

## Étude Cristallographique de l'Arsénotellure de Zirconium Quadratique

A. MOSSET ET Y. JEANNIN

*U.E.R. de Chimie Inorganique, et Laboratoire Associé au CNRS n° 160, Université P. Sabatier, Toulouse, Cedex 31077, France*

Received September 20, 1972

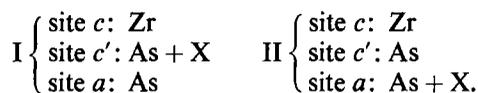
Les monocristaux d'arsénotellure de zirconium (type PbFCl) sont préparés par synthèse directe à partir des éléments. L'analyse chimique donne  $As/Zr = 1.43 \pm 0.02$  et  $Te/Zr = 0.46 \pm 0.01$ , en atomes. Les paramètres sont:  $a = 3.82 \pm 0.01$  Å et  $c = 8.17 \pm 0.02$  Å. La densité mesurée est égale à  $7.14 \pm 0.05$ . La maille correspond ainsi à  $Zr_{2.00}As_{2.86}Te_{0.92}$ . La structure a été résolue à partir de 227 observations faites, à température ambiante, sur un monocristal. Le rapport  $R$  final est égal à 0.081, en excluant les taches nulles. Une partie de l'arsenic occupe entièrement un site et le reste un second dont l'occupation est complétée par le zirconium. Le troisième site est occupé, mais non rempli, par le reste de zirconium et le tellure.

Single crystals of zirconium arsenotelluride (PbFCl type) have been prepared by direct synthesis from the elements. Chemical analysis gives:  $As/Zr = 1.43 \pm 0.02$  and  $Te/Zr = 0.46 \pm 0.01$ , in atoms. Lattice constants are:  $a = 3.82 \pm 0.01$  Å and  $c = 8.17 \pm 0.02$  Å. Experimental density is equal to  $7.14 \pm 0.05$ . Unit cell thus contains  $Zr_{2.00}As_{2.86}Te_{0.92}$ . The structure has been solved with 227 reflections of a single crystal recorded at room temperature. The final  $R$  factor is 0.081, excluding zero reflections. Part of the arsenic atoms fills a site and the remainder is located in a second site, the occupation of which is completed by a part of zirconium atoms. The third site is occupied, but not filled, by the tellurium atoms and the remainder of zirconium atoms.

### Introduction

Le zirconium se combine avec deux éléments non-métalliques, l'un de la Colonne IV ou V et l'autre de la Colonne VI, pour donner des combinaisons ternaires. Onken, Vierheilg, et Hahn (1), Klein, Haneveld et Jellinek (2) ont ainsi étudié les silico et germanochalcogénures de zirconium. Barthelat, Jeannin, et Rancurel (3) se sont intéressés aux arsénochalcogénures. Dans le système Zr-As-chalcogène, il existe deux phases pour chaque système ternaire: une phase quadratique cristallisant comme PbFCl et une phase orthorhombique. Les structures de l'arsénosulfure et de l'arsénoséléniure quadratiques ainsi que la structure caractéristique de la phase orthorhombique, étudiée sur l'arsénotellure, ont été décrites dans des publications précédentes (4, 5).

L'étude de l'arsénosulfure et de l'arsénoséléniure quadratiques n'a pas permis de choisir avec certitude entre les deux solutions suivantes:



En effet la répartition des atomes est telle que les nombres d'électrons placés sur les sites  $c'$  et  $a$  sont très voisins. Il a donc paru intéressant de résoudre la structure de l'arsénotellure quadratique pour essayer de lever cette ambiguïté, le tellure possédant beaucoup plus d'électrons. Cette étude permet par ailleurs d'avoir une vue d'ensemble sur l'évolution de la structure des arsénochalcogénures de zirconium dans la série soufre, sélénium, tellure.

### Méthodes Expérimentales

Les cristaux d'arsénotellure de zirconium quadratique sont préparés par synthèse directe à partir des éléments en poudre. Ceux-ci sont pesés dans les rapports en atomes:  $As/Zr = 1.5$  et  $Te/Zr = 0.5$ . Ces rapports, vérifiés par des essais

préliminaires, ont été choisis parce qu'ils conduisent à un produit homogène. Les éléments sont placés dans un tube de silice recouvert intérieurement d'une mince pellicule de carbone. Cette pellicule est obtenue par craquage d'acétone à 1000°C; elle permet d'éviter l'attaque de la paroi de silice qui conduit notamment à la formation de zircon ou de silicotellurure de zirconium. L'enceinte réactionnelle est vidée de toute atmosphère puis scellée. La pression résiduelle est de l'ordre de  $10^{-5}$  Torr.

