

and rock-salt-like structures stacked parallel to (011)<sub>trig</sub>, and has been shown to belong to a new structural family  $M_{4n+6}\text{Ge}_{2n+1}\text{O}_{(n+1)}$  built from the regular intergrowth of  $n$  olivine layers with a single rock-salt-like layer (Barbier, 1987b).

Barbier's (1987a) structure is confirmed by the present structural analysis and is essentially unaffected by revision of the space group to  $R\bar{3}$ . Spinel-like layers are formed from  $7[M(1)M(3)]2[\text{Ge}(2)]8[\text{O}(1)\text{O}(4)]-3[\text{O}(2)\text{O}(3)]$  and rock-salt-like layers from  $3[M(2)]-[M(1)]5[\text{O}(2)\text{O}(3)]$  (Fig. 1, Table 1). Refined atomic positions (Table 1) differ only slightly from the ideal values as anticipated from the close dimensional agreement between the corresponding unit cells (Barbier, 1987a). The cation coordination polyhedra are all fairly regular (Table 3). In fact, only the  $M(3)\text{O}_6$  octahedron is significantly distorted from ideal geometry: it appears that the slight structural accommodation between the spinel-like and rock-salt-like layers is made within the layers of O(3) atoms (Table 1, Fig. 1).

Mean cation–oxygen bond distances compare favourably with ideal values compiled with the data of Shannon (1976), and shown in parentheses (roman superscripts refer to cation coordination):  ${}^{VI}M(1)-\text{O} = 2.092$  (2.110);  ${}^{VI}M(2)-\text{O} = 2.095$  (2.103);  ${}^{VI}M(3)-\text{O} = 2.078$  (2.107);  ${}^{VI}\text{Ge}(1)-\text{O} = 1.891$  (1.914);  ${}^{IV}\text{Ge}(2)-\text{O} = 1.775$  Å (1.766 Å).

The refined structure of (Ni,Mg)<sub>10</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>16</sub> indicates little tendency for ordering of the divalent cations on the  $M$  sites (Table 1), compared to the marked  $M(1)$ ,

$M(2)$  site ordering in olivine-structure  $(\text{Ni,Mg})_2\text{SiO}_4$  (Rajamani, Brown & Prewitt, 1975). However, this is readily attributable to the similarity in size and stereochemistry of all three  $MO_6$  octahedra in (Ni,Mg)<sub>10</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>16</sub>, which have the same number (six) and configuration of shared edges.  $M(1)\text{O}_6$  and  $M(2)\text{O}_6$  octahedra in the olivine structure are slightly different in size (Rajamani *et al.*, 1975) and distinctly different in stereochemistry (Fleet, 1974). In (Ni,Mg)<sub>10</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>16</sub>, Ni does have a preference for the  $M(2)$  site (or the rock-salt-like layer, Table 1, Fig. 1) and this is consistent with the selective partitioning of Ni into the rock-salt-structure phase in the  $\text{NiO}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$  system (Navrotsky, 1972; Fig. 1 of Barbier, 1987a).

Study supported by a Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada operating grant to MEF.

#### References

- BARBIER, J. (1987a). *J. Solid State Chem.* **68**, 52–60.  
 BARBIER, J. (1987b). *Acta Cryst. B* **43**, 422–429.  
 COPPENS, P. & HAMILTON, W. C. (1970). *Acta Cryst. A* **26**, 71–83.  
 FLEET, M. E. (1974). *Am. Mineral.* **59**, 1083–1093.  
 FLEET, M. E. (1981). *Acta Cryst. B* **37**, 917–920.  
 FLEET, M. E. (1982). *Acta Cryst. B* **38**, 1718–1723.  
*International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Vol. IV. Birmingham: Kynoch Press. (Present distributor D. Reidel, Dordrecht.)  
 NAVROTSKY, A. (1972). *J. Solid State Chem.* **6**, 21–41.  
 RAJAMANI, V., BROWN, G. E. & PREWITT, C. T. (1975). *Am. Mineral.* **60**, 292–299.  
 SHANNON, R. D. (1976). *Acta Cryst. A* **32**, 751–767.

