

Structure du Diséléniure de Lanthane Stoechiométrique LaSe₂. I. Cristaux Maclés suivant la Loi (100): Forme B

PAR SIMONE BÉNAZETH, DANIEL CARRÉ ET PIERRE LARUELLE

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

(Reçu le 22 septembre 1980, accepté le 27 mai 1981)

Abstract

The twinning of stoichiometric lanthanum diselenide has been shown. The twin law is (100) and therefore all data overlap. Nevertheless the structure has been determined and refined by a least-squares method to a final $R = 0.04$ for 678 observed reflections. The cell is monoclinic, space group $P2_1/a$, with $a = 8.51(1)$, $b = 8.58(1)$, $c = 4.26(1)$ Å, $\gamma = 90.12(2)^\circ$; $d_m = 6.33$, $d_x = 6.34$ Mg m⁻³, $Z = 4$. Covalent selenium pairs are in a layer parallel to (010).

Introduction

Nous avons déjà rappelé au cours d'une note précédente (Bénazeth, Carré, Guittard & Flahaut, 1975) les résultats publiés jusqu'en 1970 sur les diséléniures de terres rares. Tous les auteurs s'accordent à présenter ces composés comme des surstructures de type *anti*-Fe₂As (Fe₂As cristallise dans une maille quadratique de groupe d'espace $P4/nmm$) mais les mailles proposées sont variables et aucune structure n'est décrite avec un facteur de confiance suffisamment bon. La plupart des auteurs tentent d'expliquer la variété de ces résultats par des écarts à la stoechiométrie.

Dans la note précédemment citée, nous avons signalé que le diséléniure de lanthane présente, pour les compositions les plus riches en sélénium, deux formes que nous avons appelées l'une, *A* (volume de la maille voisin de $8 \times 8 \times 8$ Å³), et l'autre, *B* (volume de la maille voisin de $8 \times 8 \times 4$ Å³). Ce 'polymorphisme' est en fait le résultat de macles de lois différentes. Au cours de ce présent article, nous exposons la mise en évidence de la macle pour la forme *B*, la détermination de la loi de macle, la résolution de la structure. Celle-ci a été menée jusqu'à un résidu de 0,04. Alors que nous savons maintenant que les cristaux de ce composé sont toujours maclés, nous avons mené dans un premier temps, l'étude de la structure sans soupçonner l'existence de la macle.

Données cristallines

La méthode de préparation du cristal a été rappelée dans la note précédente (Bénazeth *et al.*, 1975). Le cristal étudié est extrait d'une préparation de composition nominale LaSe_{1,98}. De couleur noire, il a la forme d'un parallélépipède rectangle à base carrée et de dimensions $112 \times 112 \times 16$ µm. La masse volumique mesurée par Benacerraf (1959), 6,33 Mg m⁻³, est en accord avec la masse volumique calculée: 6,34 Mg m⁻³ ($Z = 4$). Le coefficient d'absorption linéaire a pour valeur $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 38,79$ mm⁻¹.

Les paramètres de la maille cristalline sont: $a = 8,51$; $b = 8,58$; $c = 4,26$ Å; $\gamma \approx 90^\circ$. La maille de la structure-mère *anti*-Fe₂As (\mathbf{a}' , \mathbf{c}') est définie par les relations: $\mathbf{a}' = \mathbf{c} \approx \mathbf{a}/2$ et $\mathbf{c}' = \mathbf{b}$. Ces paramètres ainsi que le groupe spatial ont été déterminés selon la méthode de Weissenberg, en utilisant une anticathode au cuivre et en oscillant autour de l'axe $[001]$.

Les clichés de diffraction obtenus dans ces conditions présentent une symétrie quasi-orthorhombique: pour de nombreux couples de réflexions d'indices hkl , $\bar{h}kl$ tels que $h = 2n + 1$, les intensités diffèrent légèrement. La plus haute symétrie que l'on puisse donc attribuer au réseau du cristal est la symétrie monoclinique. Le réseau est primitif, les conditions d'existence des réflexions sont $hk0$ ($h = 2n$), $00l$ ($l = 2n$) et correspondent au groupe d'espace $P2_1/a$.