Le traitement thermique comporte un préchauffage de 24 h à 500°C, suivi d'un chauffage d'homogénéisation de 15 jours à 1000°C. La croissance des monocristaux est favorisée par l'introduction de 30 mg d'iode bisublimé dans l'enceinte réactionnelle (6) et par l'établissement d'un faible gradient de température: 950–1000°C.

Afin de s'assurer que le composé préparé correspond bien aux proportions initiales, l'analyse chimique des cristaux est réalisée par spectrophotométrie d'absorption. 100 mg de cristaux, c'est à dire environ 100 cristaux, sont nécessaires. La mise en solution est effectuée par attaque sulfonitrique. L'arsenic est dosé à l'état d'arsénimolybdate après complexation du zirconium par des ions fluorures. Le zirconium est dosé par l'alizarine S et le tellure par la thiourée. Cette analyse conduit aux rapports en atomes suivants:  $As/Zr = 1.43 \pm 0.02$  et  $Te/Zr = 0.46 \pm 0.01$ . Si ces rapports sont comparés aux proportions initiales, il apparait que les cristaux ont presque la composition de départ. Deux causes peuvent être invoquées pour expliquer cette légère différence. D'une part, l'arsenic n'est pas entièrement consommé par la réaction, quelle que soit la quantité de cet élément présente au départ. D'autre part, une quantité non négligeable de zirconium est consommée par des réactions parasites qui ne peuvent pas être totalement évitées.

La mesure de la densité des cristaux est réalisée en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède dans le 1,1,2,2-tétrabromoéthane. La valeur trouvée,  $7.14 \pm 0.05$ , conduit, si l'on tient compte des rapports trouvés par analyse chimique, au contenu de la maille:  $Zr_{2.00}As_{2.86}Te_{0.92}$ . Il semble donc que cette structure ait un caractère lacunaire.

Les paramètres du cristal étudié sont:  $a = 3.82 \pm 0.01$  Å et  $c = 8.71 \pm 0.02$  Å.

Le cristal utilisé, ayant à l'origine la forme d'une plaquette rectangulaire, est érodé jusqu'à obtenir un ellipsoïde. En effet, le tellure et

l'arsenic absorbent très fortement le rayonnement du molybdène. Il en résulte pour  $\mu$  la valeur de  $315 \text{ cm}^{-1}$  particulièrement élevée. Or les corrections d'absorption sont plus valablement calculées pour un cristal ayant une forme bien définie, ce qui n'est pas le cas d'un cristal trouvé dans un tube de préparation. Les dimensions de l'ellipsoïde à trois axes obtenus sont:  $2a = 0.35 \text{ mm}$ ,  $2b = 0.47 \text{ mm}$ ,  $2c = 0.22 \text{ mm}$ .

Cet ellipsoïde est monté sur un cercle d'Euler-STOE d'un diamètre de 300 mm. 227 observations ( $hkl$ ) indépendantes sont enregistrées à la température ambiante à l'aide d'un diffractomètre manuel à quatre cercles. L'enregistrement se fait avec un balayage  $\theta-2\theta$ , à la vitesse de  $0.41^\circ/100 \text{ sec}$ . Le balayage en  $\theta$  est variable et calculé de façon à tenir compte de la dispersion  $K\alpha_1-K\alpha_2$  en fonction de l'angle de Bragg. Le fond continu est mesuré, en position fixe, pendant 20 sec avant la tache et pendant 20 sec après la tache. L'intensité diffractée est mesurée à l'aide d'un compteur à scintillations devant lequel est placée une pastille de pentoxyde de diniobium afin de filtrer le rayonnement  $K\beta$ . A ce compteur est associé un analyseur d'impulsions centré sur l'énergie  $K\alpha$  du molybdène et réglé pour compter 90% de l'intensité. L'angle de "take off" est égal à  $2^\circ$ . Pendant les mesures, les intensités de trois taches prises comme étalons sont enregistrées périodiquement afin de s'assurer que le cristal ne se dérègle pas. Pour chaque facteur de structure calculé, un écart standard est déterminé (7), écart dont l'inverse sert de pondération dans les calculs par moindres carrés.

