalées lors de l'étude des polytypes $LSeF$ 10M, 8M, 6O, 4M et 2O. Les caractéristiques de mesure des intensités des réflexions sur un diffractomètre Syntex P2₁ équipé d'un monochromateur à lame de graphite sont les suivantes: nombre de réflexions indépendantes: 3500; 2θ maximum: 70° ; balayage $\omega-2\theta$ (intervalle $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène). Les intensités ont été ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. Des corrections d'absorption sphérique ont été appliquées en utilisant les coefficients donnés dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1959).

Détermination de la structure

La structure a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. Le calcul d'une fonction de Patterson a permis de reconnaître un pic multiple d'inversion à partir duquel nous avons pu appliquer la méthode de la fonction minimum selon Buerger (1959) dans une première approche. Malgré la présence de nombreux pics parasites, tous les atomes lourds d'yttrium et de sélénium ont pu être localisés: leurs coordonnées ont été affinées par la méthode des moindres carrés d'après le programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de diffusion corrigés de la diffusion anormale sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tous les atomes de fluor de F(1) à F(6) ont été localisés sur les cartes des séries de Fourier des différences ($F_o - F_c$). Une difficulté apparut lorsqu'il s'est agi de localiser puis d'affiner les coordonnées de l'atome F(7). En effet, cet atome F(7), situé dans un site

dénommé X au milieu de la triade SSS (ou de la triade TTT cristallographiquement équivalente), possède un facteur d'agitation thermique très élevé ($B = 7 \text{ \AA}^2$). Cette singularité a été observée déjà dans les polytypes 8M et 10M, au niveau du site homologue X , au centre de la triade SSS . Nous ne reviendrons pas ici sur toutes les considérations qui ont permis d'écarter les hypothèses:

(1) d'un désordre dynamique de l'atome de fluor qui étendrait le nuage électronique de part et d'autre du plan m ;

(2) d'une distribution statistique de cet atome de fluor sur des sites proches et équiprobables, situés de part et d'autre du miroir m .

En effet, la densité électronique que nous avons étudiée dans l'espace tridimensionnel et calculée à partir de 1119 réflexions telles que $\sigma(I)/I < 0,5$ est très précisément la même que celle d'un ion fluorure, à un facteur 0,64 près, soit 6,4 e. L'hypothèse d'une occupation partielle du site X a donc été prise en considération. Etant donné les fortes corrélations qui existent entre les facteurs d'occupation des sites et les facteurs de température, nous avons été conduit à procéder à un affinement simultané des paramètres de position des atomes:

– et du facteur de température général B ;

– puis du facteur d'occupation du site X après avoir attribué à chaque atome la valeur du facteur de température déterminée au cours de l'étape précédente;

– ensuite des facteurs d'agitation thermique individuels, le facteur d'occupation du site X étant maintenu constant;

– et, enfin, du facteur d'occupation du site X .

Il n'a pas été possible d'effectuer un affinement simultané des facteurs d'occupation de X et d'agitation thermique individuels de tous les atomes.

Par analogie avec les polytypes 8M et 10M, nous avons tenté d'attribuer au site X du polytype 14O un taux d'occupation de 0,50, valeur effectivement trouvée par affinement dans des études antérieures relatives aux polytypes 8M et 10M. Mais, au cours du cycle d'affinement suivant, le facteur de température B du site X dans le polytype 14O prenait une valeur négative ($-0,50 \text{ \AA}^2$). Ceci nous a conduit à admettre que le taux d'occupation du site X doit être différent de la valeur de 0,50.

Divers cycles d'affinement successifs ont ensuite permis de déterminer:

– d'une part, les coefficients d'agitation thermique anisotropes (des atomes de sélénium et d'yttrium) ou isotropes (des atomes de fluor);

– d'autre part, le taux d'occupation du site X , qui demeure stable alors à la valeur de 0,64 (5) lorsque son facteur de température B est maintenu fixe à la valeur de $2,4 \text{ \AA}^2$. Ce site contient donc 6,4 e en accord avec la valeur déterminée sur les cartes des séries de Fourier des différences ($F_o - F_c$).

