

Structure de l'Oxysélénure de Lanthane et de Gallium, (LaO)GaSe₂

PAR SIMONE BÉNAZETH, MICHELINE GUITTARD ET PIERRE LARUELLE

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

(Reçu le 4 octobre 1982, accepté le 28 novembre 1983)

Abstract. $M_r = 382.5$, orthorhombic, $P2_1ab$, $a = 5.951(3)$, $b = 5.963(3)$, $c = 12.256(7)$ Å, $V = 434.9(7)$ Å³, $Z = 4$, $D_x = 5.84$ Mg m⁻³, $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 31.3$ mm⁻¹, $F(000) = 652.9$, $T = 293$ K, final $R = 0.06$ for 520 independent reflections. The structure is formed by alternating (LaO) and (GaSe₂) layers, parallel to the (001) plane. Consisting of layers of rare-earth tetrahedra centred on oxygen atoms it resembles the (CeO)₄Ga₂S₃ structure, but is very different from that of LaGaOS₂.

Introduction. Les oxysulfures mixtes formés par les lanthanides légers R avec d'autres métaux ont des structures que l'on peut rattacher à deux arrangements fondamentalement différents. Dans les uns, les structures sont feuilletées et font intervenir des feuillets (RO) qui enserrant des feuillets de sulfures métalliques; le second métal n'est lié qu'au soufre. Dans les autres des enchaînements tridimensionnels d'atomes se forment et les deux atomes métalliques sont également liés à l'oxygène et au soufre.

Nous avons entrepris une étude parallèle avec les sélénures pour voir l'effet de la substitution du soufre par le sélénium. Dans cette série, seule la structure de LaCrSe₂O a été décrite par Vovan & Nguyen-Huy Dung (1981): elle est isotype de celle de CeCrS₂O (Dugué, Vovan & Villers, 1980), elle appartient au groupe des structures tridimensionnelles.

Partie expérimentale. (LaO)GaSe₂ est obtenu sous forme polycristalline, en chauffant le mélange équimoléculaire d'oxysélénure de lanthane et de sélénure de gallium (Ga₂Se₃) en ampoule scellée sous vide à 1173 K. Le composé n'existe qu'à une température inférieure à 1273 K. Au dessus de cette température c'est la phase (LaO)₄Ga₂Se₃ qui est obtenue par trempe. Au cours du refroidissement lent, la phase (LaO)GaSe₂ ne se reforme pas, mais on obtient la phase (LaO)₄Ga_{1.33}Se₄. En conséquence, la synthèse de monocristaux de (LaO)GaSe₂ de taille exploitable en cristallographie ne peut se mener par fusion du produit, suivie d'un refroidissement lent. Nous avons alors mis à profit la présence d'un eutectique pour $n = 0,87$ [$n = \text{Ga}_2\text{Se}_3 / (\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{La}_2\text{O}_3\text{Se})$] qui fond à 1190 K. La préparation ainsi obtenue par fusion et refroidis-

sement lent comprend plusieurs espèces cristallines. Les cristaux de (LaO)GaSe₂ sont transparents et se reconnaissent à leur couleur verte.

Forme, dimensions du cristal: lamelle à base carrée, $64 \times 64 \times 12$ µm. Diffractomètre utilisé: Syntex P2₁. 10 réflexions utilisées pour déterminer les paramètres de la maille; $13,69^\circ < 2\theta < 20,04^\circ$. 1000 réflexions indépendantes mesurées (valeurs minimales et maximales des indices h, k, l : 0,0,0 et 9,9,18); $2\theta_{\text{max}} = 70^\circ$. Balayage en $\omega - 2\theta$ [$2\theta_1 - 0,7^\circ$; $2\theta_2 + 0,7^\circ$; $\theta_1 \rightarrow K\alpha_1$, $\theta_2 \rightarrow K\alpha_2$, Mo monochromateur]. Réflexions de référence utilisées pour tester la stabilité des mesures d'intensité: 220 et 200; écart-type relatif σ_i sur les mesures d'intensité de ces réflexions 0,037. Conditions d'extinction systématique $hk0$ $k \neq 2n$, $h0l$ $h \neq 2n$. Il existe une sous-structure quadratique $a' \simeq a\sqrt{2}/2 \simeq b\sqrt{2}/2$, $c' = c$. $\mu(\text{Mo } K\alpha)$: calculé en utilisant les coefficients d'absorption massique donnés par Cromer & Liberman (1970).

Dans un premier temps, les dimensions du cristal ont été affinées en utilisant le programme FACIES d'optimisation de la correction d'absorption (Rigoult, Tomas & Guidi-Morosini, 1979) sur les réflexions 220, 200, 400, 133 mesurées à l'aide d'un balayage en ψ . Les indices des faces limitant le cristal sont (001), (00 $\bar{1}$), (100), ($\bar{1}00$), (010), (0 $\bar{1}0$). Dans un deuxième temps, nous avons calculé la correction d'absorption proprement dite en utilisant le programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965). Au cours de cette correction, le facteur de transmission de l'intensité vaut en moyenne 0,51.

