

Etude Structurale de $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$

PAR PATRICK VERDIER, PAUL L'HARIDON, MARCEL MAUNAYE ET YVES LAURENT

*Laboratoire de Chimie Minérale C, U.E.R. 'Structure et Propriétés de la Matière',
Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cedex, France*

(Reçu le 3 juillet 1975, accepté le 9 juillet 1975)

$\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ crystallizes in the orthorhombic system, space group *Pbam*, with two formula units in a cell of dimensions $a=13.224$ (2), $b=11.357$ (2) and $c=4.138$ (6) Å. The structure has been solved from 378 non-zero independent reflexions by a symbolic addition method. The atomic parameters and anisotropic thermal coefficients were refined by the least-squares method, yielding a final *R* value of 0.059. The structure can be described as layers of Ca-As octahedra and Ga-As tetrahedra. The layers are linked together by another Ca-As octahedron, heptacoordinated Ca atoms and As-As pairs. The existence of As-As pairs explains the formulation $\text{Ca}_5^{\text{II}}\text{Ga}_2^{\text{III}}\text{As}_4^{\text{III}}(\text{As}-\text{As})^{\text{IV}}$.

Introduction

L'étude du système Ca-Ga-As a permis de mettre en évidence quatre composés définis: $\text{Ca}_6\text{Ga}_3\text{As}_7$, $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$, Ca_2GaAs_4 et $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ (Verdier, 1975). Seul le premier respecte les valences habituelles des éléments. Dans les autres, par contre, on peut envisager la formation de liaisons métal-métal pour $\text{Ca}_4\text{Ga}_3\text{As}_5$ et de liaisons As-As pour Ca_2GaAs_4 et $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$.

La détermination structurale de $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ a permis de confirmer l'existence de doublets As-As.

Partie expérimentale

Préparation

L'obtention de cristaux de $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ nécessite le chauffage à 1000°C, pendant 15 h, de mélanges riches en arsenic dont le rapport Ca/Ga soit égal à 3. Par exemple, le mélange 3Ca-1Ga-6As donne, après refroidissement, des cristaux qui se présentent sous forme de plaquettes noires. On a isolé un monocristal utilisable pour l'étude aux rayons X.

Etude cristallographique

L'examen des diagrammes obtenus selon les méthodes du cristal tournant, de Weissenberg et de précession de Buerger montre que $\text{Ca}_5\text{Ga}_2\text{As}_6$ cristallise dans le système orthorhombique. Les paramètres de la maille cristalline ont été affinés par une méthode de moindres carrés en utilisant les données du diagramme de poudre:

$a=13,224$ (2), $b=11,357$ (2), $c=4,138$ (6) Å. L'écart-type figure entre parenthèses.

La densité déterminée par la méthode de la poussée d'Archimède dans le tétrachlorométhane: $d_{\text{obs}}=4,11$ g cm^{-3} est en bon accord avec la densité calculée ($d_{\text{calc}}=4,218$ g cm^{-3}) pour un nombre d'unités formulaireire par maille $Z=2$.

La symétrie observée sur les clichés de Laue ainsi que les conditions d'extinction systématique: $0kl$, $k=2n+1$ et $h0l$, $l=2n+1$ impliquent les groupes spatiaux *Pba2* (n° 32) ou *Pbam* (n° 55) (*International Tables for X-ray Crystallography*, 1952). Le groupe centrosymétrique *Pbam* a été confirmé par l'étude structurale.

Les intensités de 1118 pics de diffraction ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique Nonius CAD 4 (radiation $K\alpha$ du molybdène, monochromateur de graphite) jusqu'à un angle $\theta=30^\circ$. On a utilisé un balayage sur l'angle $\omega-2\theta$ dont l'amplitude s est fonction de l'angle θ selon: $s=a+b \text{tg } \theta$ (en °), avec $a=1,00$ et $b=0,40$. Le fond continu est mesuré de part et d'autre du pic durant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion.

Après avoir effectué la moyenne des intensités des plans équivalents, on obtient 378 réflexions indépendantes non nulles pour lesquelles $I \geq \sigma(I)$. Les valeurs ont été corrigées des facteurs de Lorentz et polarisation.

Les facteurs de diffusion atomique sont calculés selon la méthode de Vand, Eiland & Pepinsky (1957) modifiée par Forsyth & Wells (1959); les valeurs utilisées sont celles de Moore (1963).

