

Etude Structurale des Polytypes à Deux Anions $LSeF$ ($L = Y, Ho, Er \dots$).
IV. Structure Cristalline du Polytype Monoclinique à Huit Couches du Fluoroséléniure
d'Yttrium 'YSeF' 8M

PAR NGUYEN-HUY-DUNG ET PIERRE LARUELLE

Laboratoire de Physique (Laboratoire de Chimie Minérale Structurale 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 25 janvier 1977, accepté le 21 avril 1977)

The crystal structure of the eight-layer polytype 8M 'YSeF' [$a = 9.935(3)$, $b = 25.420(1)$, $c = 4.094(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 97.50(2)^\circ$, $Z = 16$; space group $P2_1/m$] has been solved by the heavy-atom method and refined by the least-squares method to a final $R = 0.064$. The stacking sequence observed in this polytype is $-SSSTSTSTSSS-$, where S and T layers are related to each other by a pseudo glide plane a . As in polytype 10M 'YSeF' there is a partially occupied anion site; this is discussed.

Introduction

L'étude systématique des polytypes du fluoroséléniure d'yttrium ou de lanthanides lourds, de formule générale $LSeF$ ($L = Y, Ho, Er \dots$), nous a conduit à établir les structures cristallines des polytypes orthorhombiques 2O (Nguyen-Huy-Dung, 1973), 6O (Nguyen-Huy-Dung, Dagron & Laruelle, 1975a), monoclinique 4M (Nguyen-Huy-Dung, Dagron & Laruelle, 1975b) et 10M (Nguyen-Huy-Dung & Laruelle, 1977), par diffraction de rayons X. Par ailleurs, les techniques de diffraction et de microscopie électronique à haute résolution ont été utilisées pour mettre en évidence les diverses séquences d'empilement des couches S et T des polytypes des séries orthorhombique et monoclinique (Van Dyck, Van Landuyt, Amelinckx, Nguyen-Huy-Dung & Dagron, 1976a,b).

En vue de trouver des causes susceptibles d'expliquer l'existence de ces divers polytypes, nous avons étudié la structure du polytype 8M, objet de ce travail. Rappelons que parmi les polytypes $LSeF$ dont les structures ont été établies aux rayons X, le polytype 10M présente une légère non-stoechiométrie au niveau du site de l'atome de fluor situé dans la couche centrale de la triade SSS (Nguyen-Huy-Dung & Laruelle, 1977). Cette particularité ne peut évidemment pas être mise en évidence au microscope électronique à haute résolution; il nous a donc paru intéressant de voir en particulier si elle existe ou non dans le polytype 8M.

Les monocristaux de 'YSeF' 8M ont été préparés par Dagron (1972) par combinaison de YF_3 avec Y_2Se_3 et cristallisation vers 1080°C.

Données expérimentales

Le cristal choisi pour l'étude structurale du polytype 'YSeF' 8M est transparent, de couleur jaune pâle et présente une forme assimilable à un cylindre ($64 \times 72 \times 180 \mu m$) dont l'axe coïncide avec la rangée $[001]$. Les constantes du réseau sont: $a = 9,935(3)$, $b = 25,420(1)$, $c = 4,094(2)$ Å, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 97,50(2)^\circ$; réseau monoclinique: $\rho_{exp} = 4,80$, $\rho_{calc} = 4,84$ g cm $^{-3}$, $Z = 16$, $\mu = 378$ cm $^{-1}$ ($\lambda = 0,7107$ Å).

Sur les clichés de précession, les réflexions $00l$ sont telles que $l = 2n$. Les groupes spatiaux $P2_1$ et $P2_1/m$ sont compatibles avec cette condition. Mais comme 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 des miroirs m perpendiculaires à l'axe 2_1 , ce qui permet de préférer *a priori* le groupe spatial $P2_1/m$. Ce point de vue est conforté par le calcul des facteurs de structure normalisés qui sont égaux, à quelques centièmes près, pour les réflexions homologues des strates de même parité en l .

Les intensités de 1800 réflexions indépendantes sont mesurées jusqu'à l'angle $2\theta = 42^\circ$ sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Syntex, en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du molybdène (monochromateur de graphite) et un balayage en $\omega - 2\theta$ dans l'intervalle des angles $-0,7 + 2\theta_1$ et $+0,7 + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'ondes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Elles sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation, puis mises à l'échelle absolue suivant la méthode statistique de Wilson.