### Détermination de la Structure

Les positions atomiques déterminées grâce à une série tridimensionnelle de Patterson sont les mêmes que celles déjà trouvées pour l'arsénosulfure et l'arsénoséléniure. Rappelons que, pour ces deux composés, il n'a pas été possible de choisir entre les deux solutions:

$$\text{I} \begin{cases} \text{site } c: \text{Zr} \\ \text{site } c': \text{As} + \text{X} \\ \text{site } a: \text{As} \end{cases} \quad \text{II} \begin{cases} \text{site } c: \text{Zr} \\ \text{site } c': \text{As} \\ \text{site } a: \text{As} + \text{X} \end{cases}$$

Dans le cas de l'arsénotellurure, on aurait pu penser lever cette ambiguïté. En effet, la répartition I conduit à un facteur  $R$  égal à 0.226. La répartition II conduit à un facteur  $R$  égal à 0.175. Dans ce calcul d'affinement et dans ceux qui suivent (8), on considère que le site occupé

statistiquement par l'arsenic et le chalcogène est en fait occupé par un atome fictif dont le facteur atomique de diffusion est égal à :

$$(\text{FAD})_{\text{AsX}} = \frac{\alpha(\text{FAD})_{\text{As}} + \beta(\text{FAD})_{\text{X}}}{\alpha + \beta},$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant le nombre d'atomes de chaque espèce sur le site considéré.

Une série d'essais systématiques est alors entreprise afin de préciser la meilleure répartition des différents atomes. Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus pour la répartition suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \text{site } c' : 2.00 \text{ Zr} \\ \text{site } c : 1.35 \text{ As} \\ \text{site } a : 0.77 \text{ As} + 0.51 \text{ Te} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 2.66 \text{ atomes} \\ \text{non métalliques} \end{array}$$

Mais les quantités d'arsenic et de tellure (2.12 As et 0.51 Te) occupant ce site sont très différentes de celles déterminées par l'analyse et les mesures de densité (2.86 As et 0.92 Te). Par ailleurs, le facteur  $R$  se stabilise à 0.163, valeur élevée.

On a pensé améliorer ces résultats en reconsidérant les corrections d'absorption. La méthode de calcul de ces corrections [Wehe, Busing, et Levy (9)] est fondée sur l'utilisation des polynômes de Legendre. Si on augmente l'ordre  $n$  de ces polynômes, la précision du calcul augmente et ce d'autant plus que le coefficient d'absorption  $\mu$  est élevé. C'est pourquoi plusieurs corrections avec des valeurs de  $n$  croissantes ont été faites. On constate que l'accroissement de  $n$  entraîne une diminution très nette du facteur  $R$  (Fig. 1). La suite des calculs est conduite avec  $n = 15$ , la capacité de mémoire de l'ordinateur utilisé ne permettant pas d'aller au-delà de cette valeur.

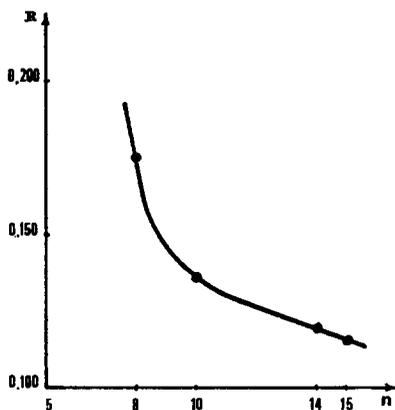


FIG. 1. Variation du facteur  $R$  en fonction de  $n$ .

Le facteur  $R$  se stabilise à 0.100 et la répartition des atomes est la suivante :

$$\left. \begin{array}{l} \text{site } c' : 2.00 \text{ Zr} \\ \text{site } c : 1.84 \text{ As} \\ \text{site } a : 1.47 (\text{As} + \text{Te}) \end{array} \right\} \begin{array}{l} 3.31 \text{ atomes} \\ \text{non métalliques} \end{array}$$

Ces valeurs sont fort différentes de ce qu'elles étaient avec des corrections d'absorption moins poussées. S'il en était besoin, ceci vérifie l'importance de ces corrections.

Mais une difficulté surgit alors : le facteur de température isotrope du site  $c'$ , occupé par le zirconium, devient négatif ( $\beta = -0.055$ ), indiquant que le nombre d'électrons placés sur ce site est trop faible. Le tellure étant l'espèce la plus riche en électrons, trois hypothèses sont envisageables pour l'occupation de ce site  $c'$  :

- occupation de ce site par le tellure seul ;
- occupation statistique par le zirconium et le tellure ;
- occupation statistique par l'arsenic et le tellure.

