

Structure of Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Ga

BY KAZUTOSHI UKEI, TOETSU SHISHIDO AND TSUGUO FUKUDA

Institute for Materials Research, Tohoku University, Katahira, Sendai 980, Japan

(Received 3 August 1988; accepted 5 October 1988)

**Abstract.**  $M_r = 771.63$ , tetragonal,  $I4/mcm$ ,  $a = 10.586$  (2),  $c = 5.177$  (1) Å,  $V = 580.2$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_m = 8.80$ ,  $D_x = 8.83$  Mg m<sup>-3</sup>, Mo  $K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu = 22.04$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 1344$ , room temperature, final  $R = 0.037$  for 308 [ $|F_o| > 3\sigma(F_o)$ ] unique reflections. The title compound is isomorphous with Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Si. Nb atoms occupy 16(*k*) and 4(*b*) positions, while Sn and Ga atoms occupy 8(*h*) and 4(*a*) positions respectively.

**Introduction.** In the course of investigations on the ternary system Nb–Sn–Ga, an Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Ga single crystal was grown for the first time from the melt of Nb, Sn and Ga. Growth, crystal data and superconductivity of Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Ga crystals have been reported (Shishido, Toyota & Takei, 1986). The results of a structure refinement for Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Ga are described here.

**Experimental.** Preparation, chemical analysis and density measurements are described elsewhere (Shishido *et al.*, 1986). Crystal size 0.59 × 0.25 × 0.25 mm; Rigaku AFC-6A four-circle diffractometer, graphite-monochromated Mo  $K\alpha$  radiation; lattice parameters from 13 reflections ( $60 < 2\theta < 62^\circ$ );  $\omega$ - $2\theta$  scan mode, scan speed 4° min<sup>-1</sup> ( $\omega$ ), data collection up to  $2\theta = 65^\circ$ , three standard reflections with no significant intensity variation; 2291 reflections measured ( $h: -16 \rightarrow 16$ ,  $k: -16 \rightarrow 16$ ,  $l: 0 \rightarrow 7$ ). After averaging of equivalent reflections, 308 unique reflections with  $|F_o| > 3\sigma(F_o)$  were considered observed,  $R_{int} = 0.051$ ; absorption correction ( $17.00 < A^* < 85.73$ ), correction for Lorentz and polarization effects.

From the possible space groups,  $I4/mcm$  is adopted in later stages of structure determination. The structure was solved by direct methods, using a version of *LSAM* (Main, Woolfson & Germain, 1972) to locate Nb, Sn and Ga atoms.

Least-squares refinement on  $|F|$  of positional and isotropic thermal parameters converged to a final  $R = 0.037$ ,  $wR = 0.039$  [ $w = 1/\sigma^2(F)$ ] and  $(\Delta/\sigma)_{max} = 0.32$  in the last cycle. The final difference Fourier map shows maximum and minimum heights of 4.0 and  $-3.8$  e Å<sup>-3</sup>. The value of  $g$  for the isotropic secondary extinction (Zachariasen, 1967) is  $3.5$  (1) × 10<sup>-5</sup>.

All calculations were performed with the program system *UNICSIII* (Sakurai & Kobayashi, 1979) and

full-matrix least-squares program *RADIEL* (Coppens, Guru Row, Leung, Stevens, Becker & Yang, 1979). Atomic scattering factors and anomalous-dispersion corrections from *International Tables for X-ray Crystallography* (1974).

Table 1. Atomic fractional coordinates and isotropic thermal parameters (Å<sup>2</sup>)

	Wyckoff notation	x	y	z	B
Sn	8( <i>h</i> )	0.168 (1)	0.668 (1)	0.0	0.64 (1)
Nb(1)	16( <i>k</i> )	0.0724 (2)	0.2204 (2)	0.0	0.59 (1)
Nb(2)	4( <i>b</i> )	0.0	0.5	0.25	0.54 (2)
Ga	4( <i>a</i> )	0.0	0.0	0.25	0.22 (3)

Table 2. Interatomic distances (Å)

Nb(1)–Nb(1 <sup>ii</sup> )	3.102 (3)	Nb(1 <sup>i</sup> )–Nb(1 <sup>ii</sup> )	3.407 (2)
Nb(1 <sup>i</sup> )–Nb(1 <sup>iii</sup> )	3.473 (3)	Nb(1 <sup>iii</sup> )–Nb(1 <sup>iv</sup> )	3.008 (2)
Nb(1)–Nb(2)	3.320 (2)	Nb(1 <sup>iv</sup> )–Sn	2.81 (1)
Nb(1 <sup>iii</sup> )–Sn	3.020 (6)	Nb(1 <sup>v</sup> )–Sn	2.80 (1)
Nb(1)–Ga	2.776 (2)	Nb(2)–Nb(2 <sup>v</sup> )	2.589 (1)
Nb(2)–Sn	2.829 (9)	Sn–Sn <sup>vi</sup>	3.57 (1)
Ga–Ga <sup>v</sup>	2.589 (1)		

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

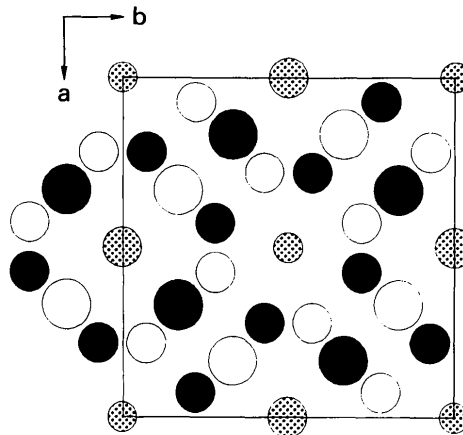


Fig. 1. A view of the crystal structure for Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Ga along the *c* axis. Atom key: large circles Sn, medium circles Nb, small circles Ga. Height key: open circles  $z = 0$ , dotted circles  $z = \frac{1}{4}$ , filled circles  $z = \frac{3}{4}$ .

