

- KELLER, R. & HOLZAPFEL, W. B. (1977). *Rev. Sci. Instrum.* **48**, 517–523.
- LE PAGE, Y. & DONNAY, G. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 2456–2459.
- McSKIMMIN, H. J., ANDREATCH, P. & THURSTON, R. N. (1965). *J. Appl. Phys.* **36**, 1624–1632.
- McWHAN, D. B. (1967). *J. Appl. Phys.* **38**, 347–352.
- MEGAW, H. D. (1973). *Studies in Physics and Chemistry; No. 10, Crystal Structures: A Working Approach*, pp. 453–459. Philadelphia: W. B. Saunders.
- PIERMARINI, G. J., BLOCK, S. & BARNETT, J. D. (1973). *J. Appl. Phys.* **44**, 5377–5382.
- SATO, Y. (1976). *Tech. Rep. Inst. Solid State Phys. Ser. A (Univ. of Tokyo)*, **748**, 1–27.
- SMITH, G. S. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 542–545.
- SYASSEN, K. & HOLZAPFEL, W. B. (1978). *J. Appl. Phys.* To be published.
- XRAY system (1972). *Tech. Rep. TR-192*. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.

Acta Cryst. (1979). **B35**, 555–557

Détermination de la Structure Cristalline de EuGa_2S_4

PAR R. ROQUES

Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences d'Abidjan, BP 4322, Côte d'Ivoire

R. RIMET

Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences d'Abidjan, BP 4322, Côte d'Ivoire

ET J. P. DECLERCQ ET G. GERMAIN

Laboratoire de Chimie physique et de Cristallographie, Université de Louvain, B 1348-Louvain-la-Neuve, Belgique

(Reçu le 21 juin 1978, accepté le 26 octobre 1978)

Abstract

EuGa_2S_4 , $M_r = 419.5$, is orthorhombic, space group $Fddd$ with $a = 20.727$ (7), $b = 20.454$ (6), $c = 12.197$ (2) Å, $Z = 32$, $D_m = 4.2$, $D_x = 4.3$ Mg m $^{-3}$, $V = 5171$ Å 3 . The structure was solved by direct methods with *MULTAN* 76 and refined by full-matrix least-squares calculations to $R = 0.076$ for 966 observed reflexions. The Eu atoms have an eightfold coordination, and the Ga a fourfold coordination.

Introduction

Les chalcogénures ternaires de formule générale AB_2X_4 où A , B sont des cations et X représente S, Se ou Te, forment un nouveau groupe de composés de structures cristallines diverses dont les propriétés physiques dépendent de la nature des cations. Nitsche (1975), dans un article de synthèse sur les composés ternaires, donne un aperçu des propriétés possibles de cette famille de minéraux. Le ternaire de formule EuGa_2S_4 a été synthétisé pour la première fois par Eholié, Gorochoy, Guittard, Mazurier & Flahaut (1971).

Ces auteurs proposent comme groupe spatial $Bbmm$ et obtiennent à partir de réflexions indexées sur un

diagramme de poudre les paramètres cristallins suivants: $a = 10,21$, $b = 10,36$ et $c = 6,094$ Å.

Peters & Baglio (1972) donnent le diagramme de poudre aux rayons X d'une série de produits photoluminescents dopés à l'euporium et confirment l'existence du ternaire EuGa_2S_4 cristallisant dans le système orthorhombique. Ils attribuent un nouveau groupe spatial $Fddd$ ainsi que de nouveaux paramètres cristallins: $a = 20,716$, $b = 20,404$, $c = 12,200$ Å.

Donohue & Hanlon (1974) préparent une série de ternaires de formule AB_2X_4 dont le composé qui nous intéresse et indiquent certaines de ses propriétés physiques: point de fusion, ordre de grandeur de la résistivité électrique, etc. Ils proposent à nouveau les paramètres cristallins donnés par Eholié *et al.* (1971).

