

NOËL, H., PADIOU, J. & PRIGENT, J. (1975). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **280**, 123–126.

PATRIE, M. & FLAHAUT, J. (1967). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **264**, 395–398.

RODIER, N. & LARUELLE, P. (1970). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **270**, 2127–2130.

RODIER, N. & VOVAN TIEN (1974). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **279**, 817–820.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 673–675

Affinement de la Structure de NdAlO_3 par Diffraction de Neutrons Selon la Méthode du Temps de Vol

PAR GEORGES ROULT

Département de Recherche Fondamentale, Laboratoire de Diffraction Neutronique, Centre d'Etudes Nucléaires, CEA, 38041 Grenoble CEDEX, France

ET RYSZARD PASTUSZAK,* ROGER MARCHAND ET YVES LAURENT

Laboratoire de Chimie Minérale C, LA 254, UER 'SPM', Université de Rennes I, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 19 avril 1982, accepté le 3 février 1983)

Abstract. $M_r = 219.2$, rhombohedral, $R\bar{3}c$, $a_h = 5.3200$ (1), $c_h = 12.9125$ (6) Å ($a_{rh} = 5.2824$ Å; $\alpha = 60^\circ 24'$), $V = 316.5$ Å³, $Z = 6$, $D_c = 6.90$ Mg m⁻³, $T = 293$ K. The structure has been refined by profile analysis of time-of-flight neutron diffraction data. $R_{\text{profile}} = 0.022$ for 212 independent hkl . This rhombohedral perovskite is described in terms of three structural parameters, the octahedron tilt ω , the flattening ζ of the octahedron and the rhombohedral angle.

Introduction. NdAlO_3 présente, comme un grand nombre de composés de formule LnMO_3 (Ln = lanthanide, $M = \text{Al, Sc, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Ga, Rh, In}$), une structure de type perovskite (Khattak & Wang, 1979). La structure idéale de symétrie cubique est exceptionnelle et on observe très souvent une symétrie moins élevée. Les composés qui cristallisent dans les systèmes quadratique, monoclinique et triclinique sont peu nombreux et, de plus, peu étudiés. La déformation orthorhombique est la plus fréquente. Quant à la symétrie rhomboédrique que possèdent les composés LnAlO_3 (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm), seuls ont été étudiés les cas où Ln = La et Pr ($T > 272$ K).

Alors que Geller & Bala (1956) indiquent pour NdAlO_3 le groupe spatial $R\bar{3}m$, une étude structurale permet à Burbank (1970) d'attribuer le groupe $R\bar{3}c$ à PrAlO_3 . De même, des études par différentes techniques: RMN et RPE (Derighetti, Drumheller, Laves, Müller & Waldner, 1965), phonons (Kjems, Shirane, Müller & Scheel, 1973) fournissent pour LaAlO_3 des résultats compatibles avec le groupe spatial $R\bar{3}c$.

Partie expérimentale. On a entrepris l'étude de NdAlO_3 par diffraction de neutrons selon la méthode du temps de vol sur un échantillon pulvérulent. Celle-ci a permis de déterminer sans ambiguïté le groupe $R\bar{3}c$ et de préciser les coordonnées atomiques. En diffraction de rayons X, le néodyme possède un facteur de diffusion atomique très nettement supérieur à ceux de l'aluminium et de l'oxygène et il est difficile d'avoir une grande précision sur les positions atomiques des atomes légers. Au contraire, en diffraction de neutrons, les valeurs des longueurs de Fermi des différents éléments: $b_{\text{O}} = 5,8$, $b_{\text{Al}} = 3,5$ et $b_{\text{Nd}} = 7,69$ fm (Boucherle & Schweizer, 1975) sont comparables et permettent d'obtenir une bonne précision sur les coordonnées atomiques, en particulier celles de l'oxygène. La méthode du temps de vol offre par ailleurs les avantages suivants: très bon pouvoir de résolution et bruit de fond réduit grâce à l'emploi d'un chopper statistique à corrélation (Roult & Buevoz, 1977).

Enfin, l'affinement est effectué grâce à un programme d'analyse de profil de raies de diffraction qui permet d'utiliser un grand nombre de plans réticulaires. Dans l'intervalle compris entre 2,77 et 0,56 Å, l'affinement a été mené sur 212 plans hkl indépendants. Les variables sont les suivantes: quatre paramètres pour définir le bruit de fond, les paramètres a et c de la maille hexagonale, le facteur d'échelle, la coordonnée x des atomes d'oxygène et les facteurs d'agitation thermique isotrope des différents atomes.