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
As(1)	0,4023 (3)	0,8441 (4)	0	23 (3)	13 (3)	112 (22)	-6 (6)	0	0
As(2)	0,1814 (3)	0,6609 (5)	0,5	20 (3)	11 (3)	153 (21)	-3 (6)	0	0
As(3)	0,4073 (4)	0,4811 (4)	0	22 (3)	15 (4)	180 (28)	2 (6)	0	0
Ga	0,2868 (3)	0,6725 (5)	0	23 (3)	13 (4)	174 (26)	-9 (6)	0	0
Ca(1)	0,4865 (6)	0,6755 (8)	0,5	26 (6)	7 (7)	245 (53)	1 (13)	0	0
Ca(2)	0,2515 (8)	0,4107 (8)	0,5	23 (5)	5 (6)	222 (46)	2 (7)	0	0
Ca(3)	0	0,5	0,5	16 (8)	20 (10)	233 (87)	9 (17)	0	0

Etude structurale

La structure a été déterminée en appliquant le programme *MULTAN* élaboré par Germain, Main &

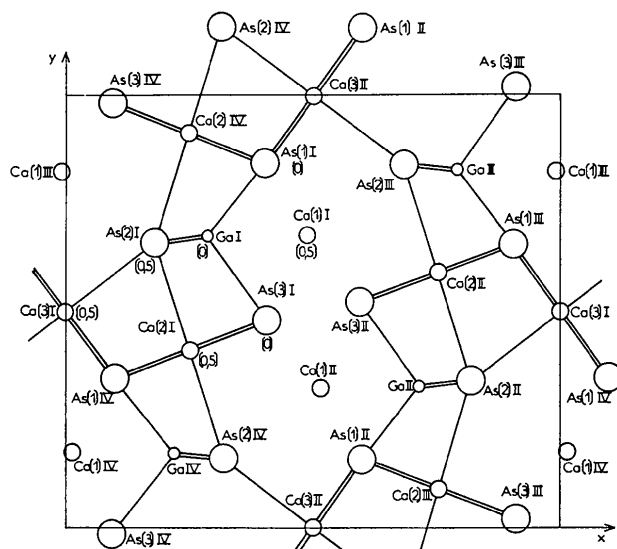


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

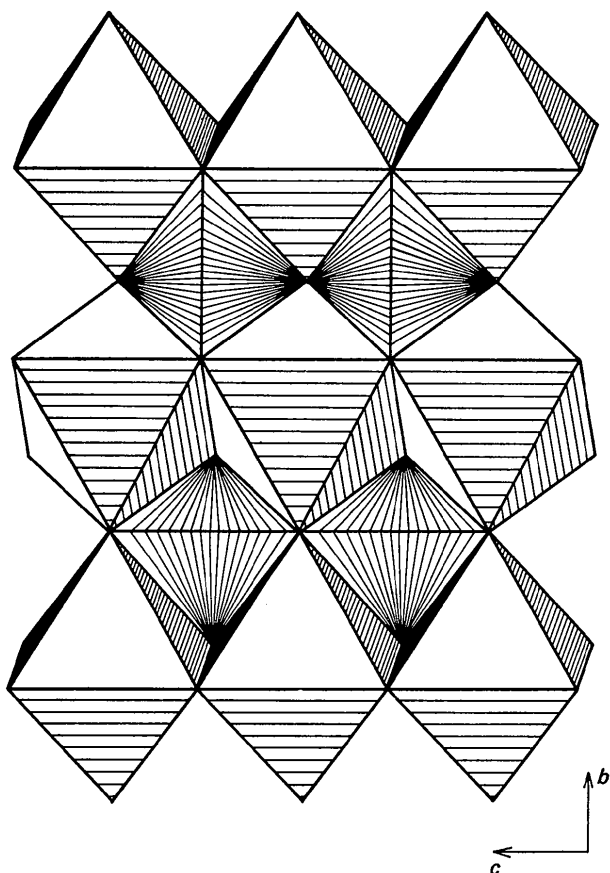


Fig. 2. Enchaînement des polyèdres de coordination des atomes Ca(2) et Ga parallèlement au plan bc.

Woolfson (1971). La résolution de la structure a été effectuée par l'interprétation automatique de la carte des E (Declercq, Germain, Main & Woolfson, 1973) (nombre de E utilisés = 112).