Les intensités de 2651 réflexions d'indices hkl , $\bar{h}kl$ ont été mesurées jusqu'à un angle $2\theta = 99,5^\circ$ sur un diffractomètre automatique à quatre cercles $P2_1$ Syntex. Nous avons utilisé le rayonnement $K\alpha$ du molybdène filtré par un monochromateur de graphite et opéré un balayage en $\omega - 2\theta$ dans l'intervalle des angles $2\theta_1 - 0,7^\circ$ et $2\theta_2 + 0,7^\circ$, 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 ensuite été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation. L'interprétation des pics élevés de la fonction de Patterson tridimensionnelle a permis d'obtenir une image approchée de la structure. Celle-ci a ensuite été affinée par la méthode des moindres carrés (Busing, Martin & Levy, 1962).

L'affinement n'a porté que sur les 1200 réflexions dont l'intensité était supérieure à $2\sigma(I)$; $\sigma(I)$ étant l'écart-type relatif à chaque intensité, déduit du taux de comptage de l'appareil.

Malgré de nombreux essais, l'indice résiduel ne descend pas en-dessous de 0,14. La structure correspondante est chimiquement vraisemblable et très voisine de celle décrite par Marcon & Pascard (1968) pour CeSe_2 , mais comme pour CeSe_2 , la valeur élevée de l'indice R ne permet pas non plus de considérer cette solution comme définitive.

Un examen attentif des écarts entre les facteurs de structure observés et calculés montre que ces écarts sont notables pour les réflexions d'indice h impair alors qu'ils sont tous très faibles pour les réflexions d'indice h pair. Un affinement des paramètres structuraux ne portant que sur les réflexions d'indice h pair conduit alors à une valeur de l'indice résiduel R égale à 0,06, alors qu'un affinement identique ne portant que sur les réflexions d'indice h impair donne $R = 0,25$. On note de plus que pour les réflexions d'indice h impair, les facteurs de structure prennent des valeurs calculées très différentes pour tous les couples de réflexions d'indices hkl , hkl , alors que pour ces mêmes réflexions les intensités mesurées ne sont que peu différentes.

Signalons de plus que la fonction de Patterson montre une symétrie orthorhombique, bien qu'elle ait été calculée en imposant seulement les conditions de symétrie du système monoclinique. Ce résultat, et le caractère systématique des erreurs sur les facteurs de structure calculés nous amèneraient à conclure que les clichés de diffraction doivent s'interpréter dans le système orthorhombique, si les extinctions systématiques étaient compatibles avec un groupe d'espace orthorhombique. Cette contradiction a révélé la macle.

Mise en évidence et description de la macle

Les clichés de diffraction obtenus dans les conditions déjà citées montrent des réflexions dépourvues de tout dédoublement. Nous avons donc abandonné cette méthode de cristal mobile, pour utiliser la méthode de Laue, plus adaptée à la recherche d'une macle de faible obliquité. Des diagrammes de Laue ont donc été faits en utilisant le fond continu d'une anticathode de molybdène. Ils montrent que toute réflexion forme sur le film deux taches non discernables dans la région de l'espace réciproque voisine du plan $(0kl)$. Leur distance mutuelle augmente au fur et à mesure qu'elles s'éloignent de ce voisinage. Le vecteur qui fait passer d'une réflexion à son homologue est perpendiculaire au plan $(0kl)$. Le plan de macle est donc (100) .

Le rapport des intensités de deux réflexions associées n'est pas constant ce qui montre bien qu'il s'agit d'une macle et non de deux individus cristallins dans des orientations presque identiques.

L'obliquité de la macle a été déterminée à l'aide d'un diffractomètre à trois cercles XRD-7 en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. Dans les conditions favorables d'observation, nous avons pu, pour quelques réflexions, séparer les pics d'intensité diffractée par chacun des deux individus et évaluer ainsi l'obliquité de la macle à $0,12^\circ$.

Comme l'élément de macle est le plan (100) et que l'angle γ du réseau monoclinique est voisin de 90° , les taches de diffraction d'un individu se superposent toutes, dans l'espace réciproque, à celles de l'autre. Chaque individu a une maille de paramètres: $a = 8,51(1)$; $b = 8,58(1)$; $c = 4,26(1)$ Å; $\gamma = 90,12(2)^\circ$.

