

## Structure moyenne d'un oxysélénure de lanthane et gallium (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,88</sub>Se<sub>4,82</sub>

S. BENAZETH,\* P. LARUELLE, ET M. GUITTARD

*Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Laboratoire associé au  
CNRS UA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques  
de Paris-Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire 75270,  
Paris Cedex 06, France*

Received January 27, 1988; in revised form August 10, 1988

In a first approach, satellite reflections observed on the X-ray diffraction diagrams are neglected and an average picture of the structure of the tetragonal compound (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,88</sub>Se<sub>4,82</sub> is presented ( $a = 4.178(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19.546(1) \text{ \AA}$ , space group  $I4/m\ mm\ Z = 1$ ,  $D_c^\circ = 5.6 \text{ g/cm}^3$ ; refining structural agreement index  $R = 0.06$ ). The structure is built up of alternating (LaO) and (Ga<sub>0,94</sub>Se<sub>2,41</sub>) layers parallel to the (001) plane. This average structure is closely related to that of (CeO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. © 1989 Academic Press, Inc.

Dans une première approche, les réflexions satellites observées sur les diagrammes de diffraction des rayons X sont négligées et une description moyenne de la structure du composé tétragonal (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,88</sub>Se<sub>4,82</sub> est présentée ( $a = 4,178(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 19,546(1) \text{ \AA}$ , groupe spatial  $I4/m\ mm\ Z = 1$ ,  $D_c^\circ = 5,6 \text{ g/cm}^3$ ; indice résiduel d'affinement structural  $R = 0,06$ ). La structure est construite de couches alternées (LaO) et (Ga<sub>0,94</sub>Se<sub>2,41</sub>) parallèles au plan (001). Cette structure moyenne est très voisine de celle de (CeO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. © 1989 Academic Press, Inc.

### Introduction

Ce composé appartient à la famille des oxysulfures et oxysélénures mixtes à deux cations, dont l'un est une terre rare légère (R), l'autre un deuxième métal M (Ga, As, Bi, Sn par exemple). Les principales propriétés de ces oxychalcogénures ont déjà été présentées (1) et un caractère structural essentiel est à retenir: l'existence de feuillets bien individualisés d'oxylanthanides (RO) alternant avec des feuillets de chalcogénures métalliques (MX). Au sein des

feuillets (RO) les sites atomiques sont toujours totalement occupés. Il n'en est pas de même pour les feuillets MX, qui peuvent être non lacunaires comme dans (CeO)BiS<sub>2</sub> (2), (LaO)GaSe<sub>2</sub> (3), (LaO)<sub>4</sub>Sn<sub>2</sub>S<sub>6</sub> (4), ou partiellement lacunaires (tableau IV) à la fois sur les sites cationiques et l'un des deux sites anioniques comme dans (CeO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (5) ou (LaO)<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (5), ou à la fois sur tous les sites anioniques et cationiques comme dans la couche de composition moyenne (Ga<sub>0,72</sub>S<sub>1,58</sub>) du composé (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,72</sub>S<sub>4,58</sub> (6) L'oxysélénure présenté ici s'est révélé voisin de l'oxysulfure de lanthane et de gallium (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,72</sub>S<sub>4,58</sub>. Les diagrammes de diffraction ont cepen-

\* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

nant l'originalité de montrer de nombreuses réflexions satellites que nous décrivons qualitativement mais qui n'ont pu être introduites dans les affinements des paramètres de la structure. C'est pourquoi nous ne présentons ici qu'une structure moyenne de ce composé.

### Partie expérimentale

Lors de l'étude du composé  $(\text{LaO})\text{GaSe}_2$  (3) nous avons signalé que différentes espèces cristallines pouvaient être obtenues suivant les conditions de préparation. En particulier, à la suite de la trempe d'un produit de composition globale  $(\text{LaO})\text{GaSe}_2$  depuis des températures légèrement supérieures à 1243 K, nous avons isolé au sein d'une masse polycristalline, des cristaux correspondant au composé  $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,88}\text{Se}_{4,82}$  étudié ci-après. Ces cristaux sont de couleur orange et se distinguent facilement de ceux de  $(\text{LaO})\text{GaSe}_2$  qui sont de couleur verte. Le monocristal choisi est donc orange, transparent, lamellaire, de forme parallélépipédique et de dimensions  $30 \times 160 \times 175 \mu\text{m}$ . Les diagrammes de diffraction ont été enregistrés sur une chambre de précession avec un rayonnement monochromatique. L'existence des réflexions satellites est évidente.

