

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 $\text{Ca}_5^{\text{I}}\text{Ga}_2^{\text{II}}\text{As}_4^{\text{III}}(\text{As}-\text{As})^{\text{IV}}$.

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 &

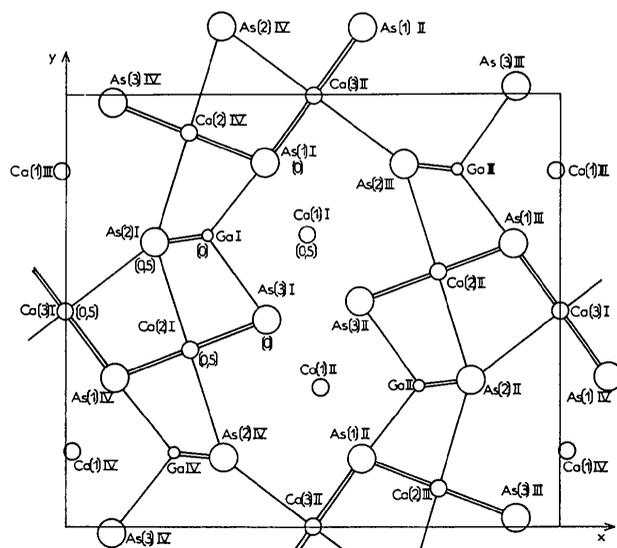


Fig. 1. Projection de la structure sur le plan (001).

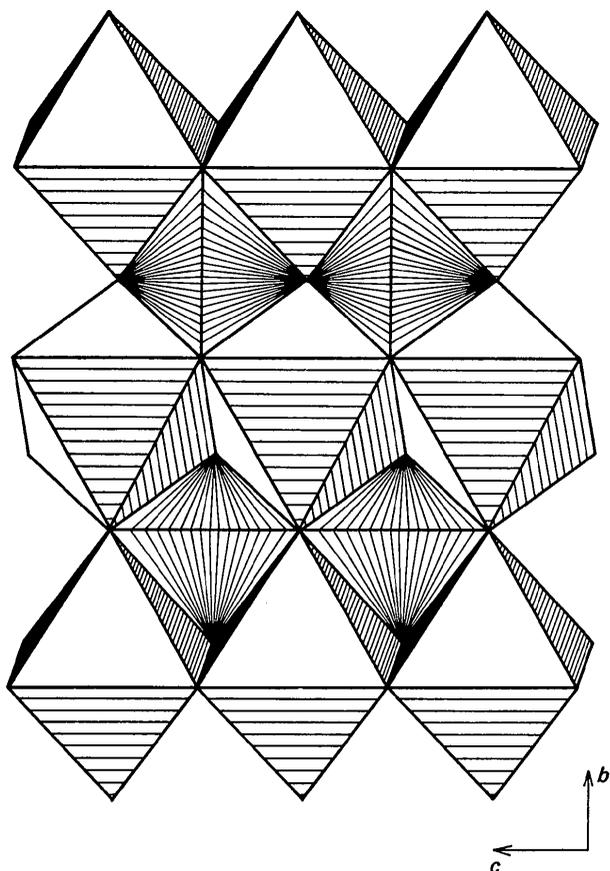


Fig. 2. Enchaînement des polyèdres de coordination des atomes Ca(2) et Ga parallèlement au plan *bc*.

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 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.

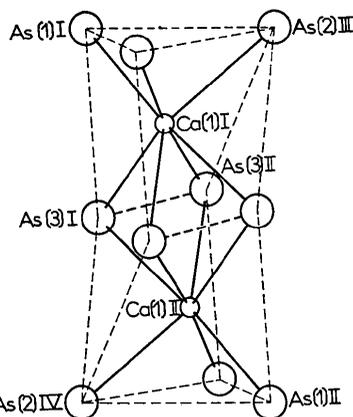
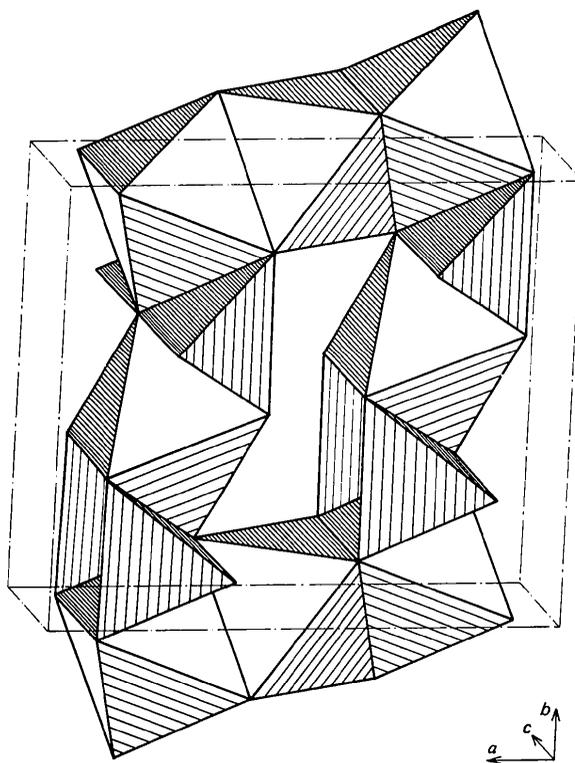
On remarque une dispersion plus importante des valeurs des distances $\text{Ca}-\text{As}$ relative à l'atome $\text{Ca}(1)$ heptacoordiné (entre 3,03 et 3,20 Å).

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.