Les conditions d'existence des réflexions $hk0$, $h = 2n$, $00l$, $l = 2n$, s'appliquent à chaque individu qui a pour groupe d'espace $P2_1/a$. Le réseau est pseudo-orthorhombique, alors que le motif cristallin est monoclinique, il s'agit d'une macle par pseudomériédrie (Friedel, 1926).

L'indice de macle vaut 1. La loi de macle se définit par la matrice de transformation $100/010/001$. Le plan de macle est un des éléments de symétrie du groupe ponctuel de la structure-mère *anti*- Fe_2As qui a disparu dans le groupe ponctuel de LaSe_2 .

Affinement de la structure

Dans cette macle, toutes les réflexions se recouvrent et l'obliquité de la macle est trop faible pour permettre une mesure séparée des intensités diffractées de chacun des deux individus. De plus, la répartition des intensités présente globalement une symétrie orthorhombique, ce qui conduit à penser soit que les deux individus sont sensiblement de même taille, soit que la macle est polysynthétique; le cristal serait alors fait d'une juxtaposition de domaines qui s'y trouveraient en proportions statistiquement égales. Les méthodes d'affinement proposées par Grainger (1969) et Britton (1972) lorsque toutes les réflexions des deux individus de la macle se superposent, sont en défaut lorsque les individus sont de même taille, nous n'avons pas pu les appliquer à cette macle.

Or le résultat des affinements précédents ($R = 0,14$) assoit le type *anti*- Fe_2As mais ne donne pas les détails de la structure. Nous avons donc utilisé un programme d'affinements par les moindres carrés, à matrice complète, dérivé de celui de Busing *et al.* (1962) et adapté au cas d'un cristal où coexistent deux types de domaines cristallins de structure différente (programme *DOMAIN*). Nous avons calculé le facteur de structure à partir de la relation:

$$F_{\text{calc}} = sc \sqrt{\{\tau F_{1\text{calc}}^2 + (1 - \tau)F_{2\text{calc}}^2 + 2\alpha \sqrt{\tau(1 - \tau)}F_{1\text{calc}}F_{2\text{calc}}\}},$$

où les indices 1 et 2 désignent chacun des deux individus de la macle; τ est le volume de l'individu 1

rapporté au volume total de la macle; α est le degré de cohérence entre les faisceaux diffractés par chacun des deux individus.

L'expérience nous a montré qu'on peut très bien affiner simultanément τ , α et tous les paramètres de la structure. Dans notre cas la loi de macle fait correspondre à toute réflexion d'indice hkl du premier individu, une réflexion d'indice hkl du deuxième individu. Nous avons utilisé lors du premier cycle d'affinement les paramètres structuraux du modèle non corrigé de la macle. Rappelons que ces paramètres proviennent de l'affinement cité plus haut, qui n'a pas de sens véritable puisqu'on ignorait alors l'existence de la macle. La structure correspondant à ces paramètres est voisine d'une structure *anti*-Fe₂As dans laquelle deux mailles se seraient accolées mettant en commun le plan (100).

Nous n'avons introduit au cours des affinements que les 678 réflexions d'indices h, k, l positifs ou nuls dont l'intensité était supérieure à $2\sigma(I)$; les réflexions d'indices hkl s'introduisant simultanément dans le calcul par la loi de macle. Nous avons utilisé des facteurs d'agitation thermique anisotrope. Au cours des affinements τ reste proche de 0,5 [$\tau = 0,540$ (7)], α ne s'éloigne pas non plus de zéro [$\alpha = 0,007$ (24)]. La valeur de τ pourrait être le signe d'une macle polysynthétique. Une étude en microscopie électronique à haute résolution n'a pas permis de distinguer dans ces cristaux d'organisation liée à la structure et ne fournit aucune indication sur le caractère polysynthétique de la macle.

