

## References

- AKIMOTO, T. (1965). Thesis, Univ. of Tokyo.  
 BECKENKAMP, J. (1903). *Z. Kristallogr.* **37**, 618–620.  
 BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.  
 CATTI, M. & FERRARIS, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 359–363.  
 CATTI, M., FERRARIS, G. & IVALDI, G. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 369–373.  
 CATTI, M. & IVALDI, G. (1977). *Z. Kristallogr.* **146**, 215–226.  
 FERRARIS, G. & FRANCHINI-ANGELA, M. (1972). *Acta Cryst.* **B28**, 3572–3583.  
 GALIGNÉ, J. L. & DUMAS, Y. (1973). *Acta Cryst.* **B29**, 1115–1119.  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.  
 LOOPSTRA, B. O. (1958). Thesis, Univ. of Amsterdam.  
 MATSUZAKI, T. & IITAKA, Y. (1969). *Acta Cryst.* **B25**, 1933–1938.  
 PASCAL, P. (1966). *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Vol. II. Paris: Masson.  
*Powder Diffraction File* (1975). Swarthmore: JCPDS.  
 ZACHARIASEN, W. H. & MOONEY, R. C. L. (1934). *J. Chem. Phys.* **2**, 34–39.

*Acta Cryst.* (1979). **B35**, 1046–1049

Structure Cristalline du Sulfotellure de Gallium  $\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Te}$ 

PAR ALAIN MAZURIER, SIMONE MANEGLIER-LACORDAIRE, GENEVIÈVE GHÉMARD ET SYLVIE JAULMES

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

(Reçu le 4 septembre 1978, accepté le 8 février 1979)

## Abstract

The structure of  $\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Te}$  ( $M_r = 331.16$ ) has been determined from single-crystal X-ray data. The cell is tetragonal,  $a = 7.09$  (4),  $c = 10.21$  (5) Å,  $Z = 4$ , space group  $I4_1md$ ,  $V = 1918$  Å<sup>3</sup>,  $D_x^{293\text{K}} = 4.03$  (8),  $D_c = 4.08$  Mg m<sup>-3</sup>. The structure was refined to a final  $R$  of 0.018. The Ga atoms are in fourfold, the Te atoms in twofold and the S atoms in threefold coordination. This structure is essentially built up of  $\text{GaS}_3\text{Te}$  tetrahedra, which share their four apices in a three-dimensional arrangement. These tetrahedra are linked in chains which form layers parallel to the (001) plane. In two contiguous layers, the chains are successively parallel to the  $a$  and  $b$  axes.

## Introduction

Au cours de l'étude des systèmes  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--Ga}_2\text{Te}_3$ , une nouvelle phase,  $\text{Ga}_2\text{S}_{2-x}\text{Te}_{1+x}$  ( $0 \leq x \leq 0,17$ ), a été mise en évidence par Maneglier-Lacordaire, Ghémard, Rivet & Flahaut, (1978). Cette phase présente une décomposition péritectique au niveau de la composition  $\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Te}$ , à la température de 1123 K. Elle est obtenue par union des éléments gallium, tellure et soufre en ampoule de silice scellée sous vide par chauffage progressif jusqu'à 1373 K puis refroidissement lent et

recuit à 973 K. Des monocristaux ont été isolés de la préparation. Nous leur avons attribué la formule nominale  $\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Te}$ .

## Techniques expérimentales

Les cristaux sont transparents, de couleur jaune, sans forme géométrique particulière. Nous avons choisi un monocristal de forme sensiblement parallélépipédique, de dimensions  $300 \times 100 \times 80$  µm environ. Une étude préliminaire à l'aide d'une chambre de Weissenberg a permis de déterminer la maille cristalline: quadratique, de groupe spatial  $I4_1md$  (groupe ponctuel  $4mm$ ) ou  $I42d$  (groupe ponctuel  $42m$ ). ( $hkl$ :  $h + k + l = 2n$ ;  $hhl + l = 4n$ .)

Les paramètres ont été affinés à partir des diffractogrammes de poudre en utilisant la méthode des moindres carrés. La masse volumique a été mesurée par pycnométrie à 293 K.

Les intensités de 397 réflexions indépendantes non nulles ont été collectées jusqu'à l'angle  $2\theta = 65^\circ$  sur un diffractomètre à quatre cercles Philips en utilisant le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène (monochromateur de graphite) ( $\mu = 17,0$  mm<sup>-1</sup>).