**Discussion.** Final atomic coordinates and selected interatomic distances are presented in Tables 1 and 2.\* The crystal structure for Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Ga viewed along the *c* axis is shown in Fig. 1.

The structure of the title compound is essentially as described for Nb<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>Si (Horyn & Lukaszewicz, 1970). They are isostructural with W<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> (Aronsson, 1955), and Sn atoms occupy 8(*h*) positions in both compounds.

The authors are greatly indebted to Professor H. Takei (The University of Tokyo) for encouragement.

\* Lists of structure factors have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 51465 (3 pp.). Copies may be obtained through The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

They are also grateful for the assistance of K. Motai and Dr Y. Watanabe.

#### References

- ARONSSON, B. (1955). *Acta Chem. Scand.* **9**, 1107–1110.  
 COPPENS, P., GURU ROW, T. N., LEUNG, P., STEVENS, E. D., BECKER, P. J. & YANG, Y. W. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 63–72.  
 HORYN, R. & LUKASZEWICZ, K. (1970). *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.* **18**, 59–64.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV, pp. 80, 82, 85, 149–150. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.)  
 MAIN, P., WOOLFSON, M. M. & GERMAIN, G. (1972). *LSAM. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Centrosymmetric Crystal Structures*. Univs. of York, England, and Louvain, Belgium.  
 SAKURAI, T. & KOBAYASHI, K. (1979). *Rikagaku Kenkyusho Hokoku (Rep. Inst. Phys. Chem. Res., in Japanese)*, **55**, 69–77.  
 SHISHIDO, T., TOYOTA, N. & TAKEI, H. (1986). *Jpn J. Appl. Phys.* **25**, 1600–1601.  
 ZACHARIASEN, W. H. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 558–564.

*Acta Cryst.* (1989). **C45**, 350–353

## Structure du Sulfure de Thulium et de Potassium K<sub>2</sub>Tm<sub>23,33</sub>S<sub>36</sub>

PAR P. LEMOINE, A. TOMAS, D. CARRÉ, T. VOVAN ET M. GUITTARD

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

(Reçu le 15 février 1988, accepté le 30 septembre 1988)

**Abstract.**  $M_r = 5174.25$ , hexagonal,  $P6_3/m$ ,  $a = 20.899$  (3),  $c = 3.863$  (3) Å,  $V = 1461$  (1) Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ ,  $D_m(293\text{ K}) = 5.7$  (1),  $D_x = 5.87$  (2) Mg m<sup>-3</sup>,  $\text{Mo } K\alpha$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å,  $\mu = 376$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 2224$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.049$  for 1041 independent reflections. The Tm<sup>III</sup> atoms have sixfold octahedral coordination (Tm–S: 2.57 to 2.79 Å) and sevenfold prismatic coordination (Tm–S: 2.77 to 2.98 Å). However, this second site is partially occupied by thulium. Large channels around the threefold and sixfold axes are, respectively, occupied by potassium and empty.

**Introduction.** Dans le cadre d'une étude générale des sulfures ternaires de terres rares et de métaux de transition, nous avons projeté de déterminer la structure des composés de type ZnL<sub>2</sub>S<sub>4</sub> ( $L = \text{Lu, Yb, Tm, Er}$ ) mis en évidence par Yim, Fan & Stofko (1973). A partir d'un diagramme de poudre effectué aux neutrons, Vollebregt & IJdo (1982) ont montré que la structure du composé ZnLu<sub>2</sub>S<sub>4</sub> était de type olivine. Dans le but de confirmer ce résultat, nous avons décidé de résoudre la structure de ZnTm<sub>2</sub>S<sub>4</sub> par diffraction de rayons X sur

monocristal. Or, malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons pu obtenir cette phase sous forme de monocristal. De plus, dans des essais de cristallisation utilisant KBr comme fondant, nous avons trouvé des mélanges de ZnS et d'un nouveau composé, de formule K<sub>2</sub>Tm<sub>23,33</sub>S<sub>36</sub>. Ce dernier possédait une structure cristalline originale que nous avons décidé de résoudre.

**Partie expérimentale. Préparation.** Un mélange de ZnS et de Tm<sub>2</sub>S<sub>3</sub> est préalablement chauffé à 1223 K pendant une semaine dans un tube scellé sous vide. L'examen du diagramme de poudre correspondant montre que le produit obtenu a une structure apparentée au type olivine, précédemment décrit par Vollebregt & IJdo (1982). Dans le but de faciliter l'obtention de monocristaux, la préparation est alors recuite à 1223 K dans une ampoule scellée sous vide en présence de KBr. Après une semaine de chauffage, le tube contient, en plus de cristaux blancs de ZnS disposés à son extrémité la plus froide, des aiguilles jaunes mélangées à du KBr. Après lavage à l'eau, ces dernières sont isolées. Une étude à la microsonde de Castaing, effectuée sur 12