Si l'on ne tient compte que des réflexions principales la maille est alors quadratique, de paramètres:

$$a = 4,178(1) \text{ \AA}$$

$$c = 19,546(1) \text{ \AA}$$

Elle contient une unité de formule; en raisonnant sur la formule approchée  $(\text{LaO})_4\text{Ga}_2\text{Se}_5$  on trouve une densité calculée de  $5,6 \text{ g/cm}^3$ , un volume de  $341,6 \text{ \AA}^3$  et un coefficient d'absorption linéaire de  $282,42 \text{ cm}^{-1}$ . Le réseau est centré I et le groupe spatial choisi a priori centrosymétrique est  $I4/m \text{ mm}$  (tableau I). Ce choix a été confirmé par la suite.

TABLEAU I

RÉSUMÉ DES DONNÉES RELATIVES À LA DESCRIPTION DU CRISTAL, À LA MESURE DES INTENSITÉS ET À L'AFFINEMENT DE LA STRUCTURE

Formule:  $(\text{LaO})_4\text{Ga}_{1,88}\text{Se}_{4,82}$

Groupe spatial:  $I 4/m \text{ mm}$

$a = 4,178(1) \text{ \AA}$

$c = 19,546(1) \text{ \AA}$

$V = 341,59 \text{ \AA}^3$

$Z = 1$

$D_c^0 = 5,6 \text{ g/cm}^3$

$\mu = 282,42 \text{ cm}^{-1}$

Balayage  $\omega - 2\theta$

$2\theta \text{ max} = 65^\circ$

372 réflexions mesurées ( $hkl$  et  $khl$  non indépendantes par symétrie)

Affinement de la structure: 193 réflexions indépendantes par symétrie, d'intensité moyenne  $I \geq 2\sigma(I)$

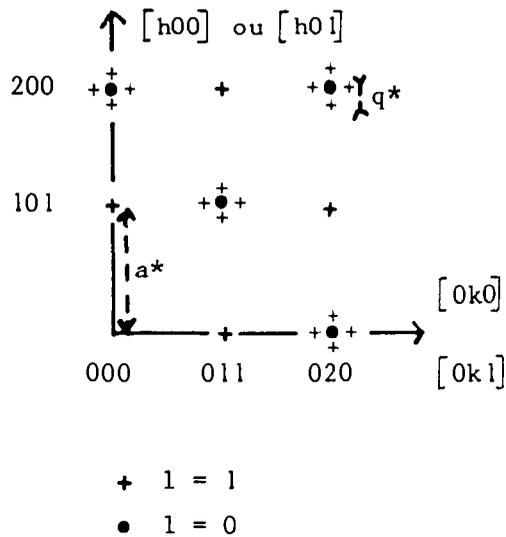
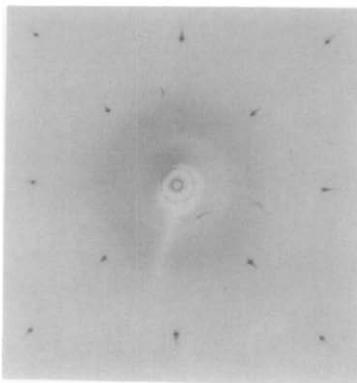
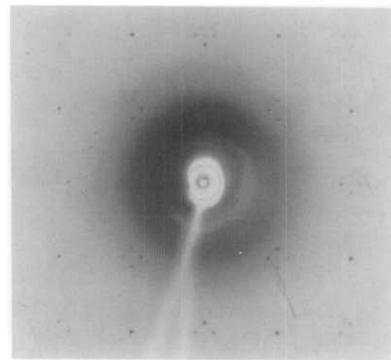
$R_{\text{final}} = 0,06$

$R_{\text{final pondéré}} = 0,05$

Les réflexions satellites sont ponctuelles. Elles existent quelle que soit la parité de  $l$ , mais sont intenses sur les strates  $hkl$  telles que  $l = 2n + 1$  et particulièrement  $l = 1$  (figure 1) et  $l = 7$ . Sur la strate 1 les satellites sont disposées en carré autour des réflexions de structure moyenne systématiquement éteintes. Elles sont à une distance  $q^*$  d'un noeud du réseau quadratique, telle que  $9q^* = a^*$  et exclusivement celles d'ordre 1 sont présentes.