L'ambiguïté entre les deux groupes spatiaux possibles ne peut pas être levée par l'étude de la répartition statistique de la valeur des modules de facteurs de

structure normalisés. En effet, les deux groupes sont dépourvus de centre de symétrie et la répartition des  $E$  qui confirme précisément la non-centrosymétrie ne diffère pas sensiblement de l'un à l'autre groupe. Nous avons choisi, *a priori*, le groupe  $I4_1md$  par suite de considérations chimiques liées aux positions équivalentes de chacun des deux groupes  $I4_1md$  et  $I4_2d$ . Cette hypothèse sera confirmée par la détermination de la structure.

Cette maille quadratique  $I$  s'inscrit dans une maille pseudocubique à faces centrées, présentant une déformation quadratique:  $a'_0/a_0 = 1,02$ , avec pour paramètres  $a_0 = 10,02$  et  $a'_0 = 10,21$  Å. Le paramètre  $c$  de notre maille quadratique correspond au paramètre  $a'_0$  du pseudo-cube, tandis que  $a$  correspond à la demi diagonale de la face ayant  $a_0$  pour arête.

### Détermination et affinement de la structure

Nous avons résolu la structure en deux étapes: localisation des atomes de tellure et de gallium par les méthodes directes puis recherche de la position des atomes de soufre par calcul d'une série de Fourier des différences.

Les facteurs de structure normalisés,  $E$ , sont calculés pour toutes les réflexions en prenant comme facteur d'agitation thermique celui obtenu par la méthode statistique de Wilson (1942).

La distribution statistique des  $E$  confirme la non-centrosymétrie de la structure. Les 120  $E$  de valeur supérieure à 1,12 sont introduits dans le programme *MULTAN* de Germain, Main & Woolfson (1971) pour obtenir leurs phases.

Un calcul de densité de Fourier des  $E$  à partir de la solution ayant la figure de mérite la plus élevée fait apparaître, dans l'unité asymétrique, deux pics de poids différents: un pic de poids important correspondant à la position 4( $a$ ) que l'on attribuera à l'atome de tellure et un pic de poids moindre correspondant à la position 8( $b$ ) que l'on attribuera à du gallium.

Les positions de ces deux atomes, obtenues par les méthodes directes, permettent une bonne interprétation de la fonction de Patterson.

Un affinement avec des deux atomes est alors réalisé avec le programme de Busing, Martin & Levy (1962) et

converge rapidement à  $R = 0,22$ . Une série de Fourier des différences effectuée à partir des phases de ces atomes permet de déterminer la position de l'atome de soufre en 8( $b$ ).

L'introduction dans l'affinement de tous les atomes affectés de coefficients d'agitation thermique isotrope fait descendre  $R$  à la valeur 0,093. Un nouveau cycle d'affinement, où l'on introduit une correction de l'extinction secondaire dans le cristal, selon une méthode simplifiée qui dérive de la formulation de Zachariasen (Coppens & Hamilton, 1970), et l'agitation thermique anisotrope de tous les atomes, donne un  $R$  de 0,047.

Enfin, une correction d'absorption est réalisée en assimilant le cristal à un parallélépipède ( $300 \times 100 \times 80$   $\mu\text{m}$ ) au moyen du programme de Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965).

Un dernier cycle d'affinement tenant compte aussi de la diffusion anormale permet de stabiliser  $R$  à la valeur finale de 0,018.\* La bonne convergence de cette structure à une valeur aussi basse du  $R$  ne peut que confirmer le choix du groupe spatial  $I4_1md$ .

Les différents affinements ont été réalisés à l'aide des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Le Tableau 1 donne les coordonnées des atomes et leurs facteurs  $U_{ij}$  d'agitation thermique.

### Description de la structure

Dans cette structure, l'atome de gallium présente la coordination quatre. Il a un environnement tétraédrique. Chaque tétraèdre déformé est constitué de trois atomes de soufre et d'un atome de tellure (Fig. 1 et Tableau 2).