Les corrections d'absorption sont effectuées d'après le programme de J. A. Ibers, en utilisant la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Détermination de la structure

La structure de ce polytype monoclinique à huit couches a été déterminée par la méthode de l'atome lourd. L'interprétation de la fonction de Patterson $P(u,v,w)$ a permis de reconnaître un pic multiple (de coordonnées $u = 0,86; v = 0,12; w = 0,50$) résultant de la superposition de différents vecteurs Y–Y et Se–Se mais correspondant également à un pic d'inversion d'atomes d'yttrium dont les coordonnées probables sont alors $x = 0,43; y = 0,06; z = 0,25$. A partir de ce pic d'inversion, la méthode de superposition de Buerger (1959) permet une première approche de la structure. Des considérations d'encombrement stérique permettent de distinguer les atomes de sélénium et d'yttrium dont les facteurs de diffusion sont proches. D'autre part, les atomes d'yttrium sont disposés par paires de telle sorte que les vecteurs Y–Y et $a/2$ sont quasi-équipollents. Il nous est ainsi possible de déterminer les coordonnées de tous les atomes 'lourds' d'yttrium et de sélénium, et par la suite, d'entreprendre un affinement de leurs coordonnées atomiques par la méthode des moindres carrés, d'après le programme de Busing, Martin & Levy (1962). Les facteurs de

diffusion employés sont ceux publiés par Cromer & Waber (1965) et corrigés de la diffusion anormale (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). Un calcul d'une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) permet la localisation des atomes de fluor. La composition initialement prévue pour le polytype 8M étant YSeF, il est nécessaire de localiser huit atomes de fluor indépendants. Or l'atome F(8) situé au milieu de la triade SSS présente un facteur d'agitation thermique anormalement élevé ($B = 8 \text{ \AA}^2$), ce qui peut être l'indice, pour ce site que nous désignerons par X, d'une

Tableau 2. Distances interatomiques en Å

La position équivalente à (x,y,z) est désignée par (i): $(1-x, 1-y, 1-z)$. Les translations $(x-1)$ et $(y-1)$ sont affectées des signes prime et seconde, la translation $(x+1)$ sera affectée du signe tierce.

Tableau 1. Paramètres de position et d'agitation thermique isotrope des atomes de 'YSeF' 8M

Le site X a un facteur d'occupation égal à 0,499 (12). Pour tous les autres sites ce facteur vaut 1.

	x	y	z	B (Å²)
Y(1)	0,4333 (8)	0,0630 (3)	0,25	1,16 (0,12)
Y(2)	0,9370 (8)	0,0646 (3)	0,25	1,41 (0,12)
Y(3)	0,0171 (6)	0,3170 (2)	0,25	1,02 (0,16)
Y(4)	0,5172 (7)	0,3080 (3)	0,25	1,11 (0,16)
Y(5)	0,1008 (6)	0,5666 (2)	0,25	0,94 (0,17)
Y(6)	0,5983 (6)	0,5586 (2)	0,25	0,87 (0,18)
Y(7)	0,1805 (7)	0,8190 (2)	0,25	1,06 (0,13)
Y(8)	0,6837 (7)	0,8069 (2)	0,25	1,15 (0,14)
Se(1)	0,2040 (7)	0,1179 (3)	0,25	1,20 (0,15)
Se(2)	0,6668 (7)	0,0094 (3)	0,25	1,41 (0,15)
Se(3)	0,2909 (8)	0,3662 (3)	0,25	1,07 (0,16)
Se(4)	0,7540 (7)	0,2569 (3)	0,25	1,13 (0,16)
Se(5)	0,3728 (8)	0,6160 (3)	0,25	1,33 (0,16)
Se(6)	0,8385 (8)	0,5090 (3)	0,25	1,20 (0,16)
Se(7)	0,4579 (7)	0,8661 (2)	0,25	1,11 (0,15)
Se(8)	0,9219 (7)	0,7583 (3)	0,25	1,16 (0,16)
F(1)	0,850 (3)	0,145 (1)	0,25	1,46 (0,65)
F(2)	0,376 (3)	0,227 (1)	0,25	0,73 (0,56)
F(3)	0,930 (4)	0,398 (1)	0,25	2,65 (0,90)
F(4)	0,463 (3)	0,476 (1)	0,25	1,57 (0,70)
F(5)	0,020 (3)	0,648 (1)	0,25	1,56 (0,70)
F(6)	0,540 (3)	0,725 (1)	0,25	1,21 (0,66)
F(7)	0,095 (3)	0,904 (1)	0,25	2,49 (0,75)
X	0,004 (7)	0,985 (2)	0,25	2,51 (1,62)

