

(4) The c glide planes of the $Cmc2_1$ modification can be regarded as the secondary symmetry elements generated from the mirror planes and twofold screw axes. Correspondingly, the local n glide planes in the $P2_1$ modification are generated from the local mirror planes and the twofold screw axes.

The symmetry elements of the $Cmc2_1$ and $P2_1$ modifications are illustrated in Fig. 4. The existence of local symmetries is known to provide partial enhancement of the diffraction symmetry (Iwasaki, 1972). The partial orthorhombic symmetry found in hkl reflexions with h even of the $P2_1$ modification originates in the local mirror planes perpendicular to the a axis in each slab.

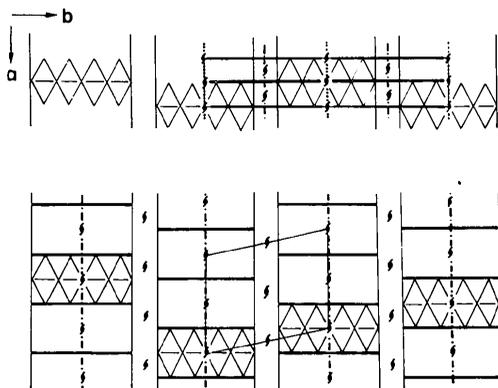


Fig. 4. The symmetry elements of the $Cmc2_1$ (upper) and the $P2_1$ (lower) modifications. The mirror and the n glide planes in the $P2_1$ modification are local symmetry elements effective only within a slab.

Computations were carried out on HITAC M180 and M200H computers at the Computer Center of Tokyo Institute of Technology.

References

- COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst.* **A26**, 71–83.
- GASPERIN, P. M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2129–2130.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- ISHIZAWA, N., MARUMO, F. & IWAI, S. (1981). *Acta Cryst.* **B37**, 26–31.
- ISHIZAWA, N., MARUMO, F., IWAI, S., KIMURA, M. & KAWAMURA, T. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 763–766.
- ISHIZAWA, N., MARUMO, F., KAWAMURA, T. & KIMURA, M. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1912–1915.
- ISHIZAWA, N., MARUMO, F., KAWAMURA, T. & KIMURA, M. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2564–2566.
- ISHIZAWA, N., MIYATA, T., MINATO, I. & IWAI, S. (1978). Report of the Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology. Vol. 3, pp. 15–18.
- IWAI, S., TAGAI, H., KATO, M. & SHIMAMUNE, T. (1971). *Bull. Tokyo Inst. Technol.* **103**, 105–109.
- IWASAKI, H. (1972). *Acta Cryst.* **A28**, 253–260.
- KIMURA, M. (1977). Private communication.
- NANAMATSU, S., KIMURA, M., DOI, K., MATSUSHITA, S. & YAMADA, N. (1974). *Ferroelectrics*, **8**, 511–513.
- SCHUEMANN, K. & MÜLLER-BUSCHBAUM, H. (1974). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1965–1970.
- SCHUEMANN, K. & MÜLLER-BUSCHBAUM, H. (1975). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1879–1881.

Acta Cryst. (1982). **B38**, 372–375

Structure du Polytype Rhomboédrique 3R du Sulfure Double de Fer et de Gallium $Fe_2Ga_2S_5$

PAR LEILA DOGGUY-SMIRI ET NGUYEN-HUY-DUNG

Laboratoire de Physique (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 3 décembre 1980, accepté le 6 juillet 1981)

Abstract

The crystal structure of a fifteen S-atom polytype of 3R $Fe_2Ga_2S_5$ [$a = 3.6508(7)$, $c = 44.843(2)$ Å, $Z = 3$, space group $R\bar{3}m$, $d_m = 3.85$, $d_x = 3.95$ Mg m⁻³, $\mu = 13.64$ mm⁻¹ (Mo $K\alpha$)] was refined by the least-squares method to a final $R = 0.048$ for 324 reflexions. This structure is built up of a double layer of FeS_6 octahedra enclosed between two single layers of GaS_4 tetrahedra.

0567-7408/82/020372-04\$01.00

The fifth plane of S atoms has metal vacancies. A comparison with other MM'_2X_5 (M, M' = metal; X = non-metal, S, Se) and MM'_2X_4 structures is made.