Nous avons aussi testé les valeurs des facteurs d'occupation atomique pour vérifier si se confirmaient les écarts à la stoechiométrie que nous avions décelés au cours des premiers affinements des paramètres de ce composé (Bénazeth, Carré & Laruelle, 1977). Rappelons que nous avons alors noté que les facteurs d'occupation atomique (m) des deux sites de sélénium évoluaient vers des valeurs différentes de 1 [pour Se(1) $m_1 = 0,935$ (12); pour Se(2) $m_2 = 0,947$ (13) sur la base de 1 pour le lanthane]. L'indice R s'établissait alors à 0,07 et nous avons conclu à un composé de formule LaSe_{1,88}. Mais il se maintenait un écart important, toujours négatif, entre les facteurs de structure observés et calculés pour une dizaine de réflexions de forte intensité et proches de l'origine du réseau réciproque. Cet écart systématique dû à l'extinction secondaire n'a pas pu être corrigé et nous avons seulement retiré ces réflexions des affinements suivants. En maintenant toujours le facteur d'occupation atomique du lanthane à la valeur 1, nous n'avons alors trouvé pour aucun site de sélénium un facteur d'occupation atomique différent de 1 [pour Se(1) $m_1 = 0,980$ (6); pour Se(2) $m_2 = 0,988$ (7)]. Dans ces conditions, l'indice résiduel R s'établit à la valeur 0,06. Nous avons conclu que les sites de sélénium sont totalement occupés. Nous avons exécuté deux cycles

Tableau 1. Coordonnées atomiques et B équivalent

	x	y	z	B_{eq} (Å ²)
La	0,3719 (2)	0,2761 (1)	0,2803 (2)	0,71 (1)
Se(1)	0,6250 (4)	0,3657 (1)	0,7417 (4)	0,82 (2)
Se(2)	0,3850 (3)	0,0028 (2)	0,8267 (3)	0,84 (3)

d'affinement où nous avons fixé α à zéro et les facteurs d'occupation atomique de tous les atomes à 1. Ceci a laissé inchangée la valeur de l'indice R cristallographique. Afin de corriger les erreurs physiques de mesure, nous avons réalisé deux cycles supplémentaires d'affinement dans lesquels chaque facteur de structure observé prenait une valeur moyenne obtenue en associant, à toute réflexion d'indice hkl (repérée dans le réseau réciproque de la macle) la réflexion d'indice $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$. L'indice R des cristallographes prend alors la valeur 0,04 (Tableau 1).*

Description de la structure

La Fig. 1 représente une projection de la structure sur le plan (001). L'atome de lanthane est entouré de neuf atomes de sélénium. Il se trouve au centre d'un polyèdre qui est sensiblement un prisme droit à base triangulaire formé par six atomes de sélénium. En avant de chacune des faces latérales, à proximité du plan équatorial, se trouvent les trois autres atomes de sélénium. Remarquons ici la coordinence du lanthane particulièrement élevée (coordinence 9 prismatique,

* Les listes des coordonnées atomiques du modèle de structure non corrigé de la macle, des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes de la structure corrigée de la macle ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36260: 10 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.

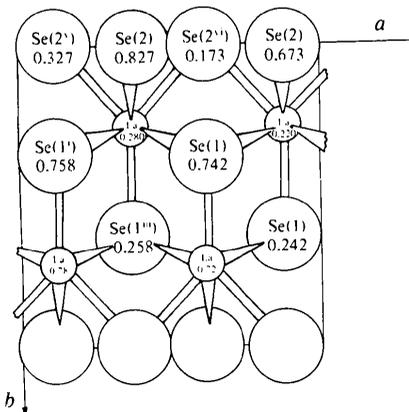


Fig. 1. Projection sur le plan (001). La côte z est indiquée sous chaque atome.

Tableau 2). L'atome de sélénium Se(1) est au centre d'une pyramide dont les sommets sont occupés par cinq atomes de lanthane et dont la base quasi-carrée est parallèle au plan (010). La distance moyenne $\text{LaSe}(1)$ est de 3,10 Å. L'atome de sélénium Se(2) a un environnement tétraédrique réalisé par quatre atomes de lanthane [distances $\text{LaSe}(2)$: 3,04 à 3,31 Å]. De plus, Se(2) se trouve entouré d'atomes de sélénium tous situés approximativement dans le plan (010). Dans ce plan, Se(2) est au centre d'un quadrilatère gauche, proche d'un carré, dont les quatre sommets sont occupés par des atomes de sélénium. Trois liaisons Se-Se sont du même ordre de grandeur, et valent en moyenne 3,23 Å. La quatrième distance Se-Se est très différente, 2,452 Å, ce qui traduit une liaison covalente formant un groupe $(\text{Se}-\text{Se})^{2-}$ (Fig. 2). On peut dire que la structure du polyséléniure de lanthane est formée de couches parallèles au plan (010). On y trouve d'une part, les plans de sélénium Se(2) contenant la liaison diséléniure et, d'autre part, les atomes de lanthane et sélénium Se(1) formant des feuillets $(\text{La}-\text{Se})_n^{n+}$. Ces feuillets résultent de l'association des pyramides La_5Se par laquelle deux pyramides voisines mettent en commun une arête. Ces feuillets sont analogues aux feuillets $(\text{CeS})_n^{n+}$ du composé CeAsS dont la structure dérive aussi du type *anti-Fe₂As* (Sfez & Adolphe, 1972).