En introduisant dans le calcul 1119 réflexions répondant au critère $\sigma(I)/I < 0,5$ où l'écart type $\sigma(I)$ est déduit du taux de comptage effectué par l'appareil, les facteurs R et R_w prennent les valeurs respectives de 0,071 et 0,061. Le schéma de pondération correspond à $W_F = 1/\sigma_F^2 = I/\sigma^2(I)$. La valeur du facteur d'occupation du site X étant de 0,64 (5), les résultats de l'affinement final ont permis alors d'attribuer au cristal la composition $Y_{28}Se_{28}F_{24+(0,64 \times 4)}$ soit $YSeF_{0,948}$. Pour réaliser l'équilibre des charges électriques, nous sommes amenés à supposer que le site X peut être occupé alternativement par des ions F^- ou O^{2-} dont les tables de diffusion sont très proches. Un calcul simple a permis de montrer que sur ce site X doivent se répartir $0,64 \times 4 = 2,56$ atomes [tous les atomes sont en

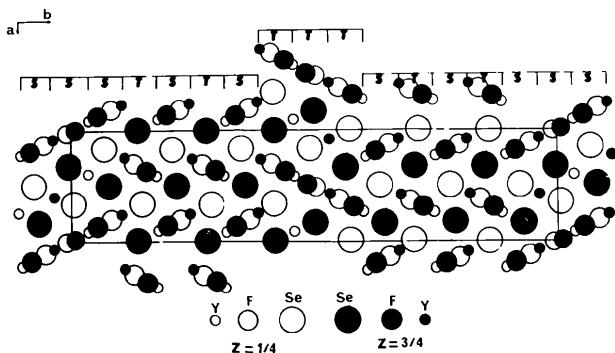


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan xOy .

Tableau 1. Coordonnées et facteurs d'agitation thermique équivalents et isotropes des atomes (les écarts types sont mis entre parenthèses)

	x	y	$B_{eq} (\text{Å}^2)$	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Y(1)	0,4114 (5)	0,0360 (1)	0,9 (1)	
Y(2)	0,9162 (5)	0,0371 (1)	1,1 (1)	
Y(3)	0,4140 (6)	0,1763 (1)	0,5 (1)	
Y(4)	0,9092 (6)	0,1812 (1)	0,7 (1)	
Y(5)	0,2484 (5)	0,6105 (1)	0,8 (1)	
Y(6)	0,7417 (6)	0,6035 (1)	0,9 (1)	
Y(7)	0,2468 (6)	0,7520 (1)	0,7 (1)	
Se(1)	0,6650 (5)	0,0053 (1)	1,0 (1)	
Se(2)	0,1649 (5)	0,0675 (1)	0,9 (1)	
Se(3)	0,6676 (5)	0,1467 (1)	1,3 (1)	
Se(4)	0,1679 (6)	0,2088 (1)	1,1 (1)	
Se(5)	0,0031 (6)	0,5765 (1)	0,9 (1)	
Se(6)	0,5031 (6)	0,6383 (1)	1,0 (1)	
Se(7)	0,0007 (6)	0,7193 (1)	1,0 (1)	
F(1)	0,8027 (30)	0,0841 (7)		1,7 (0,6)
F(2)	0,3024 (27)	0,1294 (6)		1,3 (0,5)
F(3)	0,8031 (29)	0,2287 (7)		2,4 (0,8)
F(4)	0,6299 (35)	0,5542 (7)		2,8 (0,7)
F(5)	0,1334 (31)	0,6565 (6)		1,7 (0,6)
F(6)	0,1370 (28)	0,7997 (6)		1,1 (0,5)
X (mult. 0,64)	0,5092 (72)	0,5076 (14)		2,7 (1,5)

$z = 0,25$

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) (écarts types mis entre parenthèses)

Code de symétrie

(i)	$-x, -y, -z$	(ix)	$1 + x, y, z$
(ii)	$\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, z$	(x)	$1 - x, -y, -z$
(iii)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$	(xi)	$\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$
(iv)	$1 - x, 1 - y, 1 - z$	(xii)	$\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, -z$
(v)	$1 - x, 1 - y, -z$	(xiii)	$\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, z$
(vi)	$\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$	(xiv)	$\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, 1 - z$
(vii)	$1 - x, -y, 1 - z$	(xv)	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, 1 - z$
(viii)	$\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, -z$	(xvi)	$\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, -z$

Polyèdre de type I

Y(1)–Se(2)	2,811 (8)	Y(1)–Se(5^{xv})	2,845 (5)
–Se(1^{vii})	2,841 (5)	–Se(5^{xvi})	2,845 (5)
–Se(1^v)	2,841 (5)	–Se(1)	2,853 (8)

Polyèdres de type II

Y(3)–F(5^{xv})	2,27 (1)	Y(3)–Se(3)	2,832 (9)
–F(5^{xvi})	2,27 (1)	–Se(7^{xv})	2,914 (6)
–F(2)	2,34 (3)	–Se(x^{vi})	2,914 (6)
–Se(4)	2,830 (9)		

