

- 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 LaSe<sub>2</sub>. 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 LaSe<sub>2</sub>. The structure of this twin was refined to a final  $R = 0.05$  for 910 observed reflections and no structural difference is noted between LaSe<sub>2</sub> 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  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  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 LaSe<sub>2</sub>. 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*-Fe<sub>2</sub>As. 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

$P2_1/a$ ). Alors les conditions d'extinction dues aux axes  $2_1$  disparaissent du fait de la macle. Quant au plan de glissement  $a$  de la structure de  $\text{LaSe}_2$ , il éteint, dans le plan (001) une rangée sur deux, ce qui donne les extinctions *apparentes* décrites par  $hk0$ ,  $h = 2n$ , et  $0kl$ ,  $l = 2n$ . Les réflexions d'indices  $h = 2n$ ,  $l = 2n$  appartiennent aux deux individus, celles d'indices  $h = 2n + 1$  et  $l = 2n$  appartiennent au premier individu, celles d'indices  $h = 2n$ ,  $l = 2n + 1$  appartiennent au second. Cette macle s'appuie sur la valeur particulière, proche de 2, du rapport  $a/c$  de la maille du diséléniure de lanthane.

Lorsqu'on observe les clichés où figurent superposées les réflexions des deux individus de la macle, la distribution des intensités est de symétrie triclinique. Lorsqu'on s'intéresse aux réflexions d'un seul individu, la distribution est de symétrie monoclinique. Nous supposons que chacun des deux individus n'est pas maculé aussi simultanément, selon la loi (100) (nous avons au cours des affinements confirmé l'absence de cette loi de macle). Dans la macle étudiée, le réseau de chaque individu est monoclinique, mais les éléments de symétrie du groupe ponctuel du système monoclinique ( $2/m$ ) ne sont pas dans des directions parallèles pour les deux individus. Les clichés présentent donc la symétrie triclinique.

Afin de définir complètement cette macle, il faut préciser l'élément de macle. Dans ce but, nous avons situé tout d'abord le réseau réciproque d'un individu par rapport au réseau réciproque du cristal maculé:  $\mathbf{a}_1^* = \mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{c}_1^* = 2\mathbf{c}^*$ .

Mais il reste alors plusieurs opérations de symétrie compatibles avec les conditions d'existence des réflexions et qui permettent de décrire le réseau réciproque du deuxième individu à partir de celui du premier; ce sont: une rotation de  $\pi/2$  autour de l'axe [010] ou bien des réflexions dans les miroirs (110) ou (110) (les indices de ces miroirs sont définis dans le réseau, grossièrement  $8 \times 8 \times 8 \text{ \AA}$ , que l'on attribue à la macle).

Pour connaître avec certitude l'élément de macle, nous avons tout d'abord mesuré, sur le diffractomètre automatique, les intensités des réflexions. Nous avons pris comme référence la maille de la macle ( $\approx 8 \times 8 \times 8 \text{ \AA}$ ), les réflexions étaient indicées dans le réseau réciproque associé à cette maille *apparente*. 4091 intensités de réflexions d'indices  $hkl$ ,  $h\bar{k}l$ ,  $hkl$ ,  $h\bar{k}l$  ont été mesurées; parmi celles-ci, 2193 étaient supérieures à  $2\sigma(I)$  et ont été conservées. Puis nous avons classé ces réflexions de manière à pouvoir comparer aisément les facteurs de structure observés des réflexions d'indices correspondants:  $F_{hkl}$  et  $F_{l\bar{k}h}$  = pour tester l'existence de l'axe 4,  $F_{hkl}$  et  $F_{lkh}$  = pour tester l'existence du miroir (101),  $F_{hkl}$  et  $F_{lkh}$  = pour tester l'existence du miroir (101).

Nous avons opéré les comparaisons sur les réflexions qui n'appartiennent qu'à un seul individu ( $h = 2n + 1$ ,  $l = 2n$  d'une part et  $h = 2n$ ,  $l = 2n + 1$  d'autre part).

Nous avons examiné si les rapports entre les valeurs des facteurs de structure appariés conservaient une valeur constante.

Seul le rapport  $F_{hkl}/F_{l\bar{k}h}$  reste dans un domaine étroit et toujours compris entre 1,1 et 1,5. Les autres rapports prennent toutes les valeurs possibles de zéro à l'infini. Nous considérons que l'intervalle de valeurs (1,1; 1,5) est satisfaisant compte tenu des effets de l'absorption et nous concluons que les réflexions d'indices  $hkl$  et  $l\bar{k}h$  dans le réseau de la macle sont en fait des réflexions de mêmes indices dans le réseau de chaque individu. On passe donc du réseau réciproque d'un individu à celui de l'autre individu par réflexion dans le plan (101). Le plan de macle défini par rapport à la maille d'un individu est le plan (201). La macle s'opère par pseudométriédrie réticulaire. L'indice de macle vaut 2. La relation matricielle suivante exprime le passage de la maille d'un individu à celle de l'autre, par l'élément de macle:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\frac{1}{2} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_2 \\ b_2 \\ c_2 \end{pmatrix}.$$

Il existe entre les indices  $hkl$  du réseau *apparent* de la macle,  $h_1k_1l_1$ ,  $h_2k_2l_2$  des deux individus, les relations suivantes:  $h_1 = h$ ,  $k_1 = k$ ,  $l_1 = l/2$ ,  $h_2 = -h$ ,  $k_2 = k$ ,  $l_2 = -h/2$ .