Seules les intensités diffractées, correspondant à la structure moyenne, ont été enregistrées sur le diffractomètre automatique à 4 cercles SYNTEX  $P2_1$  (radiation  $K\alpha$  du molybdène, monochromateur à lame de graphite, balayage en  $\omega - 2\theta$  ( $-0,7^\circ + 2\theta_1, +0,7^\circ + 2\theta_2$ )  $\theta_1, \theta_2$  étant les angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde  $K\alpha_1, K\alpha_2$  du molybdène).

372 réflexions du premier quadrant de la sphère de réflexion ont été mesurées jusqu'à un angle  $2\theta$  maximal de  $65^\circ$  (tableau I).

Schéma des strates  $hk0$  et  $hk1$ strate  $h k 0$ strate  $h k 1$ FIG. 1. Schéma des strates  $hk0$  et  $hk1$ .

Les deux réflexions  $110$ ,  $0010$  ont servi à tester la stabilité des mesures d'intensité et l'écart-type relatif d'instabilité  $\sigma_i$  sur les mesures d'intensité de ces réflexions de contrôle est  $0,02$ . Les dimensions du cristal ont été affinées en utilisant le programme FACIES d'optimisation de la correction

d'absorption (7): les faces limitant le cristal sont parallèles à  $(001)$ ,  $(100)$ , et  $(010)$ . La correction d'absorption proprement dite a été calculée en utilisant le programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par De Meulanaer et Tompa (8). Au cours de cette correction le facteur de

TABLEAU II  
PARAMÈTRES ATOMIQUES ET COEFFICIENTS  
D'AGITATION THERMIQUE  $B_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \sum_i \beta_i a_i a_j$

Atome	Site	Taux d'occup.	x	y	z	$B_{\text{eq}}$ (Å) <sup>2</sup>
La	4e	1	0	0	0,1880(1)	1,75
O	4d	1	0	0,5	0,25	1,54
Se(1)	4e	0,857(20)	0,5	0,5	0,1122(2)	2,28
Se(2)	2a	0,696(20)	0,0	0,0	0,0	4,37
Ga	8j	0,235(10)	0,5	0,302(3)	0,0	3,42

transmission moyen vaut 0,29. Les réflexions d'indice  $hkl$  et  $khl$  n'étant pas indépendantes par symétrie nous n'avons conservé que 228 réflexions indépendantes d'indices  $hkl$ , auxquels sont associés des facteurs de structure observés moyens. La cohérence des mesures est évaluée par:

$$r = \frac{\sum |F_{hkl} - F_{khl}|}{\sum F_{hkl}} = 0,03.$$

La faible valeur de  $r$  confirme l'exactitude de ce traitement. Parmi ces réflexions, 193 ont une intensité  $I \geq 2 \sigma(I)$  et ont été introduites lors des étapes d'affinement des paramètres structuraux ( $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$  où  $\sigma_c$  est l'écart-type sur le taux de comptage et  $\sigma_i$  l'écart-type d'instabilité évalué sur l'ensemble des mesures).

### Résultats et discussion

Comme hypothèse de structure nous avons utilisé les positions atomiques du composé  $(\text{CeO})_4\text{Ga}_2\text{S}_5$  (5) dont les paramètres de maille et le groupe spatial ressemblent à ceux du composé étudié. L'affinement de ces paramètres est opéré avec le programme de Busing (9). Les facteurs de structure corrigés de la diffusion anormale pour tous les atomes sont ceux donnés dans *International Tables for X-Ray Crystallography* (1974) (10).