L'analyse chimique et les mesures de densité conduisent à 0.92 atome de tellure par maille. Le nombre d'électrons apportés par cette espèce est inférieur au nombre d'électrons déjà présents (deux atomes de zirconium soit 80 électrons). Donc la première solution ne convient pas. Deux séries d'essais systématiques ont été faites à partir des deux autres hypothèses. Pour l'occupation statistique du site  $c'$  par l'arsenic et le tellure, le facteur de température isotrope reste négatif :  $\beta = -0.037$ . Pour l'occupation statistique par le zirconium et le tellure,  $\beta$  devient positif et égal à 0.121. Par conséquent, la deuxième hypothèse a été retenue comme la solution la plus acceptable. On arrive ainsi à la répartition :

$$\left. \begin{array}{l} \text{site } c' : 0.86 \text{ Zr} + 0.91 \text{ Te} + 0.23 \square \\ \text{site } c : 1.15 \text{ Zr} + 0.85 \text{ As} \\ \text{site } a : 2.00 \text{ As} \end{array} \right\}$$

Le facteur  $R$ , égal à 0.093, s'abaisse peu par rapport aux essais précédents, mais le fait que le facteur de température isotrope du site  $c'$  se soit stabilisé à une valeur positive convenable paraît être une preuve suffisante de l'exactitude de cette répartition.

Il n'est évidemment pas possible, dans ces calculs par moindres carrés, de faire varier en même temps les occupations des trois sites. Des essais ont montré que le site  $a$  est rempli. Donc, dans le calcul d'affinement final, son occupation correspondant à deux atomes d'arsenic est maintenue fixe. Les occupations des sites  $c$  et  $c'$ ,

TABLEAU I

VALEURS DES COORDONNÉES ATOMIQUES, DES OCCUPATIONS DES SITES ET DES COMPOSANTES DES FACTEURS DE TEMPÉRATURE

	Site a: As	Site c: Zr + As	Site c': Zr + Te
Occupation du site	2.00	2.00 soit { 1.15 Zr 0.85 As	1.77(3) <sup>a</sup> soit { 0.86 Zr 0.91 Te
X = x/a	0	0	0
Y = y/b	0	0.5	0.5
Z = z/c	0	0.2599(2)	0.6192(2)
U <sub>11</sub> <sup>b</sup>	0.003(1)	0.006(1)	0.001(1)
U <sub>22</sub>	0.003(1)	0.006(1)	0.001(1)
U <sub>33</sub>	0.004(1)	0.003(1)	0.001(1)

<sup>a</sup> Les écarts standards, mentionnés entre parenthèses, affectent les derniers chiffres des valeurs indiquées.

<sup>b</sup> Le facteur de température anisotrope est de la forme:  $\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33})]$ . Les termes U<sub>12</sub>, U<sub>13</sub>, U<sub>23</sub> sont identiquement nuls du fait des positions particulières des différents atomes.

au contraire, sont laissées variables. On trouve ainsi deux atomes par maille de zirconium, ce qui corrobore les résultats obtenus par analyse chimique et mesures de densité.

L'introduction des facteurs de température anisotropes et l'élimination de 22 observations, dont les différences entre facteurs de structure calculés et observés sont fortes, conduisent, après cinq cycles d'affinement supplémentaires, aux résultats suivants:

R, non pondéré, en incluant les taches nulles 0.084  
 R, non pondéré, en excluant les taches nulles 0.081  
 R, pondéré, en incluant les taches nulles 0.103  
 R, pondéré, en excluant les taches nulles 0.102

Le Tableau I mentionne les valeurs des occupations des sites, des coordonnées atomiques et des facteurs de température anisotropes. Les valeurs des facteurs de structure observés et calculés sont consignées dans le Tableau II. Le Tableau III mentionne les principales distances interatomiques.