*Acta Cryst.* (1988). C**44**, 234–236

## Affinement sur Monocristal de la Structure du Polype 2H du Sélénium de Gallium GaSe Forme $\beta$

PAR S. BENAZETH, NGUYEN-HUY DUNG, M. GUILTARD ET P. LARUELLE

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

(Reçu le 16 avril 1987, accepté le 9 octobre 1987)

**Abstract.** 2H- $\beta$ -GaSe,  $M_r = 148.68$ , hexagonal,  $P6_3/mmc$ ,  $a = 3.750(4)$ ,  $c = 15.995(7)$  Å,  $V = 194.8(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_x = 5.07$  Mg m<sup>-3</sup>,  $\lambda(\text{Mo } K\bar{\alpha}) = 0.71069$  Å,  $\mu = 34.4$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 260.0$ ,  $T = 293$  K,  $R = 0.057$  and  $wR = 0.054$  for 119 independent reflections. The structure, isotypic with  $\beta$ -GaS, has been refined on measurements made on a single crystal. In contrast to the interlayer distances, the intralayer

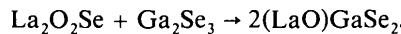
distances do not deviate significantly from those previously obtained by extrapolation from the solid solution GaSe<sub>2</sub>S<sub>1-x</sub> ( $0 < x < 0.7$ ).

**Introduction.** Les structures des variétés  $\varepsilon$  et  $\gamma$  (Schubert, Dörre & Kluge, 1955) et  $\beta$  (Jellinek & Hahn, 1961) du sélénium de gallium GaSe ont été déterminées à partir des diffractogrammes de poudre, avec une

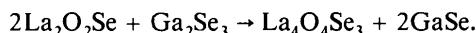
assez mauvaise approximation. Elles ont permis de montrer la présence d'un polytypisme (Jellinek & Hahn, 1961) qui a été confirmé depuis par la découverte des polytypes 4*H* ou  $\delta$  (Kuhn, Chevalier & Rimsky, 1975), des polytypes rhomboédriques 9*R*, 12*R* et 15*R* (Terhell, Lieth & Van der Vleuten, 1975), des polytypes rhomboédriques 18*R* et 21*R*, et hexagonal 6*H* (Terhell & Van der Vleuten, 1976). Parmi toutes ces formes de GaSe, seul le polytype 4*H* ou  $\delta$  a fait l'objet d'une détermination structurale précise sur monocristal (Kuhn, Chevalier & Rimsky, 1975). L'impossibilité de préparer des monocristaux de qualité convenable a jusqu'ici empêché de décrire avec précision les structures des autres polytypes et en particulier de  $\epsilon$  et de  $\beta$ . Or la connaissance des positions atomiques et des distances interatomiques se révèle nécessaire, par exemple lors de l'interprétation de propriétés physiques et dans le calcul des structures de bande de ces divers polytypes. De plus, pour de nombreux auteurs, et en particulier dans la plupart des travaux modernes, le polytype  $\epsilon$  et secondairement le polytype  $\gamma$ , sont considérés comme étant les formes usuelles de GaSe (Kuhn, Chevy & Chevalier, 1975), tandis que pour d'anciens travaux (Jellinek & Hahn, 1961; Basinski, Dove & Mooser, 1961) le polytype  $\beta$  est la forme prédominante. Il faut cependant reconnaître qu'en raison de la présence de nombreuses fautes d'empilement, il est en général impossible de distinguer les variétés  $\beta$  et  $\epsilon$  l'une de l'autre à partir des diagrammes de diffraction de poudre (Terhell & Lieth, 1972).

Il résulte de tout ce qui précède que la connaissance structurale précise des polytypes  $\epsilon$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  est nécessaire. Nous décrirons ici le polytype  $\beta$ -GaSe.