On a obtenu un minimum du facteur R sur le profil des raies égale à 0,0217 dans le groupe spatial $R\bar{3}c$ (une seule variable de position) (χ^2 réduit = 1,33). La définition du facteur R_{profil} est celle qui a été donnée par Worlton, Jorgensen, Beyerlein & Decker (1976). Des

* Adresse permanente: Institut de Chimie et de Technologie Inorganique, Ecole Polytechnique, Gdansk, Pologne.

essais dans des groupes moins symétriques: $R3m$ (trois variables) et $R3c$ (quatre variables) (Megaw & Darlington, 1975) n'ont pas permis d'améliorer ce résultat et les différences entre les valeurs des coordonnées variables dans ces groupes et les valeurs fixes dans le groupe $R3c$ ne sont pas significatives.

Discussion. Le Tableau 1 donne les valeurs des coordonnées réduites dans le système d'axes hexagonal et des facteurs d'agitation thermique des différents atomes.*

La Fig. 1 représente les intensités observées et calculées du diagramme de diffraction neutronique.

Le Tableau 2 rassemble les valeurs des distances Al—O et O—O et des angles dans l'octaèdre de coordination de l'aluminium ainsi que les valeurs des distances Nd—O.

On remarque que les six distances Al—O sont égales. En effet, la variation de la coordonnée x des atomes d'oxygène ($x = 0,5477$) à partir de la valeur $x = 0,50$ pour une perovskite non déformée se traduit dans le groupe spatial $R3c$ par une rotation ω des octaèdres selon leur axe ternaire (Megaw & Darlington, 1975). La valeur calculée de l'angle ω est égale à $9,38^\circ$.

Par contre, les angles O—Al—O présentent des écarts par rapport aux valeurs idéales. On observe une déformation de l'octaèdre qui peut être caractérisée par un facteur $1 + \zeta$. Celui-ci est calculé par la relation suivante qui tient compte des paramètres cristallins et de l'angle ω :

$$\frac{c_h}{\sqrt{6}a_h} = \frac{1 + \zeta}{\cos \omega}$$

La valeur négative de $\zeta = -0,0224$ indique un aplatissement homogène des octaèdres selon l'axe ternaire.

La déformation par rapport à une perovskite idéale peut également être caractérisée par l'angle α , proche de 90° , d'une maille pseudo-cubique qui dérive de la maille hexagonale. Dans le cas de NdAlO₃, on trouve: $\alpha_{pc} = 7,4933 \text{ \AA}$, $\alpha_{pc} = 90^\circ 21'$.

Le Tableau 3 rassemble les valeurs de α_{pc} , ω et ζ pour les composés présentant la symétrie $R3c$. La valeur des angles α est toujours supérieure à 90° alors qu'elle est

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38391: 5 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.

Tableau 1. *Coordonnées atomiques et facteurs de température (\AA^2)*

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.					
	Position	x	y	z	B(\AA^2)
Nd	6 (a)	0	0	$\frac{1}{2}$	0,49 (2)
Al	6 (b)	0	0	0	0,48 (4)
O	18 (e)	0,5477 (2)	0	$\frac{1}{2}$	0,69 (1)

Tableau 2. *Distances interatomiques (\AA) et angles ($^\circ$)*

Octaèdre de coordination de Al			
Al—O	1,892 (1) ($\times 6$)		
O ^I —O ^{II}	3,784 (0)*	O ^I —Al—O ^{II}	180,00 (2)
O ^I —O ^{III}	2,696 (0)	O ^I —Al—O ^{III}	90,88 (2)
O ^I —O ^{IV}	2,655 (0)	O ^I —Al—O ^{IV}	89,12 (2)
O ^I —O ^V	2,696 (1)	O ^I —Al—O ^V	90,87 (2)
O ^I —O ^{VI}	2,655 (0)	O ^I —Al—O ^{VI}	89,13 (2)
O ^{II} —O ^{III}	2,655 (0)	O ^{II} —Al—O ^{III}	89,12 (2)
O ^{II} —O ^{IV}	2,696 (0)	O ^{II} —Al—O ^{IV}	90,88 (2)
O ^{II} —O ^V	2,655 (0)	O ^{II} —Al—O ^V	89,13 (2)
O ^{II} —O ^{VI}	2,696 (1)	O ^{II} —Al—O ^{VI}	90,87 (2)
O ^{III} —O ^{IV}	3,784 (0)	O ^{III} —Al—O ^{IV}	180,00 (2)
O ^{III} —O ^V	2,696 (1)	O ^{III} —Al—O ^V	90,87 (2)
O ^{III} —O ^{VI}	2,656 (0)	O ^{III} —Al—O ^{VI}	89,13 (2)
O ^{IV} —O ^V	2,656 (0)	O ^{IV} —Al—O ^V	89,13 (2)
O ^{IV} —O ^{VI}	2,696 (1)	O ^{IV} —Al—O ^{VI}	90,87 (2)
O ^V —O ^{VI}	3,785 (1)	O ^V —Al—O ^{VI}	180,00 (3)
Environnement de Nd			
Nd—O ^{VI}	2,406 (1)	Nd—O ^{VI}	2,656 (0)
Nd—O ^{VII}	2,406 (1)	Nd—O ^{VI}	2,657 (0)
Nd—O ^{IX}	2,406 (0)	Nd—O ^{XII}	2,657 (0)
Nd—O ^{III}	2,656 (0)	Nd—O ^{XIII}	2,914 (1)
Nd—O ^{IV}	2,656 (0)	Nd—O ^{XIV}	2,914 (1)
Nd—O ^X	2,656 (0)	Nd—O ^{XV}	2,914 (0)