Nombre de réflexions considérées comme observées 520; $I \geq 3\sigma(I)$ où $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_l^2 I^2)^{1/2}$ avec σ_c = écart-type sur le taux de comptage. Le cristal utilisé est de qualité médiocre; près de la moitié des réflexions (480 sur 1000) pour la plupart dues à la structure complémentaire, doivent être retirées des données expérimentales car elles présentent une trop grande erreur relative de mesure. De plus, en ce qui concerne les 520 réflexions restantes, les facteurs de structures observés F_o qui leur sont associés, sont, pour beaucoup, faibles et distribués suivant une loi de décroissance sensiblement exponentielle: si on regroupe ces F_o en dix classes d'égale largeur, les effectifs décroissent de moitié d'une classe à l'autre et la première classe des F_o , ceux qui

sont les plus faibles, regroupe déjà près de la moitié des réflexions. Cette répartition est liée au volume du cristal et explique la valeur encore élevée de l'indice cristallographique R obtenue à la fin de détermination de la structure.

Méthode de l'atome lourd et affinement des paramètres structuraux en utilisant les facteurs de structure F . Programme d'affinement de Busing (1971) dans lequel est introduite la correction de l'extinction secondaire selon Becker & Coppens (1975). Les facteurs de structure corrigés de la diffusion anormale pour tous les atomes sont ceux de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Choix du groupe spatial $Pmab$ ou $P2_1ab$ d'après les extinctions. $P2_1ab$ est mis en évidence par le test de génération d'harmonique 2 en optique non linéaire. La déconvolution de la fonction de Patterson tridimensionnelle donne la position de l'atome de lanthane. Des synthèses de Fourier successives alternées avec des cycles d'affinement permettent de localiser les atomes de sélénium et l'oxygène. Cette structure partielle de laquelle est exclu l'atome de gallium est presque quadratique et constitue la sous-structure observée sur les clichés de diffraction. Le résidu R atteint alors 0,25.

Les cartes de séries de Fourier des différences $F_o - F_c$ permettent ensuite de localiser le gallium. De nouveaux cycles d'affinement sont alors effectués en utilisant, pour tous les atomes, sauf l'oxygène, des paramètres thermiques anisotropes. En effet, ces paramètres relatifs à l'oxygène prenaient au cours des affinements, des valeurs dépourvues de tout sens physique: l'oxygène est donc décrit comme présentant une agitation thermique isotrope.

Nous avons aussi appliqué aux F_o une correction d'extinction secondaire isotrope. L'indice résiduel descend alors à 0,06, l'indice pondéré vaut 0,04, l'indice S est égal à 1,80.* Le schéma de pondération correspond à $w_F = 1/\sigma^2(F) = I/\sigma^2(I)$. Au dernier affinement des paramètres: valeur maximale du rapport $\Delta/\sigma = 1,08$, et valeur moyenne = 0,22; valeur maximale et minimale de la densité électronique de la série de Fourier des différences: 1,87 et $-3,07 \text{ e } \text{Å}^{-3}$. Calcul des longueurs de liaison à l'aide du programme ORFFE3 (Busing, Martin & Levy, 1971).

Discussion. Les paramètres atomiques sont donnés dans le Tableau 1.

La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (110). Considérons tout d'abord l'environnement du lanthane, quatre atomes d'oxygène et quatre atomes de sélénium lui assurent la coordinence huit.

* 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 39063; 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. Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique

$$B_{eq} = \frac{4}{3} \sum_i \beta_i a_i^2$$

	Site	x	y	z	$B_{eq}(\text{Å}^2)$
La	4(a)	$\frac{1}{2}$	0,0027 (3)	0,0965 (2)	0,72 (3)
Se(1)	4(a)	0,250 (1)	0,0258 (5)	0,4147 (3)	0,95 (6)
Se(2)	4(a)	0,253 (1)	0,5073 (7)	0,2200 (3)	1,15 (6)
Ga	4(a)	0,1543 (8)	0,4222 (6)	0,3984 (3)	1,10 (7)
O	4(a)	0,012 (5)	0,246 (5)	-0,001 (2)	0,9 (2)*

* B_{iso} .

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å) avec leurs écarts-type

O—La	2,35 (3)	Ga—Se(2)	2,321 (6)
O—La ^I	2,39 (3)	Ga—Se(1 ^{III})	2,436 (8)
O—La ^{II}	2,45 (3)	Ga—Se(1 ^{IV})	2,438 (6)
O—La ^{III}	2,47 (3)	Ga—Se(1)	2,440 (5)
La—Se(2 ^{IV})	3,319 (4)		
La—Se(2 ^{III})	3,322 (7)		
La—Se(2 ^V)	3,355 (8)		
La—Se(2)	3,368 (5)		

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

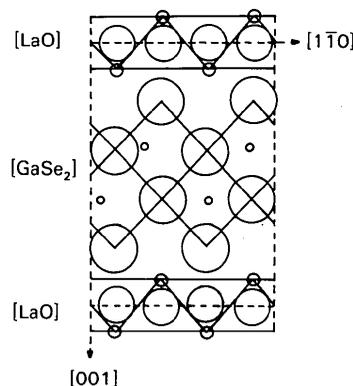


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (110). Les cercles de diamètres croissants représentent respectivement les atomes de gallium, de lanthane, d'oxygène et de sélénium.