Afin de bien définir les valeurs des facteurs d'occupation des sites de galium et de sélénium, nous avons fait varier ces para-

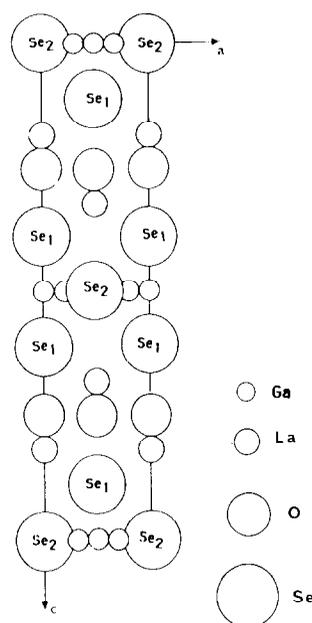


FIG. 2. Projection du contenu de la maille sur le plan (010).

mètres, en ne leur imposant aucune contrainte linéaire, et nous avons maintenu constants les facteurs d'occupation des sites de lanthane et d'oxygène. En opérant ainsi et en faisant varier simultanément les autres paramètres de la structure, la somme des charges positives est restée égale à la somme des charges négatives. Les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont finalement pris en compte, le résidu vaut alors 0,06, et le résidu pondéré 0,05 (le schéma de pondération est  $w_F = 1/\sigma(F)$ ). Les résultats sont reportés dans le tableau II.<sup>1</sup>

La figure 2 représente une projection de la structure sur le plan (010).

L'atome de lanthane est entouré de quatre atomes d'oxygène et de cinq atomes de sélénium, ce qui lui confère une coordi-

<sup>1</sup> Les listes des facteurs de structure observés et calculés et des paramètres thermiques anisotropes sont jointes comme document additif à la publication.

TABLEAU III  
PRINCIPALES DISTANCES  
INTERATOMIQUES (Å)

La-O	2,416(1)	×4
La-Se <sub>1</sub>	3,307(2)	×4
La-Se <sub>2</sub>	3,676(2)	×1
Ga-Se <sub>1</sub>	2,344(6)	×2
Ga-Se <sub>2</sub>	2,442(6)	×2
Se(1)-Se(2)	3,680(2)	×8
Se(1)-O	3,410(3)	×4
O-O	2,9557(0)	×4

dinance égale à neuf (tableau III et figure 3). Les quatre atomes d'oxygène et les quatre atomes de sélénium Se(1) forment un antiprisme à base carrée, au centre duquel se trouve l'atome de lanthane. Le cinquième atome de sélénium Se(2) est à une distance du lanthane nettement supérieure à celle à laquelle se trouvent les atomes de sélénium Se(1). Avec l'oxygène, le lanthane forme des feuilletts (LaO)<sub>n</sub> qui s'étirent perpendiculairement à l'axe quaternaire [001].

L'atome de gallium possède un environnement tétraédrique. Il est lié à deux atomes de sélénium Se(1) et à deux atomes de sélénium Se(2) (tableau III et figure 4).

Comme cela a été observé dans les composés (CeO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (5) et (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,72</sub>S<sub>4,58</sub> (6), et du fait de l'encombrement stérique, seul un site de gallium sur quatre peut être occupé. La centrosymétrie conduit à décrire la structure par une alternance de couches identiques (LaO)<sub>n</sub> et de couches (Ga<sub>0,94</sub>Se<sub>2,41</sub>). Cette structure est donc, par ses positions, semblable à celle de (CeO)<sub>4</sub>Ga<sub>2</sub>S<sub>5</sub> et (LaO)<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Mais à la différence de celle-ci, les couches (GaSe) sont partiellement lacunaires à la fois sur les deux sites de sélénium, ce qui les rapproche de la couche lacunaire du composé (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,72</sub>S<sub>4,58</sub>. Dans le tableau IV, nous analysons les différentes compositions de couches GaX observées dans les composés de structures voisines de celle que nous

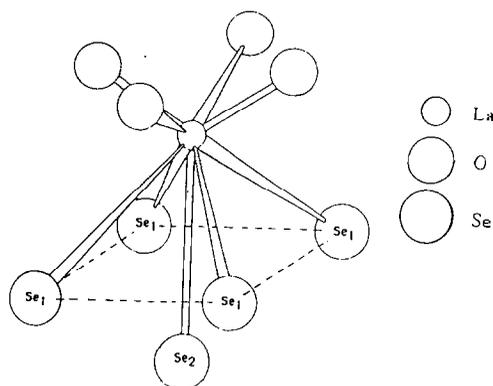


FIG. 3. Environnement du lanthane.

présentons. La composition GaS<sub>3</sub> correspond au taux maximal d'occupation des sites.