La série de Fourier obtenue à partir de la solution qui présente les combinaisons des indexes de confiance les plus élevées a permis de placer tous les atomes d'arsenic, de gallium ainsi que six atomes de calcium. Un calcul de facteur de structure donne $R = \sum |\Delta F| / \sum |F_o| = 0,225$. Une série de Fourier des différences fait apparaître alors le dernier atome de calcium.

L'affinement des coordonnées de position puis des facteurs d'agitation thermique isotropes abaisse la valeur du facteur R à 0,075. Enfin, l'introduction des facteurs de température anisotropes mène aux valeurs finales: $R = 0,059$, $R_p = 0,060$ [$R_p = (\sum \omega |\Delta F|^2 / \sum \omega F_o^2)^{1/2}$] pour les coordonnées atomiques rassemblées dans le Tableau 1.*

L'affinement a été mené en utilisant le programme *SFLS 5* (Prewitt, 1962). Le schéma de pondération est celui qu'ont décrit Stout & Jensen (1968) puis Grant, Killean & Lawrence (1969).

Description et discussion

La Fig. 1 est une projection de la structure sur le plan (001).

L'arrangement tridimensionnel des atomes peut se décrire de la manière suivante:

Les octaèdres Ca(2)–6As forment des chaînes qui se développent selon l'axe c par mise en commun d'une arête. Ces chaînes liées par leurs sommets forment un assemblage bidimensionnel parallèle au plan bc ainsi que le montre la Fig. 2. Il en résulte l'existence d'interstices tétraédriques occupés par les atomes de gallium.

Ces 'plans' sont liés entre eux selon l'axe a de trois façons:

- par des octaèdres Ca(3)–6As. Ceux-ci possèdent une face commune avec chacun des deux plans précédemment décrits.

- par une liaison As(3)–As(3) courte (2,489 Å). Cette distance est très proche de celle qu'on trouve dans l'arsenic métallique = 2,495 Å (*Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, 1965) ou dans le composé $\text{CaAs} = 2,504$ Å (L'Haridon, Hamon & Guyader, 1975).

- enfin, par les atomes de calcium Ca(1) qui sont coordonnés par sept atomes d'arsenic dont quatre forment des doublets As–As.

La Fig. 3 représente l'environnement des atomes Ca(1).

La Fig. 4 est une vue en perspective qui montre l'imbrication des divers polyèdres ainsi définis, à l'exception de ceux qui concernent les atomes Ca(1).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31258: 3 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 2. Principales distances interatomiques (Å)

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

$\text{Ca}(1^I)-2\text{As}(1^I)$	3,031 (4)	$\text{Ca}(2^I)-2\text{As}(1^{IV})$	2,998 (8)
$\text{Ca}(1^I)-\text{As}(2^{III})$	3,177 (6)	$\text{Ca}(2^I)-\text{As}(2^I)$	2,989 (10)
$\text{Ca}(1^I)-1\text{As}(3^I)$	3,202 (4)	$\text{Ca}(2^I)-\text{As}(2^{IV})$	2,973 (10)
$\text{Ca}(1^I)-2\text{As}(3^{II})$	3,069 (4)	$\text{Ca}(2^I)-2\text{As}(3^I)$	3,027 (8)
		moyenne	3,002
$\text{Ga}(1^I)-\text{As}(1^I)$	2,476 (6)	$\text{Ca}(3^I)-2\text{As}(1^{III})$	3,014 (3)
$\text{Ga}(1^I)-2\text{As}(2^I)$	2,498 (3)	$\text{Ca}(3^I)-2\text{As}(1^{IV})$	3,014 (3)
$\text{Ga}(1^I)-\text{As}(3^I)$	2,695 (7)	$\text{Ca}(3^I)-\text{As}(2^I)$	3,016 (4)
		$\text{Ca}(3^I)-\text{As}(2^{II})$	3,016 (4)
$\text{As}(3^I)-\text{As}(3^{II})$	2,489	moyenne	3,015

Les valeurs des distances interatomiques sont rassemblées dans le Tableau 2.

Les atomes de calcium $\text{Ca}(2)$ et $\text{Ca}(3)$ ont un environnement octaédrique peu déformé. La valeur moyenne des distances $\text{Ca}-\text{As}$, respectivement 3,00 et 3,02 Å, peut être comparée à celles qui ont été déterminées dans les composés suivants: CaAs (L'Haridon *et al.*, 1975) = 2,99 et 3,04 Å; $\text{Ca}_{10+x}\text{Si}_{12-2x}\text{As}_{16}$ (Hamon, Guyader, L'Haridon & Laurent, 1975) = 3,03 Å.