Tableau 2. Distances La-Se de l'environnement 9 prismatique du lanthane

La-Se(1)	3,017 (5)	La-Se(2 ^{VI})	3,193 (4)
La-Se(1 ^I)	3,024 (5)	La-Se(1 ^{II})	3,241 (5)
La-Se(2 ^{II})	3,040 (4)	La-Se(2 ^V)	3,251 (4)
La-Se(1 ^{III})	3,075 (4)	La-Se(2)	3,306 (5)
La-Se(1 ^V)	3,153 (5)		

Code de symétrie: (i) $x - \frac{1}{2}, y, 1\frac{1}{2} - z$; (ii) $x, y, 1 - z$; (iii) $1 - x, 1 - y, 1 - z$; (iv) $x - \frac{1}{2}, y, \frac{1}{2} - z$; (v) $\frac{1}{2} - x, -y, z - \frac{1}{2}$; (vi) $1 - x, y, 1 - z$.

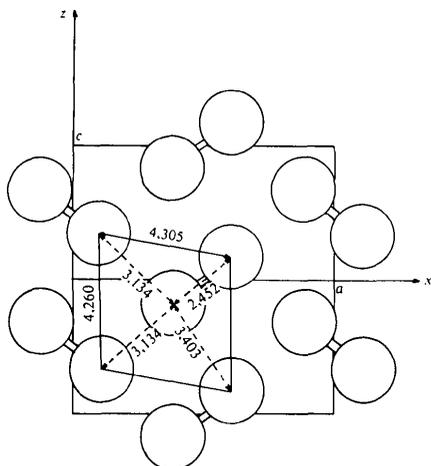


Fig. 2. Plan (010) contenant la liaison diséléniure. (Distances en Å).

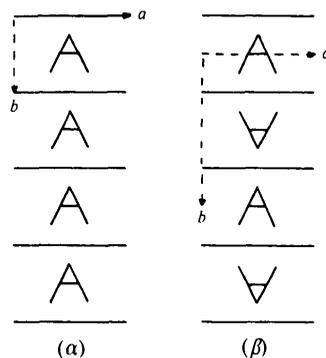


Fig. 3. Projections comparées sur le plan (001) de LaSe_2 (α) et de LaS_2 (β). —: plans de Se (α) et de S (β). A: feuillets LaSe (α) et LaS (β).

Lorsqu'on considère les déplacements des atomes par rapport aux positions qu'ils auraient eues dans le modèle *anti-Fe₂As*, on les trouve importants surtout dans les plans de sélénium où s'opère la liaison diséléniure. En effet, dans le modèle *anti-Fe₂As*, les atomes de sélénium se seraient exactement répartis aux sommets d'un carré et en son centre, arrangement incompatible avec l'existence de paires de sélénium $(\text{Se}-\text{Se})^{2-}$.

Conclusion

Il faut comparer cette structure avec celle de LaS_2 , décrite par Dugué, Carré & Guittard (1978). Celle-ci est également une structure en couches formée de feuillets $\text{La}-\text{S}$ et de plans de soufre contenant des liaisons disulfure. Les plans qui contiennent les liaisons disulfure sont tout à fait semblables à ceux où s'opèrent les liaisons diséléniure. De même les arrangements des atomes au sein de chaque feuillet sont identiques. La différence porte essentiellement sur la position relative des feuillets. Désignons par A l'arrangement des atomes dans les feuillets $\text{La}X$ ($X = \text{S}, \text{Se}$). Dans LaS_2 alternent le motif A et son image dans un miroir parallèle à (010) ce qui double le paramètre b (Fig. 3). Du fait de la différence dans la succession des feuillets, les atomes de sélénium Se(2) et les atomes de soufre en positions analogues dans LaS_2 ne présentent pas les mêmes environnements: les tétraèdres de lanthane qui entourent le sélénium sont remplacés dans LaS_2 par des quadrilatères de terre rare qui sont presque des carrés.