Le réseau du composé (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,72</sub>S<sub>4,58</sub> est P; les deux couches GaX ne sont pas identiques mais leur composition moyenne est voisine de celle du composé (LaO)<sub>4</sub>Ga<sub>1,88</sub>Se<sub>4,82</sub>.

Il est vraisemblable qu'une mise en ordre de lacunes, observées dans la structure moyenne du composé étudié ici soit à l'origine de la modulation de cette structure et donc de l'existence des réflexions satellites. En nous inspirant de cette remarque, nous tentons actuellement d'interpréter quantitativement ces réflexions satellites.

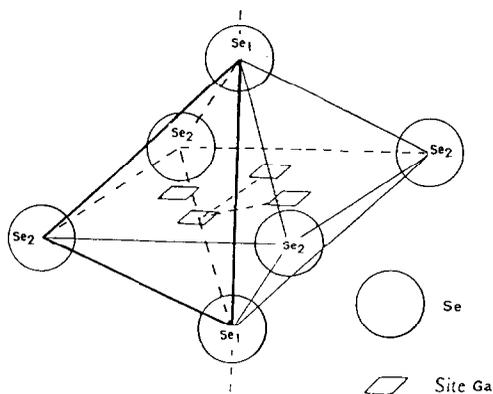


FIG. 4. Environnement du gallium.

TABLEAU IV  
VARIÉTÉ DE COMPOSITION DES COUCHES GaX

Composé	Sites de gallium			Sites de soufre						Composition globale de la couche
	M	S	T	M	S	T	M	S	T	
(LaO) <sub>4</sub> Ga <sub>1,72</sub> S <sub>4,58</sub> Réf. (6), Couche non lacunaire	4	<i>m2m</i>	0,25	1	<i>4/m mm</i>	1	2	<i>4 mm</i>	1	GaS <sub>3</sub>
(CeO) <sub>4</sub> Ga <sub>2</sub> S <sub>5</sub> Réf. (5)	8	<i>m2m</i>	0,25	2	<i>4/m mm</i>	0,5	4	<i>4 mm</i>	1	GaS <sub>2,5</sub>
(LaO) <sub>4</sub> Ga <sub>1,88</sub> Se <sub>4,82</sub>	8	<i>m2m</i>	0,235	2	<i>4/m mm</i>	0,696	4	<i>4 mm</i>	0,857	Ga <sub>0,94</sub> Se <sub>2,41</sub>
(LaO) <sub>4</sub> Ga <sub>1,72</sub> S <sub>4,58</sub> Réf. (6) Couche lacunaire	4	<i>m2m</i>	0,18	1	<i>4/m mm</i>	0,34	2	<i>4 mm</i>	0,62	Ga <sub>0,72</sub> S <sub>1,58</sub>

Note. M = multiplicité; S = symétrie, T = taux d'occupation.

## References

1. M. GUITTARD, S. BÉNAZETH, J. DUGUÉ, S. JAULMES, M. PALAZZI, P. LARUELLE, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **51**, 227 (1984).
2. R. CÉOLIN ET N. RODIER, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1476 (1976).
3. S. BÉNAZETH, M. GUITTARD, ET P. LARUELLE, *Acta Crystallogr. Sect. C* **40**, 345 (1984).
4. S. BÉNAZETH, M. GUITTARD, ET P. LARUELLE, *Acta Crystallogr. Sect. C* **41**, 649 (1985).
5. S. JAULMES, E. GODLEWSKI, M. PALAZZI, ET J. ETIENNE, *Acta Crystallogr. Sect. B* **38**, 1707 (1982).
6. S. JAULMES, D. CARRÉ, M. PALAZZI, ET M. GUITTARD, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **301**, 259 (1985).
7. J. RIGOULT, A. TOMAS, ET C. GUIDI-MOROSINI, *Acta Crystallogr. Sect. A* **35**, 587 (1979).
8. J. DE MEULENAER ET H. TOMPA, *Acta Crystallogr. Sect. A* **19**, 1014 (1965).
9. W. R. BUSING, *Acta Crystallogr. Sect. A* **27**, 683 (1971).
10. "International Tables for X-Ray Crystallography (1974)," Vol. IV, pp. 71-78, Kynoch, Birmingham.