Y(4)–F(6^{lv})	2,26 (1)	Y(4)–Se(4^{lx})	2,839 (9)
–F(6^v)	2,26 (1)	–Se(6^{xl})	2,918 (5)
–F(3)	2,34 (3)	–Se(6^{xii})	2,918 (5)
–Se(3)	2,837 (9)		

Y(5)–F(2^{xiv})	2,27 (2)	Y(5)–Se(5)	2,855 (9)
–F(2)	2,27 (2)	–Se(2^{xiv})	2,917 (5)
–F(5)	2,32 (3)	–Se(2)	2,917 (5)
–Se(6)	2,807 (9)		

Y(6)–F(1^{vi})	2,26 (1)	Y(6)–Se(5^{ix})	2,851 (9)
–F(1^{vii})	2,26 (1)	–Se(3^{vi})	2,935 (6)
–F(4)	2,43 (3)	–Se(3^{viii})	2,935 (6)
–Se(6)	2,819 (9)		

Y(7)–F(3^{lv})	2,27 (1)	Y(7)–Se(7)	2,83 (1)
–F(3^v)	2,27 (1)	–Se(4^{xiv})	2,92 (6)
–F(6)	2,36 (3)	–Se(4)	2,92 (6)
–Se(7^{liii})	2,82 (1)		

Polyèdre de type III

Y(2)–X	2,17 (4)	Y(2)–X xi	2,53 (4)
–F(4^{li})	2,23 (1)	–X xii	2,53 (4)
–F(4^{lii})	2,23 (1)	–Se(2^{ix})	2,806 (9)
–F(1)	2,35 (3)	–Se(1)	2,858 (9)

position 4(c) du groupe spatial $Pnam$] à 10 électrons dans une proportion $F^-/O^{2-} = 1,12/1,44 = 0,78$. La composition du cristal 'YSeF 14O' devient alors $Y_{28}Se_{28}F_{25,12}O_{1,44}$.

Enfin, nous avons vérifié que le remplacement des facteurs de diffusion du fluor par ceux de l'oxygène (en supposant un taux de remplissage statistique du site X égal à 0,64) n'a pas fait varier le facteur R_w (de 0,0609 à 0,0611) de façon significative d'après le critère d'Hamilton (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974).

Les coordonnées atomiques sont rapportées dans le Tableau 1 et les principales distances dans le Tableau 2.*

Description de la structure

La projection de la structure du polytype 14O parallèle à *c* est représentée sur la Fig. 1.

Les atomes d'yttrium présentent les trois types de coordinence 6, 7 et 8, habituellement rencontrés avec ce type de composés et correspondant aux polyèdres de types I, II et III. La séquence d'empilement pour le polytype 14O s'écrit:



en accord avec les images obtenues au microscope électronique à haute résolution par Van Dyck *et al.* (1976*a,b*). Les flèches délimitent la périodicité des quatorze couches, les pointillés indiquent l'emplacement du plan de glissement du groupe spatial *Pnam*.

Conclusion

Ce travail a permis de montrer que dans le polytype orthorhombique 'YSeF' 14O, il existe une forte corrélation entre la présence d'un atome d'oxygène occupant, alternativement avec le fluor, le site *X* en désordre statistique (constituant ainsi un défaut chimique localisé) et le cisaillement existant dans la triade

* 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 35033: 8 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.

SSS ou TTT. L'équilibre des charges obtenu est ainsi en accord avec le caractère diélectrique de ces cristaux. Par ailleurs, il est probable que les températures de recuit des polytypes 8M, 10M, et 14O, respectivement à 1353, 1323 et 1303 K, aient une certaine influence sur le taux d'occupation du site *X* par l'oxygène.

Nos remerciements vont à J. Flahaut pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble, ainsi qu'à C. Dagron qui nous a fourni le cristal.

Références

- BUERGER, M. J. (1959). *Vector Space*, p. 233. New York: John Wiley.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DAGRON, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **275**, 817–820.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1959). Tome II, pp. 302–305. Birmingham: Kynoch Press.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, pp. 148–151, 287–292. Birmingham: Kynoch Press.
- NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975*a*). *Acta Cryst.* **B31**, 514–518.
- NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975*b*). *Acta Cryst.* **B31**, 519–521.
- NGUYEN-HUY-DUNG & LARUELLE, P. (1977*a*). *Acta Cryst.* **B33**, 1444–1448.
- NGUYEN-HUY-DUNG & LARUELLE, P. (1977*b*). *Acta Cryst.* **B33**, 3360–3363.
- VAN DYCK, D., VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., NGUYEN-HUY-DUNG & DAGRON, C. (1976*a*). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 233–236.
- VAN DYCK, D., VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., NGUYEN-HUY-DUNG & DAGRON, C. (1976*b*). *J. Solid State Chem.* **19**, 179–192.