Introduction

L'étude du diagramme de phases du système Ga_2S_3 – FeS nous a permis d'identifier huit phases inter-

© 1982 International Union of Crystallography

médiaires (Dogguy-Smiri, Pardo & Nguyen-Huy-Dung, 1978). Nous avons récemment décrit la structure cristalline d'un polytype de la variété α de basse température de FeGa_2S_4 1T (Dogguy-Smiri, Nguyen-Huy-Dung & Pardo, 1980). Le présent article se propose de décrire la structure cristalline d'un composé plus riche en sulfure de fer, de formule $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, qui se présente sous différentes variétés polytypiques (2H et 3R). Un tel polytypisme a déjà été signalé par Donika, Radautsan, Kiosse, Semiletoy, Donika & Mustya (1971) dans le cas du composé $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$. Ces auteurs ont établi les structures des polytypes 3R et 2H avec des résidus de 0,167 et 0,17 respectivement (Donika *et al.*, 1971; Donika, Radautsan, Semiletoy, Kiosse & Mustya, 1972). Par ailleurs, Dotzel, Schaffer & Schön (1976) ont décrit la structure cristalline de $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ 1T avec un résidu R égal à 0,137. Au regard des valeurs des résidus précédemment obtenues, il nous a paru opportun d'étudier la structure cristalline du polytype $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ 3R.

Préparation

Le sulfure double de fer et de gallium $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ est obtenu par chauffage, à 1273 K pendant douze heures en ampoule de silice scellée sous vide, d'un mélange de sulfures FeS et Ga_2S_3 correspondant à la composition en atomes $n = \text{Fe}/(\text{Fe} + \text{Ga}) = 0,5$.

La méthode de transport en phase gazeuse en présence d'iode nous a permis d'obtenir des monocristaux de $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ 3R en plaçant l'ampoule pendant 15 jours dans un four dont le gradient de température varie de 1223 à 1273 K. Les cristaux se présentent sous forme de lamelles noires très fragiles.

Données cristallographiques

Le cristal utilisé est un parallélépipède de dimensions approximatives $130 \times 60 \times 30 \mu\text{m}$. L'étude des clichés d'oscillation, de Weissenberg et de Laue montre une symétrie ternaire. Les constantes du réseau sont: $a = 3,6508$ (7); $c = 44,843$ (2) Å; $c/a = 12,326$; $c/15a = 0,820$. La classe de Laue est $\bar{3}m$. Trois groupes spatiaux sont alors compatibles: $R\bar{3}m$, $R32$, $R3m$. La masse volumique calculée avec trois masses formulaires par maille vaut $3,95 \text{ Mg m}^{-3}$, en accord avec la valeur mesurée de 3,85. Le coefficient d'absorption linéaire $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 13,64 \text{ mm}^{-1}$.

Détermination de la structure

Les intensités de 586 réflexions indépendantes sont mesurées jusqu'à un angle $2\theta = 65^\circ$ sur un diffrac-

tomètre automatique à quatre cercles Syntex P2₁, en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène obtenue avec un monochromateur à lame de graphite. Un balayage en $\omega-2\theta$ est effectué dans l'intervalle des angles $-0,7^\circ + 2\theta_1$ et $0,7^\circ + 2\theta_2$, θ_1 et θ_2 étant les angles de diffraction correspondant respectivement aux longueurs d'onde $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ du molybdène. Nous ne conservons que les 324 réflexions indépendantes dont les intensités mesurées I sont telles que $\sigma(I)/I < 0,33$, l'écart-type $\sigma(I)$ sur la mesure de l'intensité I étant déduit des taux de comptage effectués par l'appareil. Ces intensités sont ensuite corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation et du phénomène d'absorption (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1959). La répartition statistique des facteurs de structure normalisés E permet de lever l'ambiguïté entre les trois groupes spatiaux. Le groupe spatial $R\bar{3}m$ est alors adopté. L'étude de la fonction de Patterson donne les coordonnées des atomes de métaux. L'affinement des coordonnées et facteurs d'agitation thermique, par la méthode des moindres carrés, d'après le programme de Busing (1971) amène le résidu R à 0,35. Les facteurs de diffusion utilisés sont ceux des *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) et les calculs tiennent compte de la diffusion anormale. Une série de Fourier montre sur la carte de densité électronique trois nouveaux pics pouvant correspondre aux atomes de soufre. Après plusieurs cycles d'affinement des positions et facteurs d'agitation thermique anisotropes de tous les atomes, le résidu R s'abaisse à 0,048 après correction de l'extinction secondaire d'après la méthode de Becker & Coppens (1974). Le phénomène d'extinction dominant pour le cristal choisi est isotrope. La dispersion angulaire de la mosaïque (type I selon Becker & Coppens) correspond à une valeur quadratique moyenne de $2,34'$. Le schéma de pondération $W_F = 1/\sigma^2(F) = 1/\sigma^2(I)$ permet de calculer une valeur de R_w égale à 0,036. Dans le Tableau 1 sont reportés les paramètres de position et les valeurs des B_{eq} .*