Aliev, Kurbanov, Rustamov, Alidzhanov & Salmanov (1976) publient les courbes de variation thermique de la conductivité, du pouvoir thermoélectrique et du coefficient d'effet Hall des composés EuB_2X_4 avec $B = \text{Ga}$ ou Al , et $X = \text{S}$, Se ou Te . Ces auteurs donnent également les paramètres cristallins de Eholié *et al.* (1971).

Le diagramme de phase quasi-binaire $\text{EuS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ décrit par Barnier & Guittard (1976) met en évidence des phases vitreuses pour des compositions voisines de $\text{EuS} + \text{Ga}_2\text{S}_3$.

Après l'étude des propriétés magnétiques statiques et dynamiques de EuGa_2S_4 en poudre, nous avons voulu étendre nos mesures à la forme monocristalline.

La disparité des résultats cristallographiques publiés à ce jour rendait nécessaire cette étude structurale pour interpréter nos mesures de résonance paramagnétique électronique.

Préparation des poudres

Préparation des poudres

Les produits de départ sont les oxydes Eu_2O_3 et Ga_2O_3 . Ces oxydes sont transformés dans un courant d'hydrogène sulfuré, respectivement en monosulfure EuS à 1273 K et en sesquisulfure Ga_2S_3 à 1073 K. Le mélange stoechiométrique $\text{EuS} + \text{Ga}_2\text{S}_3$ est placé dans un tube de silice scellé sous un vide de $1,33322 \times 10^{-3}$ Pa. La préparation est portée à la température de 773 K pendant trois jours puis à 1073 K pendant cinq jours. Le ternaire obtenu se présente sous forme de poudre de couleur jaune vif et son diagramme de poudre est identique à celui de Peters & Baglio (1972).

Croissance des cristaux

Après avoir essayé sans succès les méthodes de recuit prolongé et de décroissance lente de la température autour du point de fusion, nous avons appliqué la méthode de transport chimique en phase gazeuse (Nitsche, 1960, 1975). On place dans un tube de silice le ternaire en poudre et de l'iode pour obtenir une teneur d'environ 5000 g d'iode par m^3 du tube scellé sous vide. L'ampoule est placée directement dans un four à gradient de température. Ses extrémités sont placées à $T_2 = 1173$ K et $T_1 = 1103$ K. Au bout de six jours le tube est soumis à une trempe dans l'air. Sur la paroi du tube du côté T_1 se répartissent une multitude de petits cristaux de dimension maximale 0,3 mm. Ils ont la forme de pyramides tronquées à base hexagonale irrégulière, sont transparents et de couleur jaune-marron pâle.

Etude expérimentale

En se basant sur les travaux de Peters & Baglio (1972), les paramètres de la maille orthorhombique et de réseau F ont été précisés au moyen d'un diffractomètre à quatre cercles Syntex P2.

Les intensités de 1553 réflexions ont été mesurées en utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène (angle 2θ maximum = 55°). L'angle de balayage (ω) était de $1,3^\circ$. 966 réflexions ont été considérées comme observées, leur intensité étant supérieure à $2,5\sigma(I)$. Les intensités ont été corrigées par les facteurs de Lorentz et de polarisation. Une correction d'absorption expérimentale a été appliquée (Syntex, 1976).

Le coefficient d'absorption linéaire calculé pour la raie $K\alpha$ du molybdène vaut $13,4 \text{ mm}^{-1}$.

Détermination de la structure

La structure a été résolue en utilisant le système de programme *MULTAN* 76 (Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1976). Les atomes d'euporium ont été localisés dans la synthèse de Fourier correspondant à l'ensemble des phases caractérisé par la meilleure figure de mérite. Les positions des atomes de gallium et de soufre ont été obtenues en affinant les phases au moyen de synthèses de Fourier successives.

Affinement

L'affinement par moindres carrés avec matrice complète a été effectué au moyen du programme XRAY (Stewart, Kruger, Ammon, Dickinson & Hall, 1972). Le poids de chaque réflexion a été calculé d'après la relation proposée par Cruickshank (1965), $w = [140 + |F_o| + 0,0008|F_o|^2]^{-1}$.