	Distance	Multiplicité
Polyèdre de type I		
Y(1)–Se(1)	2,82 (1)	1
–Se(2)	2,84 (1)	1
–Se(7')	2,84 (1)	2
–Se(2'')	2,84 (1)	2
Polyèdres de type II		
Y(3)–Se(3)	2,84 (1)	1
–Se(8')	2,92 (1)	2
–Se(4)'	2,85 (1)	1
–F(5'')	2,27 (1)	2
–F(3)''	2,34 (4)	1
Y(4)–Se(3)	2,85 (1)	1
–Se(4)	2,83 (1)	1
–Se(5')	2,92 (1)	2
–F(2)	2,32 (1)	1
–F(6')	2,26 (1)	2
Y(5)–Se(5)	2,82 (1)	1
–Se(6')	2,92 (1)	2
–Se(6)'	2,81 (1)	1
–F(5)	2,32 (3)	1
–F(3')	2,26 (1)	2
Y(6)–Se(5)	2,83 (1)	1
–Se(6)	2,84 (1)	1
–Se(3')	2,91 (1)	2
–F(4)	2,33 (3)	1
–F(4')	2,28 (1)	2
Y(7)–Se(7)	2,85 (1)	1
–Se(4')	2,94 (1)	2
–Se(8)'	2,82 (1)	1
–F(1')	2,27 (1)	2
–F(7)	2,41 (3)	1
Y(8)–Se(7)	2,86 (1)	1
–Se(8)	2,81 (1)	1
–Se(1')	2,92 (1)	2
–F(6)	2,35 (3)	1
–F(2')	2,27 (1)	2
Polyèdre de type III		
Y(2)–Se(2)	2,86 (1)	1
–Se(1)'''	2,81 (1)	1
–F(1)	2,32 (3)	1
–F(7')	2,24 (1)	2
–X'	2,51 (4)	2
–X	2,20 (7)	1

occupation partielle. Sur une série de Fourier des différences ($F_o - F_c$) apparaît en effet un atome qui possède deux fois moins d'électrons qu'un atome de fluor, mais qui a la même distribution d'électrons dans l'espace. Ainsi l'hypothèse d'un désordre dynamique qui étendrait le nuage électronique de part et d'autre du plan m semble exclue. De même, une distribution statistique de cet atome de fluor sur des sites proches et équiprobables situés de part et d'autre du miroir m (ce qui serait susceptible d'augmenter le facteur d'agitation thermique B) donnerait une densité électronique de forme différente de celle d'un atome de fluor normal. Or la densité électronique étudiée à trois dimensions est très précisément la même, à un facteur 0,5 près, que celle d'un atome de fluor entier. La première hypothèse à retenir est donc celle d'une occupation partielle du site. La même observation a été faite avec le polytype 10M.

Pour évaluer le taux d'occupation du site X , nous procéderons, à cause des corrélations fortes qui se manifestent entre facteurs d'agitation thermique et facteurs d'occupation des sites, à un affinement simultané des paramètres de positions des atomes et:

– dans une première étape, du facteur de température B global pour la structure;

– dans une deuxième étape, du facteur d'occupation du site X (après avoir affecté à chaque atome, la valeur du facteur de température déterminée au cours de l'étape précédente);

– dans une troisième étape (le facteur d'occupation du site X étant maintenu constant) des facteurs d'agitation thermique individuels;

– dans une dernière étape, du facteur d'occupation du site X .

Au bout de quatre cycles le facteur d'occupation atteint 0,499 et le facteur R se stabilise à 0,064 en introduisant dans le calcul 672 réflexions répondant au critère $I > 2\sigma(I)$. L'écart-type $\sigma(I)$ sur les intensités est déduit des taux de comptage effectués par l'appareil.