L'atome de tellure a la coordination deux. Il est commun à deux tétraèdres ci-dessus décrits et n'est lié qu'à deux atomes de gallium. Les distances Ga—Te de

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34268: 4 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 d'agitation thermique*

Tous les paramètres sont multipliés par  $10^4$ . Les écarts-type sont entre parenthèses. Le facteur de température est exprimé par la formule:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)].$$

	Position	$x$	$y$	$z$	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$
Te	4( $a$ )	0 (0)	0 (0)	0 (0)	121 (3)	313 (3)	139 (3)	0 (0)
Ga	8( $b$ )	0 (0)	2225 (1)	4103 (1)	161 (3)	108 (3)	122 (3)	-15 (3)
S	8( $b$ )	0 (0)	2564 (2)	6355 (2)	128 (6)	131 (6)	103 (3)	-37 (3)

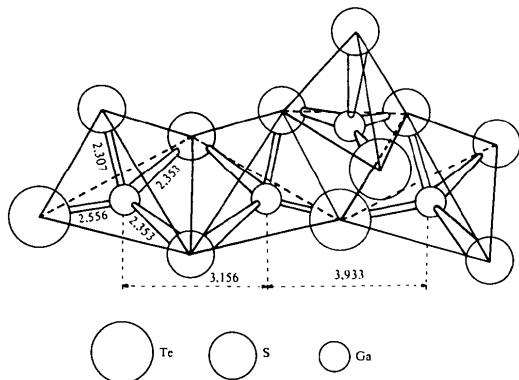
Fig. 1. Arrangement des tétraèdres  $[\text{GaS}_3\text{Te}]$ .

Tableau 2. Environnement des atomes (écarts-type entre parenthèses compte tenu des incertitudes sur les paramètres de la maille)

Environnement de Ga	Ga-Te <sup>II</sup>	2,556 (1) Å
	Ga-S	2,307 (2)
	Ga-S <sup>II</sup>	2,353 (1)
	Ga-S <sup>III</sup>	2,353 (1)
Environnement de Te	Te-Ga <sup>IV</sup>	2,556 (1)
	Te-Ga <sup>III</sup>	2,556 (1)
Environnement de S	S-Ga	2,307 (2)
	S-Ga <sup>II</sup>	2,353 (1)
	S-Ga <sup>III</sup>	2,353 (1)

La nomenclature adoptée pour les atomes est la suivante:

- (i)  $0, \bar{y}, z$
- (ii)  $y, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + z$
- (iii)  $\bar{y}, \frac{1}{2}, \frac{1}{4} + z$
- (<sup>1</sup>)  $+(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

2,556 Å indiquent que la liaison est à caractère covalent. Dans l'étude de la structure de  $\text{Ga}_2\text{Te}_5$  (Julien-Pouzol, Jaulmes & Alapini, 1977) la distance Ga-Te était de 2,64 Å.

L'atome de soufre a la coordinence trois. Il est commun à trois tétraèdres décrits ci-dessus, dont deux ont une arête commune S-S. Il est lié à trois atomes de gallium disposé approximativement sur trois des sommets d'un tétraèdre dont le quatrième sommet serait inoccupé et se trouve au-dessus du plan de ceux-ci.

On peut envisager l'arrangement tridimensionnel de cette structure en partant des tétraèdres ( $\text{S}_3\text{Te}$ ) construits autour des atomes de gallium: ces tétraèdres forment des chaînes perpendiculaires entre elles, selon les deux directions  $Ox$  et  $Oy$  de la maille (Fig. 2). Chaque chaîne est constituée de ces tétraèdres mettant en commun, alternativement une arête S-S perpendiculaire à la direction de la chaîne (les deux atomes de soufre se situant à une cote égale) et un sommet tellure, qui se projette sur le milieu de l'arête commune S-S de

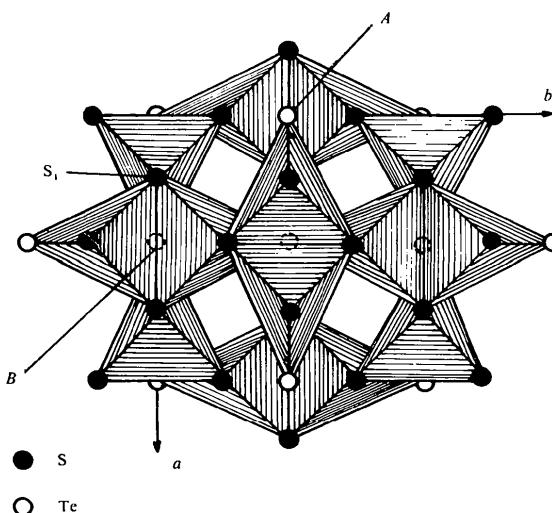
la chaîne perpendiculaire. Selon l'axe d'empilement  $c$ , les chaînes se croisent alternativement de telle façon que chaque atome de soufre constitue alors le sommet commun à trois tétraèdres, assurant ainsi la liaison entre les deux séries de chaînes perpendiculaires ( $S_1$  pour deux chaînes  $A$  et  $B$ , Fig. 2). On note d'ailleurs qu'un atome de soufre est partagé entre deux chaînes situées à des cotes différentes.