Les facteurs de diffusion des atomes sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Les positions atomiques, les constantes de température isotropes et un coefficient d'extinction isotrope ont été affinés. L'indice de désaccord final est $R = 7,6\%$.

Les coordonnées des atomes et leurs facteurs d'agitation isotrope sont consignés dans le Tableau 1.* L'origine de la maille coïncide avec un centre de symétrie.

Description de la structure

Les trois atomes indépendants d'euporium sont situés sur les positions spéciales 16(e), 8(a) et 8(b). Ils occupent le centre d'un antiprisme carré et présentent

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 34061: 11 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 coefficients d'agitation thermique isotrope ($\times 10^4$)

	x	y	z	U (Å ²)
Eu(1)	8768 (1)	6250 (0)	1250 (0)	139 (5)
Eu(2)	6250 (0)	6250 (0)	1250 (0)	144 (5)
Eu(3)	1250 (0)	6250 (0)	1250 (0)	144 (5)
Ga(4)	7503 (1)	4877 (1)	1262 (1)	108 (5)
Ga(5)	7501 (1)	6961 (1)	4141 (1)	108 (5)
S(6)	8 (1)	5943 (2)	2548 (3)	129 (7)
S(7)	7506 (1)	5785 (2)	147 (3)	113 (7)
S(8)	5832 (2)	7502 (1)	2488 (2)	112 (7)
S(9)	9168 (2)	4998 (1)	13 (2)	113 (7)

donc une coordination huit. Les distances Eu—S sont comprises entre 3,08 et 3,12 Å.

Les atomes de gallium sont situés au centre d'un tétraèdre formé de quatre atomes de soufre. Dans chaque cas, trois des distances Ga—S sont proches de 2,30 Å, la quatrième valant approximativement 2,24 Å. Ces valeurs sont en bon accord avec la somme des rayons de covalence dans les structures tétraédriques (Pauling, 1960): 1,26 (Ga) + 1,04 (S) = 2,30 Å. Les distances atomiques sont portés dans le Tableau 2.

Chaque atome de soufre est lié à deux atomes de gallium et deux atomes d'europium, situés aux sommets d'un tétraèdre déformé.

Les atomes de soufre sont contenus dans des plans situés à $z \approx 0$ et $z \approx 0,25$. La distance moyenne entre ces plans vaut donc 3,05 Å. Dans chaque plan, les atomes de soufre forment un ensemble de carrés et de losanges représenté à la Fig. 1.

L'europium et le gallium sont situés à $z \approx \frac{1}{2}$. Leur projection sur les plans des atomes de soufre tombe respectivement au centre des carrés et dans les losanges. Ga(4) est lié à deux atomes de soufre du plan supérieur et à deux du plan inférieur; Ga(5) est lié une fois dans un des plans et trois fois dans l'autre. Deux plans successifs de soufre sont identiques mais décalés de $\frac{1}{4}$ de maille suivant x ou y (Fig. 2). Toutes les figures ont été effectuées grâce au programme ORTEP (Johnson, 1965).

Nous remercions la direction de l'OCM à Abidjan qui nous a permis d'effectuer tous les calculs sur ses

Tableau 2. Distances interatomiques (Å)

Eu(1)	S(6)	3,082 (3)	Ga(4)	S(6)	2,237 (4)
	S(7)	3,091 (3)		S(7)	2,303 (4)
	S(8)	3,116 (3)		S(8)	2,299 (4)
	S(9)	3,085 (3)		S(8)	2,311 (4)
Eu(2)	S(7)	3,082 (3)	Ga(5)	S(6)	2,305 (4)
	S(8)	3,096 (3)		S(7)	2,238 (4)
Eu(3)	S(6)	3,087 (3)		S(9)	2,306 (4)
	S(9)	3,105 (3)	S(9)	2,292 (4)	