* 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 36323; 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 z des atomes [en position $6(c)$] et facteurs d'agitation thermique équivalents B_{eq}

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

	z	B_{eq} (Å ²)
Fe	0,13305 (5)	1,66 (6)
Ga	0,27717 (4)	1,34 (4)
S(1)	0,5	1,83 (11)
S(2)	0,22748 (7)	1,27 (7)
S(3)	0,36811 (8)	1,26 (7)

Description de la structure

Dans la structure du polytype $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ 3R (Fig. 1), les atomes de soufre forment un empilement compact suivant la séquence:



ou encore $(hhchh)_3$.

Les atomes de fer occupent les interstices octaédriques Ω en position a dans la deuxième couche (entre le deuxième et le troisième plan d'atomes de soufre) et b dans la troisième couche, tandis que les atomes de gallium occupent des interstices tétraédriques τ en positions β et α dans les première et quatrième couches. Une couche double d'octaédres FeS_6 est alors enserrée entre des couches simples de tétraédres GaS_4 tandis que la cinquième couche est lacunaire (\square) en métal. Les distances moyennes Fe-S [2,514 (1) Å] et Ga-S [2,291 (3) Å] sont très proches de celles qu'on observe dans $\text{FeGa}_2\text{S}_4\alpha$ 1T [Fe-S 2,475 (3); Ga-S 2,287 (3) Å]. L'octaèdre FeS_6 est très légèrement déformé. La Fig. 1 représente la projection de la structure sur le plan (110). Le Tableau 2 donne les distances interatomiques et leurs écarts types. Tous les octaédres partagent entre eux une arête tandis qu'ils mettent en commun un sommet avec les tétraédres. Soit L l'épaisseur des différentes couches mesurée entre les plans de soufre et parallèlement à leur axe d'empilement [001]: $L(\tau) = 3,187$ (5); $L(\Omega) = 2,727$ (3); $L(\square) = 3,119$ (7) Å. Comme dans la structure du polytype $\text{FeGa}_2\text{S}_4\alpha$ 1T (Dogguy-Smiri *et al.*, 1980), nous remarquons que: (1) Les deux couches d'octaédres sont aplaties par rapport aux couches tétraédriques et lacunaires; (2) la couche lacunaire présente une épaisseur voisine de celle de la couche tétraédrique.

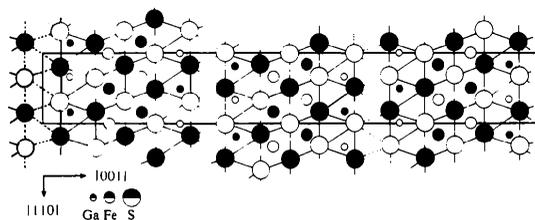


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (110). Les cercles blancs de taille décroissante représentent les atomes de soufre, de fer et de gallium. Les cercles noirs correspondent aux atomes situés à des cotes $\pm a/2$.