Dans une même chaîne, la distance Ga-Ga est beaucoup plus courte lorsque les deux atomes de gallium se trouvent de part et d'autre de l'arête commune S-S (3,156 Å) plutôt que de part et d'autre de l'atome de tellure (3,933 Å).

Il est à remarquer que les atomes de gallium occupant quatre tétraèdres voisins forment eux-mêmes un tétraèdre dont les arêtes valent respectivement 3,156, 3,933 et  $4 \times (3,583)$  Å. La plus courte distance entre deux atomes de gallium, égale à 3,156 Å, est à rapprocher des distances observées dans  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (Collin, Flahaut, Guittard & Loireau-Lozac'h, 1976);  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  (Ghémard, Ollitrault-Fichet & Flahaut, 1976) ou  $\text{Ga}_2\text{Te}_5$  (Julien-Pouzol, Jaulmes & Alapini, 1977). Elle est très supérieure à la distance observée lorsqu'il y a liaison Ga-Ga, dans GaS (Hahn & Frank, 1955) et dans GaSe (Kuhn, Chevalier & Rimsky, 1975).

Dans le cas de  $\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Te}$ , il existe naturellement de nombreux tétraèdres vides (Tableau 2):

- soit formés d'atomes de chalcogène et ne contenant pas d'atomes de gallium,
- des tétraèdres formés d'un atome de tellure et trois atomes de soufre, légèrement plus petits que les précédents ( $A$  sur la Fig. 2),
- des tétraèdres formés de deux atomes de tellure et deux atomes de soufre,
- des tétraèdres formés de quatre atomes de soufre ( $B$  sur la Fig. 2).

Fig. 2. Projection des chaînes de tétraèdres  $[\text{GaS}_3\text{Te}]_n$  parallèlement à la direction  $c$ .

Cette structure peut donc être décrite par des files de chaînes infinies de tétraèdres  $(\text{GaS}_3\text{Te})_n$ , parallèles entre elles, à la cote moyenne  $z = 0,16$  du gallium. Au-dessus de cette couche (à la cote moyenne  $z = 0,41$  du gallium) une série identique de chaînes parallèles entre elles, perpendiculaires à la précédente, forme une deuxième assise.

D'un point de vue plus général, le réseau tridimensionnel de chaque type d'atomes, pris séparément, est un réseau de type c.f.c. avec seulement un atome de gallium sur deux ou un atome de soufre sur deux. C'est sans doute ce qui permet d'interpréter les diagrammes de poudre par une maille pseudocubique.

Les Tableaux 2, 3 et 4 donnent les principales distances et les principaux angles.

Tableau 3. Dimensions des arêtes (Å) des divers types de tétraèdres (écarts-type entre parenthèses)

Tétraèdres 1 Te et 3 S contenant 1 Ga		Tétraèdres 1 Te et 3 S vides	
Te-S <sup>III'</sup>	4,290 (2)	Te-S	4,133 (2)
Te-S <sup>I'</sup>	4,178 (1)	Te-S <sup>II</sup>	4,151 (1)
Te-S <sup>II'</sup>	4,178 (1)	Te-S <sup>III</sup>	4,151 (1)
S'-S <sup>III'</sup>	3,573 (1)	S-S <sup>II</sup>	3,573 (1)
S <sup>I'</sup> -S <sup>III'</sup>	3,573 (1)	S-S <sup>III</sup>	3,573 (1)
S <sup>I'</sup> -S <sup>I'</sup>	3,636 (3)	S <sup>II</sup> -S <sup>III</sup>	3,453 (3)

Tétraèdres 2 Te et 2 S vides		Tétraèdres 4 S	
Te-Te <sup>II</sup>	4,364 (1)	S-S <sup>I</sup>	3,636 (3)
Te-S <sup>II</sup>	4,151 (1)	S <sup>II</sup> -S <sup>III</sup>	3,453 (3)
Te-S <sup>III</sup>	4,151 (1)	S-S <sup>II</sup>	3,573 (1)
Te <sup>II</sup> -S <sup>II</sup>	4,133 (1)	S-S <sup>III</sup>	3,573 (1)
Te <sup>II</sup> -S <sup>III</sup>	4,133 (1)	S <sup>I</sup> -S <sup>II</sup>	3,573 (1)
S <sup>II</sup> -S <sup>III</sup>	3,636 (3)	S <sup>I</sup> -S <sup>III</sup>	3,573 (1)