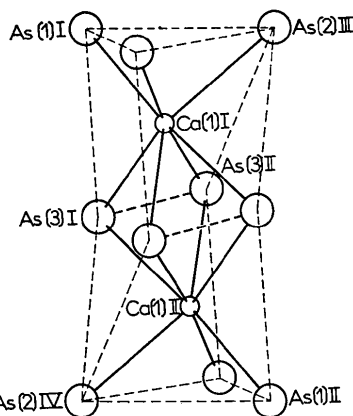
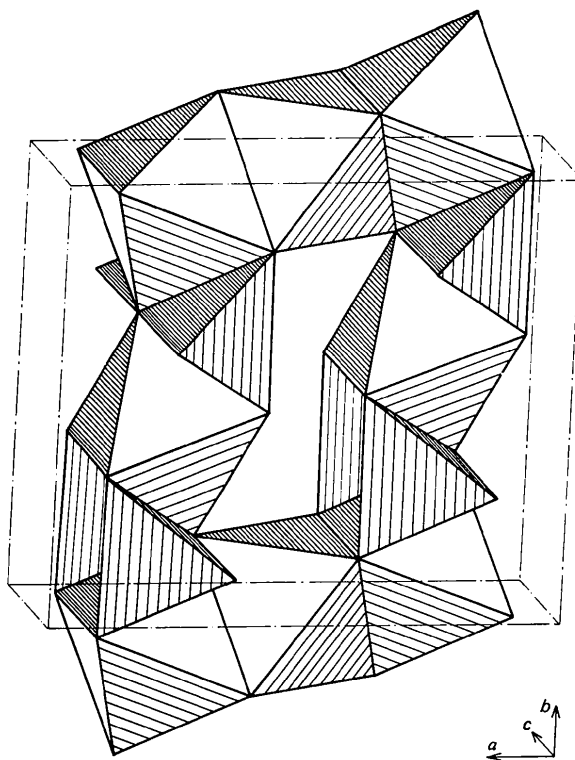
On remarque une dispersion plus importante des valeurs des distances $\text{Ca}-\text{As}$ relative à l'atome $\text{Ca}(1)$ heptacoordiné (entre 3,03 et 3,20 Å).

L'atome de gallium est entouré par quatre atomes d'arsenic qui forment un tétraèdre déformé. La valeur moyenne de trois des liaisons $\text{Ga}-\text{As}$ = 2,49 Å est proche de celle qu'on calcule pour le composé GaAs = 2,45 Å. La quatrième distance, plus longue, (2,70 Å) concerne l'atome $\text{As}(3)$ engagé dans un doublet $\text{As}-\text{As}$.

L'existence de liaisons $\text{As}-\text{As}$ permet de rendre compte de la compensation électrique des réseaux cationiques et anioniques de ce composé qui peut s'écrire: $\text{Ca}_{10}^{\text{II}}\text{Ga}_4^{\text{III}}\text{As}_8^{\text{III}}(\text{As}-\text{As})_2^{\text{IV}}$.

Références

- DECLERCQ, J. P., GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1973). *Acta Cryst.* A **29**, 231-234.
- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A **27**, 368-376.
- GRANT, D. F., KILLEAN, R. C. G. & LAWRENCE, J. L. (1969). *Acta Cryst.* **25**, 374.
- HAMON, M., GUYADER, J., L'HARIDON, P. & LAURENT, Y. (1975). *Acta Cryst.* B **31**, 445-449.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1952). Vol. I. Birmingham: Kynoch Press.
- L'HARIDON, P., HAMON, M. & GUYADER, J. (1975). *Bull. Soc. Fr. Minér. Crist.* Sous presse.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- PREWITT, C. T. (1962). *SFLS* 5. Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305.

Fig. 3. Environnement des atomes $\text{Ca}(1)$.Fig. 4. Vue en perspective des divers polyèdres à l'exception de ceux qui concernent les atomes $\text{Ca}(1)$.

- STOUT, G. H. & JENSEN, L. H. (1968). *X-ray Structure Determination*. New York: Macmillan.
- Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions* (1965). London: The Chemical Society.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.
- VERDIER, P. (1975). Thèse, Rennes.