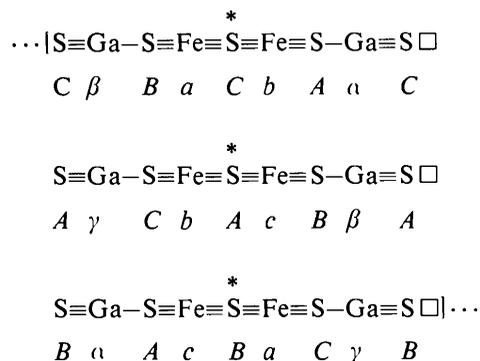
Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses.

$\text{Fe-S}(1)$	2,591 (1)
$\text{Fe-S}(2)$	2,435 (2)
$\text{Ga-S}(2)$	2,228 (4)
$\text{Ga-S}(3)$	2,316 (2)
$\text{S}(1)-\text{S}(2)$	3,447 (2)

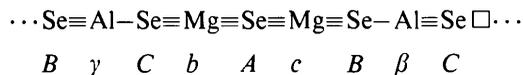
On peut caractériser entièrement les polytypes par leur séquence d'empilement en utilisant la notation de Hulliger (1976). Les traits pleins désignent les liaisons: les lettres minuscules les sites métalliques octaédriques et les lettres grecques les sites tétraédriques. La lacune sera présentée par \square .

Ainsi, dans $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ 3R, on observe la séquence:



que l'on peut écrire encore $(hhchh)_3$: les atomes situés sur les centres de symétrie sont repérés par un astérisque.

Dans $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ 1T (de groupe spatial $P\bar{3}m1$), on observe la séquence (Fig. 2b)



soit encore $(hccch)$.

Dans ces deux structures, les métaux occupent les mêmes sites tétraédriques (β, γ) et octaédriques (b, c) en considérant pour $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$ la tranche élémentaire d'atomes situés entre les première et deuxième couches atomiques lacunaires en métal. En revanche, les chalcogènes des plans bordant la couche lacunaire n'occupent plus les mêmes positions.

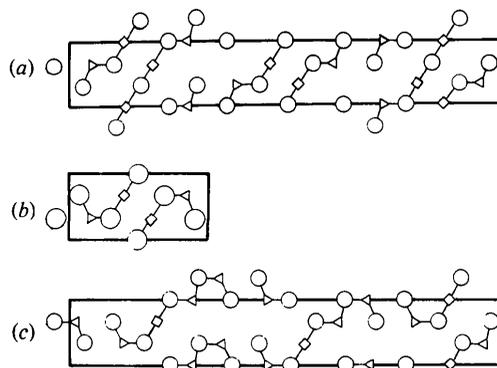
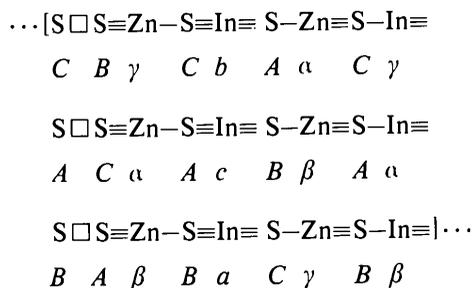


Fig. 2. Représentation dans le plan (110) des différentes séquences idéalisées d'empilement observées dans (a) $\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{S}_5$, (b) $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Se}_5$ et (c) $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{S}_5$. Les cercles représentent les atomes de soufre (ou de sélénium), les signes ∇ ou \triangle représentent les deux types de sites tétraédriques, \circ les sites octaédriques occupés par des atomes métalliques.

Dans le polytype $Zn_2In_2S_5$ $3R$ (de groupe spatial $R3m$) on observe la séquence (Fig. 2c):



soit encore $(hhchh)_3$.

La structure de $Zn_2In_2S_5$ étant non centrosymétrique, nous pouvons effectuer un glissement de l'origine suivant l'axe ternaire c . Nous remarquons alors que dans les structures de $Zn_2In_2S_5$ et de $Fe_2Ga_2S_5$ $3R$ à quinze plans d'atomes de soufre, le mode d'empilement de ces derniers reste identique, c'est à dire $(hhchh)_3$ (voir Fig. 2a,c). Cependant, les atomes métalliques n'occupent plus les mêmes interstices. Il est, en particulier, remarquable qu'un atome de gallium et une lacune (dans $Fe_2Ga_2S_5$) correspondent respectivement à une lacune et un atome d'indium (dans $Zn_2In_2S_5$). De plus, dans la structure de $Zn_2In_2S_5$, nous n'observons pas de couches contiguës d'octaèdres pour deux raisons: les atomes d'indium sont toujours dans des couches éloignées, et de plus, la moitié d'entre eux se trouve dans des sites tétraédriques.