Le schéma de pondération $W_F = 1/\sigma_F^2 = 4Lp \times [I/\sigma^2(I)]$ (où Lp désigne le facteur de Lorentz-polarisation) permet d'obtenir, dans ces conditions, un R_w égal à 0,055.

Si nous considérons les résultats de l'affinement, le cristal étudié posséderait la composition $YSeF_{0,937}$. Le composé serait légèrement non-stoechiométrique. Pour réaliser l'équilibre des charges électriques entre anions et cations, nous pourrions: (1) supposer que le site X peut être occupé par de l'oxygène, cette hypothèse ne pouvant être écartée *a priori*, quelque soin que l'on prenne pour obtenir la cristallisation de l'échantillon à l'abri de l'oxygène; (2) admettre, en outre, puisque O^{2-} et F^- ont sensiblement les mêmes facteurs de diffusion, la valeur de 0,50 du taux d'occupation de ce site, compte tenu de l'écart-type assez élevé (0,12) sur la valeur (0,499) obtenue après affinement. Nous aboutissons à la composition $Y_{16}Se_{16}F_{14}O$ l'oxygène occupant alors le site de façon partielle en désordre

statistique. Lors de l'affinement final, après introduction des facteurs de diffusion de l'atome d'oxygène, nous attribuons à ce dernier les paramètres de position et d'agitation thermique de l'atome F(8) calculés précédemment en supposant le site X occupé statistiquement à 50%. La substitution d'un atome d'oxygène à 0,5 atome de fluor fait passer le R de 0,0644 à 0,0645 et le R pondéré, R_w , de 0,05489 à 0,05495, ce qui n'est pas significatif d'après le critère d'Hamilton (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1974). La présence d'un oxygène sur ce site est donc compatible avec l'ensemble des observations. Les résultats de l'affinement sont indiqués dans le Tableau 1, et les principales distances dans le Tableau 2.*

Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection de la structure du polytype 8M sur le plan (001). Les atomes d'yttrium présentent trois types de coordinence, six, sept et huit, correspondant respectivement aux polyèdres de types I, II et III. Les couches S et T y présentent la même géométrie que celle observée avec les polytypes 6O, 4M et 10M (Nguyen-Huy-Dung *et al.*, 1975*a,b*; Nguyen-Huy-Dung & Laruelle, 1977). Le nombre élevé de polyèdres de type II (Tableau 2) est en rapport direct avec le nombre de couches S et T alternées. Dans le polytype 2O ces couches sont exactement équivalentes et se déduisent l'une de l'autre à partir d'un plan de glissement a . Malgré l'absence de ce type de plan a dans le groupe spatial $P2_1/m$ du polytype 8M, la structure de ce dernier peut être décrite en termes de couches S et T par la séquence d'empilement suivante (où les flèches délimitent la périodicité des huit couches):



Cette séquence a été observée au microscope électronique à haute résolution (Van Dyck *et al.*, 1976*a,b*).

Conclusion

La structure du polytype 8M (qui possède deux couches S et T de moins que celle du polytype 10M) se présente comme le précurseur direct de ce dernier, dans la série des polytypes $LSeF nM$ ($n = 4, 8, 10, 12$). Il est

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32687: 7 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