Code de symétrie

(i) $-\frac{2}{3} + x, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3} + z$	(ix) $1-x, 1-x, z$
(ii) $\frac{2}{3}-x, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}-z$	(x) $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}-x, \frac{1}{3}+z$
(iii) $\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}+x, -\frac{1}{3}+z$	(xi) $\frac{1}{3}-x, -\frac{1}{3}, \frac{1}{3}+z$
(iv) $-\frac{1}{3}, \frac{1}{3}-x, \frac{1}{3}-z$	(xii) $-\frac{2}{3}+x, -\frac{1}{3}+x, \frac{1}{3}+z$
(v) $\frac{1}{3}-x, \frac{2}{3}-x, -\frac{1}{3}+z$	(xiii) $x, 0, z$
(vi) $-\frac{1}{3}+x, -\frac{2}{3}+x, \frac{1}{3}-z$	(xiv) $0, x, z$
(vii) $-1+x, 0, z$	(xv) $-x, -x, z$
(viii) $0, -1+x, z$	

* = 0 signifie que l'écart type est inférieur à 10^{-3} \AA .

Tableau 3. *Angle rhomboédrique, angle de rotation et déformation des octaèdres dans le cas de perovskites possédant le groupe spatial $R3c$*

Composé	α_{pc}	ω	$\zeta \times 10^2$	Références
LaAlO ₃	90°05'	5,8°	-0,73	Müller, Berlinger & Waldner (1968)
PrAlO ₃	90°21'	6,5	-1,55	Burbank (1970)
BaTbO ₃	90°17'	7,5	-1,59	Jacobson, Tofield & Fender (1972)
NdAlO ₃	90°21'	9,4	-2,24	Ce travail
LaCoO ₃	90°42'	10,3	-3,39	Menyuk, Dwight & Raccach (1967)

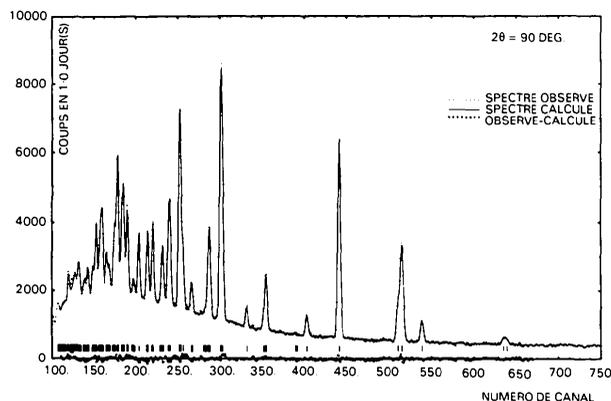


Fig. 1. Intensités observées et calculées du diagramme de diffraction neutronique selon la méthode du temps de vol. Les repères placés au-dessous du profil indiquent la position des différents plans réticulaires.

inférieure à 90° lorsque les composés possèdent les groupes spatiaux $R3m$ ou $R3c$ (Megaw & Darlington, 1975).

La valeur de la distance Al—O trouvée égale à 1,892 Å, permet de calculer le paramètre a d'une maille cubique perovskite hypothétique: $a = 2d(\text{Al—O}) = 3,784$ Å. On en déduit dans ce cas la distance Nd—O = $a/\sqrt{2} = 2,676$ Å dans un cubo-octaèdre NdO_{12} régulier ainsi que les douze distances O—O dans l'octaèdre AlO_6 , égales aussi à 2,676 Å. La déformation de la structure conduit à observer deux sortes de distances O—O. La première, égale à 2,696 Å, concerne les atomes situés dans des plans perpendiculaires à l'axe [111]; la seconde, égale à 2,655 Å et relative à des distances entre ces plans, est plus courte et caractérise l'aplatissement de l'octaèdre.