**Partie expérimentale.** L'étude du diagramme de phases du système binaire La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se-Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> a permis de mettre en évidence plusieurs combinaisons intermédiaires, dont (LaO)GaSe<sub>2</sub>. Ce composé s'obtient à 1175 K au cours de la réaction:



Par ailleurs, il existe entre La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Se et Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> un eutectique binaire [ $T = 1190$  K et  $n = \text{Ga}_2\text{Se}_3/(\text{Ga}_2\text{Se}_3 + \text{La}_2\text{O}_2\text{Se}) = 0,87$ ]. Des cristaux de (LaO)GaSe<sub>2</sub> ont été obtenus à partir de cette composition eutectique, soumise à un refroidissement lent depuis la température de 1250 K. Cependant, au cours de cette opération se produit une réaction secondaire donnant lieu à la formation de La<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Se<sub>3</sub> et de sélénium de gallium GaSe:



Cette réaction présente un faible rendement et seuls quelques cristaux de GaSe ont été ainsi obtenus. Ces cristaux possèdent le type hexagonal 2*H* $\beta$ . Il est ainsi confirmé que, sans doute en fonction des conditions de préparation, la forme  $\beta$  de GaSe peut être obtenue. Contrairement à ce qu'on observe habituellement, ces

cristaux présentent une qualité satisfaisante, ce qui nous a permis d'affiner la structure cristalline.

Cristal utilisé: parallélépipède rouge, transparent à section en forme de parallélogramme  $60 \times 50 \mu\text{m}$  d'angle au sommet  $150^\circ$ , longueur de l'arête parallèle à  $\mathbf{c}$ :  $210 \mu\text{m}$ . Conditions d'extinction systématique des réflexions:  $hhl$ ,  $l = 2n + 1$ ; et  $hkl$ :  $h - k = 3n$ ,  $l = 2n + 1$ . (Les atomes sont en position particulière sur les axes ternaires en  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z$ .)  $I_{hkl} = I_{kh\bar{l}}$  Aucune trainée de diffusion sur les clichés obtenus en chambre de précession avec un rayonnement monochromatique. Groupes spatiaux compatibles:  $P6_3/mmc$ ,  $P\bar{6}2c$  et  $P6_3mc$ . Diffractomètre Syntex  $P2_1$ . Onze réflexions sont utilisées pour déterminer les paramètres de la maille ( $12,57 < 2\theta < 24,16^\circ$ ). Mesure de 558 réflexions  $hkl$  et  $h\bar{k}\bar{l}$  (à 293 K):  $2\theta_{\max} = 60^\circ$ ,  $0 \leq h \leq 6$ ,  $0 \leq k \leq 6$ ,  $0 \leq l \leq 23$ . Balayage en  $\omega-2\theta$ , variant de  $2\theta_1 - 0,7^\circ$  à  $2\theta_2 + 0,7^\circ$ ;  $\theta_1$  et  $\theta_2$ : angles de diffraction correspondant aux longueurs d'onde  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  du molybdène. Mo  $K\alpha$  avec un monochromateur à lame de graphite. Réflexions de contrôle 300, 030 et 0,0,10. Ecart-type relatif  $\sigma_i$  sur la variation des réflexions de contrôle: 0,02, écart-type sur la mesure de l'intensité  $\sigma(I)$  déduit de l'écart-type  $\sigma_c$  sur le taux de comptage et de l'écart-type relatif  $\sigma_i$  par la relation  $\sigma(I) = (\sigma_c^2 + \sigma_i^2 I^2)^{1/2}$ . Nombre de réflexions indépendantes ( $h \leq k$ ) conservées pour  $I \geq 2\sigma(I)$ : 119. Intensités corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation. Corrections d'absorption en utilisant d'une part le programme d'optimisation de Rigoult, Tomas & Guidi-Morosini (1979) et d'autre part, le programme de J. A. Ibers d'après la méthode analytique décrite par de Meulenaer & Tompa (1965); valeurs minimum et maximum du facteur de transmission respectivement 0,157 et 0,252. L'interprétation de la fonction de Patterson donne des résultats compatibles avec ceux décrits par Jellinek & Hahn (1961): même groupe spatial  $P6_3/mmc$ ; atomes Ga et Se occupant les sites 4(*f*), de cotes  $z = 0,18$  et  $0,59$  respectivement. Affinements sur (*F*) réalisés avec le programme *ORXFLS* de Busing (1971). Facteurs de structure calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par *International Tables for X-ray Crystallography* (1974), corrigés de la dispersion et de la diffusion anomale. Correction de l'extinction secondaire sensiblement isotrope et de type I défini par Becker & Coppens (1975) (cristal mosaïque): la distribution augulaire est lorentzienne, d'écart-type  $\sigma = 7''$ . Facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes. Indice résiduel  $R = 0,057$  pour 119 réflexions;  $wR = 0,054$  avec  $w = 1/\sigma^2(F)$ ;  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,01$ . Fluctuations de la densité électronique sur la dernière carte de Fourier des différences de  $-0,4$  à  $0,9 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ . Calcul des longueurs de liaison à l'aide du programme *ORFFE3* (Busing, Martin & Levy, 1971).