TABLEAU II

FACTEURS DE STRUCTURE CALCULÉS ET OBSERVÉS

L'indice de structure 1 est indiqué en première colonne. Les deuxième et troisième colonnes correspondent, respectivement, aux facteurs de structure calculés et aux facteurs de structure observés.

h = 0 k = 0	h = 0 k = 4	h = 0 k = 5	h = 1 k = 0	h = 0 k = 1	h = 0 k = 2	h = 1 k = 1	h = 0 k = 3	h = 1 k = 2	h = 0 k = 4	h = 1 k = 3	h = 2 k = 0	h = 3 k = 0	h = 4 k = 0	h = 5 k = 0	h = 5 k = 1
1 66 49	0 1500 1343	1 24 59	1 208 273	1 208 278	0 2185 2483	0 981 1007	1 54 57	1 143 130	1 54 42	1 105 103	0 2185 2231	1 105 80	0 1500 1451	1 24 35	0 459 442
2 39 72	1 21 36	2 857 959	2 857 959	2 857 914	1 54 42	2 502 554	2 53 96	2 699 670	3 1522 1411	2 610 545	3 981 931	2 79 82	2 21 34	1 24 30	1 735 672
3 1522 1411	2 60 33	3 1450 1519	3 1450 1519	4 622 555	3 1263 1243	4 791 730	3 1263 1243	3 1206 1058	4 622 555	4 221 189	4 422 429	3 930 1035	3 877 822	3 702 630	2 663 603
4 622 555	4 304 255	4 302 332	4 302 332	5 1107 1023	4 504 514	5 208 243	4 504 514	4 253 239	5 1107 1023	5 74 93	5 859 895	4 197 211	4 304 297	4 148 135	
5 1107 1023	6 79 29	5 1064 1230	5 1064 1230	6 138 93	5 963 875	6 1248 1218	5 963 875	5 918 853	6 138 93	6 46 47	6 949 895	5 728 806	5 710 696	5 702 630	
6 138 93	7 265 227	6 58 91	6 58 91	7 454 441	6 114 98	6 1248 1218	6 114 98	6 804 759	7 454 441	7 74 93	7 1241 1294	6 662 743	6 696 684	6 612 585	
7 454 441	h = 1 k = 4	7 58 91	7 58 91	8 1516 1400	7 393 360	7 611 643	7 393 360	7 804 759	8 1516 1400	8 46 47	8 1241 1294	7 81 73	7 696 684	7 87 84	
8 1516 1400	1 57 53	8 69 102	8 69 102	9 313 270	8 1367 1202	8 520 565	8 1367 1202	8 804 759	9 313 270	9 100 99	9 274 258	8 81 73	8 696 684		
9 313 270	2 502 554	9 142 170	9 142 170	10 232 179	9 291 247	9 1130 1141	9 291 247	9 120 127	10 232 179			7 81 73	9 502 550		
10 232 179	3 840 833	10 234 276	10 234 276	11 770 703	10 217 194	10 523 574	10 217 194	10 227 200	11 770 703			8 81 73	10 502 550		
11 770 703	4 177 159	11 723 858	11 723 858	h = 0 k = 1	h = 1 k = 2	h = 2 k = 1	h = 3 k = 1	h = 4 k = 1				9 81 73	11 1092 1164		
h = 0 k = 1	5 660 633	h = 1 k = 1	h = 1 k = 1	1 208 278	1 143 130	1 143 165	1 1092 1164	1 57 85				10 81 73	12 1046 1022		
1 208 278	6 612 587	2 981 1007	2 981 1007	2 857 914	2 699 670	2 699 771	2 1046 1022	2 57 85				11 81 73	13 1046 1022		
2 857 914	7 87 98	3 1206 1058	3 1206 1058	3 1450 1519	3 1206 1058	3 1206 1241	3 1046 1022	3 66 88				12 81 73	14 1046 1022		
3 1450 1519	8 440 434	4 253 239	4 253 239	4 302 332	4 1206 1058	4 1206 1241	4 631 674	4 57 55				11 81 73	15 1046 1022		
4 302 332	9 949 895	5 918 853	5 918 853	4 302 332	5 1206 1058	5 1206 1241	5 141 167	5 66 88				12 81 73	16 1046 1022		
4 302 332	h = 1 k = 5	6 804 759	6 804 759	5 1064 1230	6 1206 1058	6 1206 1241	6 981 1019	6 57 55				13 81 73	17 1046 1022		
5 1064 1230	1 459 474	7 66 75	7 66 75	5 1064 1230	7 1206 1058	7 1206 1241	7 502 550	7 120 131				12 81 73	18 1046 1022		
5 1064 1230	2 735 700	8 57 60	8 57 60	6 138 93	8 1206 1058	8 1206 1241	8 440 483	8 120 131				13 81 73	19 1046 1022		