Le cubo-octaèdre NdO_{12} est également déformé et on observe trois types de liaisons Nd—O. Perpendiculairement à l'axe [111], il existe six oxygène qui forment avec le néodyme un plan. De plus, trois oxygène sont situés dans un plan supérieur et trois autres dans un plan inférieur. La distance entre Nd et ces six derniers oxygène est égale à 2,656 Å. Dans le plan médian, on observe trois distances Nd—O plus courtes = 2,406 Å et trois oxygène significativement plus éloignés = 2,914 Å. Il en résulte que la coordinence du néodyme tend vers neuf, valeur qu'on retrouve dans le composé $\text{Nd}_2\text{AlO}_3\text{N}$

(Marchand, Pastuszak, Laurent & Roul, 1982) qui possède une structure de type K_2NiF_4 , donc apparentée à la structure perovskite.

Références

- BOUCHERLE, J. X. & SCHWEIZER, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2745–2746.
 BURBANK, R. D. (1970). *J. Appl. Cryst.* **3**, 112–120.
 DERIGHETTI, B., DRUMHELLER, J. E., LAVES, F., MÜLLER, K. A. & WALDNER, F. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 557.
 GELLER, S. & BALA, V. B. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 1019–1025.
 JACOBSON, A. J., TOFIELD, B. C. & FENDER, B. E. F. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 956–961.
 KHATTAK, C. P. & WANG, F. F. Y. (1979). *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Tome 3, édité par K. A. Gschneidner & L. Eyring, p. 525. Amsterdam: North-Holland.
 KJEMS, J. K., SHIRANE, G., MÜLLER, K. A. & SCHEEL, H. J. (1973). *Phys. Rev. B*, **8**, 1119–1124.
 MARCHAND, R., PASTUSZAK, R., LAURENT, Y. & ROULT, G. (1982). *Rev. Chim. Minér.* **19**, 684–689.
 MEGAW, H. D. & DARLINGTON, C. N. W. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 161–173.
 MENYUK, N., DWIGHT, K. & RACCAH, P. M. (1967). *J. Phys. Chem. Solids*, **28**, 549–556.
 MÜLLER, K. A., BERLINGER, W. & WALDNER, F. (1968). *Phys. Rev. Lett.* **21**, 814–817.
 ROULT, G. & BUEVOZ, J. L. (1977). *Rev. Phys. Appl.* **12**, 581–590.
 WORLTON, T. G., JORGENSEN, J. D., BEYERLEIN, R. A. & DECKER, D. L. (1976). *Nucl. Instrum. Methods*, **137**, 331–337.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 675–677

Structures of Five Large-Period Polytypes of Cadmium Iodide

BY S. K. CHAUDHARY, G. K. CHADHA AND G. C. TRIGUNAYAT

Department of Physics and Astrophysics, University of Delhi, Delhi-110007, India

(Received 30 September 1982; accepted 7 February 1983)

Abstract. The crystal structures of the five new large-period polytypes $16H_{10}$, $18H_7$, $24H_{10}$, $30H_6$ and $32H_3$ of cadmium iodide have been determined. The structures are represented as $2112(11)_5$, $222112(11)_4$, $(22)_3(11)_31221$, $22(11)_522(11)_6$ and $(22)_6112211$ in Zhdanov notation. They all belong to the space group $P3m1$.

Introduction. The phenomenon of polytypism exhibited by a large number of substances has attracted solid-state physicists because different polytypic modifications of a substance possess different semiconducting, dielectric, optical and photovoltaic properties, which depend upon the crystal structures of the various modifications. With the determination of the complete crystal structures for a large number of polytypes of

prominent polytypic compounds like silicon carbide and cadmium iodide, a vast amount of precise structural data has accumulated, which has already found use in several ways in understanding the formation of polytypes and the phase transitions observed in them. From the analysis of the known crystal structures, the existence of structural series was pointed out by Mitchell (1955, 1956, 1957) in the polytypes of SiC and CdI_2 , viz the series $[(33)_n32]_3$ and $[(22)_n11]$, respectively, the implications of which were discussed later by Trigunayat (1971). The structural data available on the polytypes of SiC, ZnS and CdI_2 have been employed by Srinivasan & Parthasarathi (1973) for a statistical analysis of Zhdanov sequences, to yield semi-empirical, semi-theoretical rules regarding the occurrence and distribution of polytypes. Similarly,