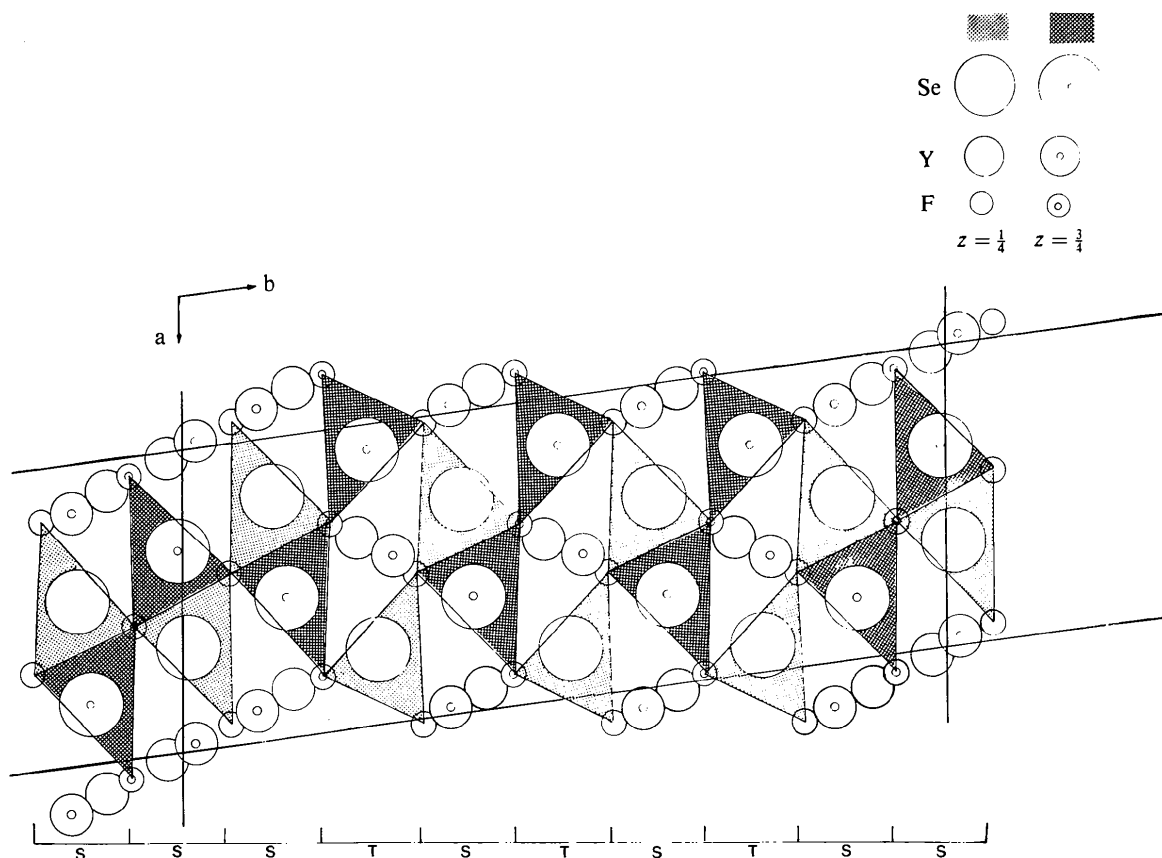


Fig. 1. Projection sur le plan (001) de la structure du polytype 'YSeF' 8M.

à remarquer encore que, comme dans le polytype 10M, la particularité du site X (non-stoechiométrie, ou encore, substitution de l'oxygène au fluor) est précisément disposé dans la couche S qui crée une faute d'empilement par rapport à l'alternance exacte réalisée dans le polytype 2O. Il devient donc plus probable que la singularité que présente le site X est la cause de l'existence du polytype. On ne peut manquer d'observer que le facteur d'occupation de ce site X est de 0,48 dans le polytype 10M et de 0,499 dans le polytype 8M. Ces deux valeurs sont établies, la première sur 834, la seconde sur 672 facteurs de structure indépendants par symétrie. Elles sont toutes deux très proches de 0,50, ce qui renforce beaucoup l'hypothèse avancée d'un atome d'oxygène occupant ce site en désordre statistique. L'équilibre des charges qui en résulte est ainsi en bon accord avec le caractère diélectrique de ces cristaux qui sont d'ailleurs transparents, de couleur jaune pâle.

Nous exprimons nos remerciements à J. Flahaut pour les discussions fructueuses et l'intérêt qu'il a porté constamment à ce travail, 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*. Rapport ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.
- DAGRON, C. (1972). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **275**, 817–820.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 148–151, 287–292. Birmingham: Kynoch Press.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- NGUYEN-HUY-DUNG (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 2095–2097.
- NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 514–518.
- NGUYEN-HUY-DUNG, DAGRON, C. & LARUELLE, P. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 519–521.
- NGUYEN-HUY-DUNG & LARUELLE, P. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1444–1448.
- VAN DYCK, D., VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., NGUYEN-HUY-DUNG & DAGRON, C. (1976a). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, **282**, 233–236.
- VAN DYCK, D., VAN LANDUYT, J., AMELINCKX, S., NGUYEN-HUY-DUNG & DAGRON, C. (1976b). *J. Solid State Chem.* **19**, 179–192.