Références

- BENACERRAF, A. (1959). Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté de Pharmacie de l'Université de Paris.
 BÉNAZETH, S., CARRÉ, D., GUITTARD, M. & FLAHAUT, J. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **280**, 1021-1024.

- BÉNAZETH, S., CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1977). *J. Phys. (Paris) Colloq.* Suppl. au n° 12, **38** (C7), 112–115.
- BRITTON, D. (1972). *Acta Cryst. A* **28**, 296–297.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- DUGUÉ, J., CARRÉ, D. & GUITTARD, M. (1978). *Acta Cryst. B* **34**, 403–406.
- FRIEDEL, G. (1926). *Leçons de Cristallographie*. Paris: Blanchard.
- GRAINGER, C. T. (1969). *Acta Cryst. A* **25**, 427–434.
- MARCON, J. P. & PASCARD, R. (1968). *C. R. Acad. Sci. Paris*. **266**, 270–272.
- SFEZ, G. & ADOLPHE, C. (1972). *Bull. Soc. Fr. Minéral Cristallogr.* **95**, 553–557.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 37–39

Structure du Diséléniure de Lanthane Stoechiométrique LaSe₂. II. Cristaux Maclés suivant la Loi (201): Forme A

PAR SIMONE BÉNAZETH, DANIEL CARRÉ ET PIERRE LARUELLE

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

(Reçu le 22 septembre 1980, accepté le 27 mai 1981)

Abstract

Another twin law is observed for stoichiometric lanthanum diselenide. The twin law is (201) and is based on a special value of the ratio $a/c \simeq 2$ of the monoclinic cell of LaSe₂. The structure of this twin was refined to a final $R = 0.05$ for 910 observed reflections and no structural difference is noted between LaSe₂ crystals that are twinned according to the two laws (100) or (201). Untwinned crystals were not found. By refinement of the selenium occupation factors, the deviation from stoichiometry was found to be less than 0.015 which is not significant with respect to the chemistry. The *apparent* unit cell has $a = 8.52$ (1), $b = 8.58$ (1), $c = 8.52$ (1) Å with α , β and γ very near 90°.

Introduction

Cet article rend compte de la résolution de la structure du diséléniure de lanthane, appelé *A* par Bénazeth, Carré, Guittard & Flahaut (1975). La macle constatée sur la forme cristalline *B* a orienté notre recherche vers un phénomène analogue pour la forme cristalline *A*. La mise en évidence de la macle a été facile: la loi de macle est différente de la précédente ce qui explique que les réseaux *apparents* des cristaux maclés ne soient pas les mêmes.

Données cristallographiques

Le cristal étudié provient d'une préparation de composition nominale LaSe₂. Ses caractéristiques physiques (couleur, densité, morphologie) sont en tous points semblables à celles du cristal de la forme *B*. Ses dimensions sont 150 × 150 × 30 μm. Nous avons déterminé les paramètres de la maille à partir d'enregistrements photographiques obtenus selon la méthode de Weissenberg. L'axe d'oscillation est |010|, c'est à dire l'axe 4 de la structure-mère *anti*-Fe₂As. On remarque que les réflexions d'indices élevés sont doubles. La maille *apparente* a pour paramètres: $a = 8,52$ (1); $b = 8,58$ (1); $c = 8,52$ (1) Å. Les trois angles de cette maille sont très voisins de 90°, pourtant la distribution des intensités est de symétrie triclinique.

Description de la macle

Le dédoublement des réflexions rend la macle évidente. On note de plus des conditions d'existence des réflexions qui ne sont caractéristiques d'aucun groupe spatial et qui seraient extraordinaires pour un cristal triclinique: $hk0$, $h = 2n$; $0kl$, $l = 2n$; hkl , $h = 2n$, $l = 2n$; ou $h = 2n$, $l = 2n + 1$; ou $h = 2n + 1$, $l = 2n$.

Ces conditions se comprennent cependant si on considère que ce type cristallin est une macle entre deux individus dont la structure est celle du diséléniure de lanthane (maille $\simeq 8 \times 8 \times 4$ Å, groupe d'espace