Tétraèdres 4 Ga	
Ga-Ga <sup>I</sup>	3,156 (1)
Ga <sup>II</sup> -Ga <sup>III</sup>	3,933 (3)
Ga-Ga <sup>II</sup>	3,583 (1)
Ga-Ga <sup>III</sup>	3,583 (1)
Ga <sup>I</sup> -Ga <sup>II</sup>	3,583 (1)
Ga <sup>I</sup> -Ga <sup>III</sup>	3,583 (1)

Tableau 4. Angles relatifs (°) aux divers environnements (écarts-type entre parenthèses)

Environnement de Ga	Te <sup>II</sup> -Ga-S	91,81 (2)
	Te <sup>II</sup> -Ga-S <sup>II'</sup>	83,39 (2)
	Te <sup>II</sup> -Ga-S <sup>III'</sup>	83,39 (2)
	S-Ga-S <sup>II'</sup>	100,15 (5)
	S-Ga-S <sup>III'</sup>	100,15 (5)
Environnement de Te	S <sup>II'</sup> -Ga-S <sup>III'</sup>	94,44 (6)
	Ga <sup>II'</sup> -Te-Ga <sup>III'</sup>	100,61 (4)
Environnement de S	Ga-S-Ga <sup>II</sup>	100,54 (5)
	Ga-S-Ga <sup>III</sup>	100,54 (5)
	Ga <sup>II</sup> -S-Ga <sup>III</sup>	84,24 (5)

Cette structure, contrairement à celles de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (Collin, Flahaut, Guittard & Loireau-Lozac'h, 1976),  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  (Ghémard, Ollitrault-Fichet & Flahaut, 1976) et  $\text{Ga}_2\text{Te}_3$  (Hahn & Klingler, 1949), ne se rattache pas aux structures tétraédriques de type wurtzite ou blende. Dans les surstructures qui ont été décrites pour  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , les atomes de gallium se disposent de façon ordonnée sur les sites des atomes métalliques de la wurtzite et de la blende. Malgré cette différence des structures de base, on retrouve, dans les sesquichalcogénures  $\text{Ga}_2\text{X}_3$  et dans  $\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Te}$ , les mêmes caractères essentiels, à savoir:

— La présence de tétraèdres de chalcogènes ne contenant aucun atome métallique et donc 'vides'.

— La liaison des non-métaux à deux ou trois atomes de gallium disposés sur les sommets d'un tétraèdre dont les autres sommets sont inoccupés. Mais dans  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$ , le chalcogène a deux sortes d'environnements: soit dicoordiné, soit tricoordiné. Dans  $\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Te}$ , c'est le tellure qui a l'environnement dicoordiné tandis que le soufre a l'environnement tricoordiné.

— L'environnement du gallium par un tétraèdre de non-métaux.

La différence essentielle entre ces deux séries de structures, celles des sesquichalcogénures, et celle de  $\text{Ga}_2\text{S}_2\text{Te}$ , provient de l'arrangement des chalcogènes.

#### Références

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- COLLIN, G., FLAHAUT, J., GUITTARD, M. & LOIREAU-LOZAC'H, A. M. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 285-292.
- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71-83.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368-376.
- GHEMARD, G., OLLITRAULT-FICHET, R. & FLAHAUT, J. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **282**, 831-834.
- HAHN, H. & FRANK, G. (1955). *Z. Anorg. Chem.* **278**, 340.
- HAHN, H. & KLINGLER, W. (1949). *Z. Anorg. Chem.* **259**, 135-142.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 71-78. Birmingham: Kynoch Press.
- JULIEN-POUZOL, M., JAULMES, S. & ALAPINI, F. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 2270-2272.
- KUHN, A., CHEVALIER, R. & RIMSKY, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2841-2842.
- MANEGLIER-LACORDAIRE, S., GHÉMARD, G., RIVET, J. & FLAHAUT, J. (1978). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **286**, 421-423.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014-1018.
- WILSON, A. J. C. (1942). *Nature (London)*, **150**, 151-152.