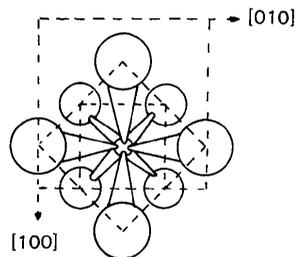


Fig. 2. Environnement de l'atome de lanthane. Projection sur le plan (001). Les cercles de diamètres croissants représentent respectivement les atomes de lanthane (cote 0,0965), d'oxygène (cote 0,22) et de sélénium (cote 0,22).

Avec l'oxygène, le lanthane forme des feuillets $(\text{LaO})_n$ qui s'étirent perpendiculairement à l'axe $[001]$ pseudo-quadratique. Ces feuillets sont constitués de tétraèdres OLa_4 ayant pour centres les atomes d'oxygène. Ils présentent de courtes distances La-O (Tableau 2), montrant un caractère covalent de la liaison et sont analogues aux feuillets déjà décrits dans de nombreux oxysulfures de terres rares comme $(\text{CeO})\text{BiS}_2$ (Céolin & Rodier, 1976), $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$, $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ (Jaulmes, Godlewski, Palazzi & Etienne, 1982), $(\text{LaO})\text{AgS}$ (Palazzi & Jaulmes, 1981). Les quatre atomes d'oxygène comme les quatre atomes de sélénium sont disposés dans deux plans perpendiculaires à l'axe $[001]$ aux sommets de deux quadrilatères presque carrés. Ils forment un antiprisme à base carrée au centre duquel se trouve le lanthane (Fig. 2). Comme le montrent leurs distances interatomiques (Tableau 2) (3,32 à 3,37 Å) les liaisons La-Se sont plutôt longues. Un cinquième atome de sélénium situé à une distance de 3,88 Å de l'atome de lanthane en est trop éloigné pour engager avec lui une liaison chimique. L'ensemble des atomes de lanthane et de sélénium reste très proche de deux plans perpendiculaires à Ox en $x = 0,25$ et $x = 0,75$. Ils forment avec l'oxygène une structure partielle presque centrosymétrique qui ressemble à la structure partielle incluant les atomes de cérium, d'oxygène et de soufre de $(\text{CeO})\text{BiS}_2$ (Céolin & Rodier, 1976).

Le gallium est entouré de quatre atomes de sélénium formant un tétraèdre à l'intérieur duquel il occupe une position excentrée. Cet environnement du gallium est très différent de l'environnement du bismuth dans $(\text{CeO})\text{BiS}_2$. En effet, le bismuth y est hexacoordiné, il se place sur l'axe quaternaire d'un octaèdre formé d'atomes de soufre, allongé parallèlement à c .

A la différence des composés $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$ et $(\text{LaO})_4\text{As}_2\text{S}_5$ qui montrent à la fois des sites anioniques (S^{2-}) et cationiques ($\text{Ga}^{3+}, \text{As}^{3+}$) simultanément lacunaires, $(\text{LaO})\text{GaSe}_2$ ne présente aucune lacune ni sur les sites du sélénium, ni sur ceux du gallium.

La structure feuilletée de $(\text{LaO})\text{GaSe}_2$ se rapproche de celle de $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$, par la présence de couches planes de tétraèdres de terres rares et d'oxygène. Elle est très différente de la structure de LaGaOS_2 (Jaulmes, 1978) qui ne présente pas de feuillets $(\text{LaO})_n$ et dans laquelle les atomes de gallium sont liés simultanément à deux atomes d'oxygène et deux atomes de soufre.

Références

- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 BUSING, W. R. MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORFFE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
 CÉOLIN, R. & RODIER, N. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 1476–1479.
 CROMER, D. T. & LIBERMAN, D. (1970). *J. Chem. Phys.* **53**, 1891–1898.
 DUGUÉ, J., VOVAN, T. & VILLERS, J. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1294–1297.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 72, 98, 148–151. Birmingham: Kynoch Press.
 JAULMES, S. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 2610–2612.
 JAULMES, S., GODLEWSKI, E., PALAZZI, M. & ETIENNE, J. (1982). *Acta Cryst.* **B38**, 1707–1710.
 MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
 PALAZZI, M. & JAULMES, S. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 1337–1339.
 RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI-MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 587–590.
 VOVAN, T. & NGUYEN-HUY DUNG (1981). *C. R. Acad. Sci.* **293**, 933–936.