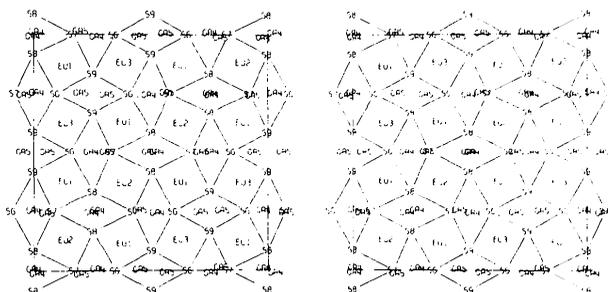


Fig. 1. Paire stéréoscopique qui montre la disposition des atomes métalliques par rapport aux atomes de soufre sensiblement contenus dans le plan $z = 0$.

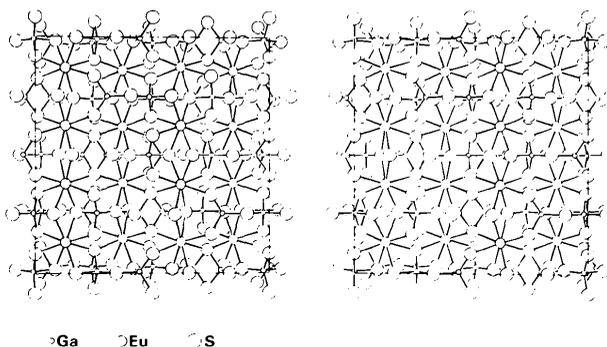


Fig. 2. Représentation d'une demi-maille projetée parallèlement à l'axe z . L'axe y est horizontal et l'axe x vertical.

ordinateurs IBM 370-145. Le diffractomètre a été acquis grâce à une subvention du Fonds de la Recherche Fondamentale Collective. L'un d'entre nous (JPD) remercie le Fonds National de la Recherche Scientifique pour le mandat dont il a bénéficié.

Références

- ALIEV, O. M., KURBANOV, T. KH., RUSTAMOV, P. G., ALIDZHANOV, M. A. & SALMANOV, S. M. (1976). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **12**, 1597–1599.
- BARNIER, S. & GUITTARD, M. (1976). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, pp. 461–463.
- CRUICKSHANK, D. W. J. (1965). *Computing Methods in Crystallography*, edited by J. S. ROLLETT. Oxford: Pergamon Press.
- DONOHUE, P. C. & HANLON, J. E. (1974). *J. Electrochem. Soc.* **121**, 137–142.
- EHOLIÉ, R., GOROCHOV, O., GUITTARD, M., MAZURIER, A. & FLAHAUT, J. (1971). *Bull. Soc. Chim. Fr.* pp. 747–750.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MAIN, P., LESSINGER, L., WOOLFSON, M. M., GERMAIN, G. & DECLERCQ, J. P. (1976). *MULTAN 76. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univs. de York, Angleterre, et Louvain-la-Neuve, Belgique.
- NITSCHKE, R. (1960). *J. Phys. Chem. Solids*, **17**, 163–165.
- NITSCHKE, R. (1975). *J. Phys. (Paris)*, **36**, suppl. au n° 9, pp. 9–15.
- PAULING, L. (1960). *The Nature of the Chemical Bond*, p. 246. Ithaca: Cornell Univ. Press.
- PETERS, T. E. & BAGLIO, J. A. (1972). *J. Electrochem. Soc.* **119**, 230–236.
- STEWART, J. M., KRUGER, G. J., AMMON, H. L., DICKINSON, C. & HALL, S. R. (1972). The XRAY system of crystallographic programs, version of June 1972. Tech. Rep. TR-192. Computer Science Center, Univ. of Maryland, College Park, Maryland.
- Syntex (1976). *XTL/E-XTL Structure Determination System Operation Manual*. Syntex Analytical Instruments Inc., 10040 Bubb Road, Cupertino, California 95014, USA.