**Discussion.** Les coordonnées atomiques relatives et les facteurs d'agitation thermique isotrope équivalents

obtenus sont rassemblés dans le Tableau 1, les distances interatomiques dans le Tableau 2.\*

La structure est bien de la forme usuelle du sulfure  $\text{GaS}$   $2H\beta$  affinée par Kuhn, Chevy & Chevalier (1976a). L'empilement des couches ( $\text{Se}-\text{Ga}-\text{Ga}-\text{Se}$ )<sub>2</sub> se répète à longue distance selon la séquence  $\text{A}\beta\text{B}\text{A}\text{BaaB}$ , les lettres grecques désignant les sites métalliques. Il est intéressant de comparer les distances interatomiques que nous obtenons en fin d'affinement avec celles qui ont été publiées par Kuhn, Chevy & Chevalier (1975, 1976b). Ces auteurs ont, en 1975, calculé ces distances à partir de la structure établie sur des diagrammes de poudre par Jellinek & Hahn (1961). Il est donc normal que leurs résultats diffèrent significativement de ceux que nous obtenons. Ces mêmes auteurs ont ensuite étudié (1976b) la solution solide  $\text{GaSe}_x\text{S}_{1-x}$  pour laquelle le polytype  $\beta$  est stabilisé quand  $0 \leq x \leq 0,7$  et ont extrapolé, après des affinements effectués sur huit cristaux de composition étagée, les valeurs des longueurs de liaisons pour  $x = 1$ . Cette méthode de travail leur donne des distances atomiques au sein d'une même couche qui, bien que plus grandes que celles que nous décrivons ici, n'en diffèrent pas de façon significative. En revanche, les distances entre atomes de deux couches consécutives déterminées par extrapolation sont systématiquement plus faibles que celles que nous obtenons sur monocristal et s'en écartent significativement. Dans le Tableau 2 sont rappelées à titre de comparaison les distances interatomiques de  $\text{GaSe}$   $2H\beta$  établies d'après les deux méthodes.

Dans le polytype  $\text{GaSe}$   $4H$  (Tableau 2), dont la structure a été également déterminée sur monocristal (Kuhn, Chevalier & Rimsky, 1975), la seule différence concerne les distances  $\text{Se}-\text{Se}$  au sein d'une même couche qui sont significativement plus longues que celles observées dans le polytype  $2H\beta$ .

En conclusion, cette étude sur monocristal en mettant un terme à l'incertitude sur l'existence même du polytype  $2H\beta$  du sélénium de gallium, permet d'établir des bases irréfutables pour des calculs théoriques et une interprétation correcte des propriétés physiques de  $\text{GaSe}$ .

Nos remerciements vont au Professeur R. Chevalier de l'Université de Clermont-Ferrand qui a effectué les mesures des intensités.