D'une façon tout à fait générale, dans les structures des composés $Fe_2Ga_2S_5$ $3R$ et $FeGa_2S_4$ $1T$ comme dans celles de $Zn_2In_2S_5$ $3R$ et $ZnIn_2S_4$ $1T$ nous pouvons remarquer que: (1) Les plans d'atomes de soufre les plus externes de la tranche structurale élémentaire sont toujours de type h ; (2) les tétraèdres MS_4 situés de part et d'autre de la couche lacunaire présentent toujours une base d'atomes de soufre tournée vers celle-ci.

Hulliger (1976) a donné l'interprétation suivante de ces dispositions observées à partir des structures de $ZnIn_2S_4$, $Zn_2In_2S_5$ et $Zn_3In_2S_6$: (1) Dans ces structures stratifiées, un site octaédrique implique un transfert de charge plus important que dans le cas d'un site tétraédrique; (2) par l'orientation sélective des tétraèdres MX_4 situés de part et d'autre de la couche lacunaire, les atomes de chalcogènes de cette couche sont liés à la tranche élémentaire par trois liaisons au lieu d'une seule.

Les structures que nous avons récemment établies pour $FeGa_2S_4$ $1T$ et $Fe_2Ga_2S_5$ confirment cette interprétation.

Ces règles restreignent le nombre de polytypes possibles.

Conclusion

Les deux composés $FeGa_2S_4$ $1T$ et $Fe_2Ga_2S_5$ que nous avons mis en évidence dans le système Ga_2S_3 - FeS ont des structures qui présentent entre elles d'étroites relations. Ils résultent de l'empilement compact des mêmes entités structurales: couche de tétraèdres GaS_4 , couche d'octaèdres FeS_6 , couche lacunaire en métal $\square S_n$ qui alternent régulièrement le long de l'axe ternaire. Une telle disposition permet de prévoir l'existence d'une série de combinaisons $Fe_{1+m}Ga_2S_{4+m}$ ($m =$ entier) dont les structures dériveraient de la tranche élémentaire minimale $FeGa_2S_4$ $1T$ par adjonction à la couche initiale d'octaèdres de fer, de m couches d'octaèdres de même nature. Si les deux premiers termes de cette série ont pu être préparés, les autres termes n'ont pas encore été mis en évidence.

De plus, un semblable arrangement en couches autorise l'existence de polytypisme pour chacun des termes de cette série. Nous n'avons jusqu'ici observé ce phénomène que pour $Fe_2Ga_2S_5$.

Références

- BECKER, P. J. & COPPENS, P. (1974). *Acta Cryst.* **A30**, 129–148.
 BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
 DOGGUY-SMIRI, L., NGUYEN HUY-DUNG & PARDO, M. P. (1980). *Mater. Res. Bull.* **15**, 861–866.
 DOGGUY-SMIRI, L., PARDO, M. P. & NGUYEN-HUY-DUNG (1978). *C.R. Acad. Sci. Sér. C.* **287**, 415–418.
 DONIKA, F. G., RADAUTSAN, S. I., KIOSSE, G. A., SEMILETOV, S. A., DONIKA, T. V. & MUSTYA, I. G. (1971). *Sov. Phys. Crystallogr.* **15**, 698–699.
 DONIKA, F. G., RADAUTSAN, S. I., SEMILETOV, S. A., KIOSSE, G. A. & MUSTYA, I. G. (1972). *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 575–578.
 DOTZEL, V. P., SCHAFFER, H. & SCHÖN, G. (1976). *Z. Kristallogr.* **426**, 269–277.
 HULLIGER, F. (1976). *Structural Chemistry of Layer Type Phases*. Dordrecht: Reidel.
International Tables for X-ray Crystallography (1959). Tome II, pp. 302–305. Birmingham: Kynoch Press.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Tome IV, pp. 148–151, 287–292. Birmingham: Kynoch Press.