Pour déterminer l'obliquité de la macle, nous avons opéré par comparaison avec la macle du type cristallin  $B$  dont nous avons mesuré exactement l'obliquité. Nous avons utilisé les résultats obtenus sur le type  $A$ , selon lesquels les réflexions se dédoublent quand on oscille autour de l'axe [010]. Nous avons pris des photographies du réseau réciproque du cristal de type  $B$ , selon la méthode de Weissenberg en oscillant autour de cet axe. Nous remarquons alors que, comme pour le cristal de type  $A$ , les réflexions d'indices élevés sont doubles.

Nous avons donc comparé sur les réflexions de mêmes indices de ces deux types cristallins, les distances qui séparent, dans le réseau réciproque, les réflexions des deux individus de la macle. Ces distances sont égales, nous concluons que les obliquités sont du même ordre de grandeur  $\approx 0,10^\circ$ .

### Affinement de la structure

Après avoir défini la macle, nous avons étudié la structure des individus qui la forment. Nous cherchions à comparer les structures des diséléniures de lanthane qui donnent naissance à deux macles différentes et à tester notamment si des écarts à la stoechiométrie étaient à l'origine de l'une ou l'autre de ces deux lois de macle. Nous avons tout d'abord vérifié que les deux lois (100) et (201) ne s'opèrent pas simultanément puis

nous avons affiné la structure des individus maclés suivant la loi (201).

Nous avons trié les réflexions qui, selon la loi (201), n'appartiennent qu'à un individu. En supposant que chacune de ces réflexions provient de deux individus maclés selon la loi (100), nous avons effectué des affinements de la structure avec le programme *DOMAIN* (Bénazeth, Carré & Laruelle, 1982). Les valeurs des paramètres atomiques introduits dans les affinements sont ceux du polyséléniure de lanthane qui se macle suivant la loi (100) sauf le paramètre  $\tau$  (volume d'un individu rapporté au volume total de la macle) pour lequel nous avons choisi comme valeur de départ 0,7. Nous avons mené deux cycles d'affinement en n'introduisant à chaque fois que les réflexions qui n'appartiennent qu'à un seul individu. Les valeurs des paramètres atomiques de la structure varient peu sauf  $\tau$  qui tend toujours vers des valeurs non significativement différentes de 1. Nous concluons que la loi (100) n'existe pas pour les cristaux *A*.

Afin de comparer finement les structures des deux formes cristallines *A* et *B*, nous avons modifié le programme *DOMAIN*, pour qu'il traite aussi le cas des macles par pseudomériédrie réticulaire et qu'il calcule avec exactitude facteur de structure et dérivée pour toute réflexion. Compte tenu des résultats obtenus avec le cristal du type *B*, nous avons réalisé les affinements en n'introduisant que les 910 réflexions, dont les indices, repérés dans le réseau réciproque *apparent* de la macle sont *hkl*, *hkl*. De plus, et dans le but de corriger les effets de l'absorption, nous avons associé, à chaque réflexion d'indice *hkl*, un facteur de structure observé, dont la valeur est obtenue en ajoutant, conformément à la loi de macle, le facteur de structure observé pour la réflexion d'indice *hkl* à celui observé pour la réflexion d'indice *lkh*. Les paramètres structuraux initiaux sont ceux du diséléniure de lanthane de type *B*. Nous avons alors affiné tous les paramètres atomiques des trois atomes auxquels se sont ajoutés le degré de cohérence  $\alpha$ , le poids relatif des deux domaines  $\tau$ , et les facteurs d'occupation atomique  $m$  des atomes de sélénium. Ceux-là ne prennent pas de valeurs significativement différentes de 1 [ $m_1$  pour Se(1) = 1,015 (7);  $m_2$  pour Se(2) = 1,006 (8) si l'on se réfère à  $m(\text{La}) = 1,000$ ].

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et B équivalent*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> )
La	0,3727 (1)	0,2761 (1)	0,2786 (2)	0,61 (3)
Se(1)	0,6253 (2)	0,3656 (2)	0,7428 (3)	0,60 (4)
Se(2)	0,3846 (2)	0,0017 (3)	0,8261 (4)	0,59 (4)

Nous avons finalement réalisé deux derniers cycles d'affinement en maintenant égaux à 1 les facteurs d'occupation atomique de tous les atomes. Le résidu *R* prend alors la valeur 0,05.\* Les résultats des affinements sont reportés dans le Tableau 1. On constate que les paramètres structuraux du diséléniure de lanthane de type *A* sont identiques à ceux du diséléniure de lanthane de type *B* (Bénazeth, Carré & Laruelle, 1982).

### Conclusion

Il n'existe qu'une forme du diséléniure de lanthane stoechiométrique. Celle-ci donne naissance à deux macles de lois différentes, cependant aucun indice dans les valeurs des paramètres structuraux ne permet de prévoir la formation de l'une ou de l'autre de ces macles. De même, elles sont morphologiquement semblables. Le seul examen au microscope ne permet pas de les distinguer. Les indices des faces de croissance sont identiques: la plus petite dimension du parallélépipède est toujours parallèle à l'axe 4 de la structure-mère *anti*-Fe<sub>2</sub>As et pour ces deux macles, le groupement cristallin est aplati parallèlement à (010).

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 36261: 11 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.

### Références

- BÉNAZETH, S., CARRÉ, D., GUITTARD, M. & FLAHAUT, J. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris*, **280**, 1021–1024.  
 BÉNAZETH, S., CARRÉ, D. & LARUELLE, P. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 33–37.