\* Les listes des facteurs de structure et des facteurs d'agitation thermique anisotrope ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 44443: 3 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. *Paramètres atomiques et coefficients d'agitation thermique équivalents*

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$B_{\text{eq}}^*$ ( $\text{\AA}^2$ )
Ga	4(7)	1/3	2/3	0,1736 (1) 1,04
Se	4(7)	1/3	2/3	0,60151 (9) 0,97

\* Calculés selon la formule  $B_{\text{eq}} = \frac{4}{3} \sum_i \sum_j \beta_{ij} \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j$ .

Tableau 2. *Distances interatomiques* ( $\text{\AA}$ )

	Par extrapolation (Kuhn <i>et al.</i> , 1976b)	Monocristal (Kuhn, Chevalier & Rimsky, 1975)
Distances entre atomes dans une couche		
Ga—Se <sup>i</sup>	2,453 (1)	2,465 (10)
Ga—Ga <sup>ii</sup>	2,443 (3)	2,447 (9)
Se—Se <sup>iii</sup>	4,750 (3)	4,779 (15)
Distances entre atomes de couches consécutives		
Se—Se <sup>iv</sup>	3,903 (2)	3,861 (16)
Ga—Se <sup>ii</sup>	4,401 (2)	4,360 (16)
Angles ( $^{\circ}$ ) ( $\text{GaSe}$ $2H\beta$ )		
Se <sup>i</sup> —Ga—Se <sup>v</sup>	99,68 (6)	
Ga <sup>vi</sup> —Se—Ga <sup>vii</sup>	99,68 (6)	
Se <sup>iv</sup> —Se—Se <sup>viii</sup>	57,43 (4)	
Code de symétrie: (i) $y, 1+x, -\frac{1}{2}+z$ ; (ii) $x, y, \frac{1}{2}-z$ ; (iii) $x, y, \frac{3}{2}-z$ ; (iv) $y, x, -z$ ; (v) $y, x, -\frac{1}{2}+z$ ; (vi) $y, 1+x, \frac{1}{2}+z$ ; (vii) $y, x, \frac{1}{2}+z$ ; (viii) $-1+x, y, -z$ .		

#### Références

- BASINSKY, Z. S., DOVE, D. B. & MOOSER, E. (1961). *Helv. Phys. Acta*, **34**, 373–378.
- BECKER, P. & COPPENS, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- BUSING, W. R. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 683–684.
- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1971). *ORFFE3*. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Tome IV, p. 149. Birmingham: Kynoch Press. (Distributeur actuel D. Reidel, Dordrecht.)
- JELLINEK, F. & HAHN, H. (1961). *Z. Naturforsch. Teil B*, **16**, 713–715.
- KUHN, A., CHEVALIER, R. & RIMSKY, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2841–2842.
- KUHN, A., CHEVY, A. & CHEVALIER, R. (1975). *Phys. Status Solidi A*, **31**, 469–475.
- KUHN, A., CHEVY, A. & CHEVALIER, R. (1976a). *Acta Cryst.* **B32**, 983–984.
- KUHN, A., CHEVY, A. & CHEVALIER, R. (1976b). *Phys. Status Solidi A*, **36**, 181–187.
- MEULENAER, J. DE & TOMPA, H. (1965). *Acta Cryst.* **19**, 1014–1018.
- RIGOULT, J., TOMAS, A. & GUIDI-MOROSINI, C. (1979). *Acta Cryst.* **A35**, 587–590.
- SCHUBERT, K., DÖRRE, E. & KLUGE, M. (1955). *Z. Metallkd.* **46**, 216–224.
- TERHELL, J. C. J. M. & LIETH, R. M. A. (1972). *Phys. Status Solidi A*, **10**, 529–535.
- TERHELL, J. C. J. M., LIETH, R. M. A. & VAN DER VLEUTEN, W. C. (1975). *Mater. Res. Bull.* **10**, 577–581.
- TERHELL, J. C. J. M. & VAN DER VLEUTEN, W. C. (1976). *Mater. Res. Bull.* **11**, 101–106.