6 138 93	3 663 589	9 120 127	9 120 127	6 907 872	9 1206 1058	9 1206 1241	9 440 483	9 227 265				14 81 73	20 1046 1022		
6 907 872	4 3 65	10 227 200	10 227 200	7 58 93	10 1206 1058	10 1206 1241	10 440 483	h = 2 k = 2				13 81 73	21 1046 1022		
7 58 93	h = 2 k = 0	11 723 858	11 723 858	7 69 77	11 1206 1058	11 1206 1241	11 440 483					14 81 73	22 1046 1022		
7 69 77	0 2185 2231	h = 1 k = 3	h = 1 k = 3	8 142 170	12 1206 1058	12 1206 1241	12 440 483					14 81 73	23 1046 1022		
8 142 170	1 54 57	1 1092 1290	1 1092 1290	8 69 77	13 1206 1058	13 1206 1241	13 440 483					15 81 73	24 1046 1022		
9 142 170	2 53 96	2 1046 1061	2 1046 1061	9 142 170	14 1206 1058	14 1206 1241	14 440 483					15 81 73	25 1046 1022		
10 234 203	3 1263 1243	3 1046 1061	3 1046 1061	9 291 247	15 1206 1058	15 1206 1241	15 440 483					16 81 73	26 1046 1022		
10 234 203	4 504 514	4 1046 1061	4 1046 1061	10 217 194	16 1206 1058	16 1206 1241	16 440 483					16 81 73	27 1046 1022		
11 723 649	5 963 1050	5 1046 1061	5 1046 1061	11 723 649	17 1206 1058	17 1206 1241	17 440 483					17 81 73	28 1046 1022		
h = 0 k = 2	6 504 514	6 1046 1061	6 1046 1061	11 723 649	18 1206 1058	18 1206 1241	18 440 483					17 81 73	29 1046 1022		
0 2185 2483	7 963 1050	7 1046 1061	7 1046 1061	12 234 203	19 1206 1058	19 1206 1241	19 440 483					18 81 73	30 1046 1022		
1 54 42	8 114 128	8 1046 1061	8 1046 1061	12 234 203	20 1206 1058	20 1206 1241	20 440 483					18 81 73	31 1046 1022		
2 53 94	9 393 436	9 1046 1061	9 1046 1061	13 723 649	21 1206 1058	21 1206 1241	21 440 483					19 81 73	32 1046 1022		
3 1263 1122	10 1367 1527	10 1046 1061	10 1046 1061	13 723 649	22 1206 1058	22 1206 1241	22 440 483					19 81 73	33 1046 1022		
4 504 449	9 291 315	11 1046 1061	11 1046 1061	14 234 203	23 1206 1058	23 1206 1241	23 440 483					20 81 73	34 1046 1022		
4 504 449	10 217 254	12 1046 1061	12 1046 1061	14 234 203	24 1206 1058	24 1206 1241	24 440 483					20 81 73	35 1046 1022		
5 963 875	h = 2 k = 1	13 1046 1061	13 1046 1061	15 723 649	25 1206 1058	25 1206 1241	25 440 483					21 81 73	36 1046 1022		
6 114 98	1 143 165	14 1046 1061	14 1046 1061	15 723 649	26 1206 1058	26 1206 1241	26 440 483					21 81 73	37 1046 1022		
7 393 360	2 699 771	15 1046 1061	15 1046 1061	16 234 203	27 1206 1058	27 1206 1241	27 440 483					22 81 73	38 1046 1022		
8 1367 1202	3 1206 1058	16 1046 1061	16 1046 1061	16 234 203	28 1206 1058	28 1206 1241	28 440 483					22 81 73	39 1046 1022		
9 291 247	4 253 239	17 1046 1061	17 1046 1061	17 234 203	29 1206 1058	29 1206 1241	29 440 483					23 81 73	40 1046 1022		
10 217 194	5 918 853	18 1046 1061	18 1046 1061	18 234 203	30 1206 1058	30 1206 1241	30 440 483					23 81 73	41 1046 1022		
h = 0 k = 3	6 804 759	19 1046 1061	19 1046 1061	19 234 203	31 1206 1058	31 1206 1241	31 440 483					24 81 73	42 1046 1022		
1 105 103	7 66 75	20 1046 1061	20 1046 1061	20 234 203	32 1206 1058	32 1206 1241	32 440 483					24 81 73	43 1046 1022		
2 610 545	8 57 60	21 1046 1061	21 1046 1061	21 234 203	33 1206 1058	33 1206 1241	33 440 483					25 81 73	44 1046 1022		
4 221 189	9 120 127	22 1046 1061	22 1046 1061	22 234 203	34 1206 1058	34 1206 1241	34 440 483					25 81 73	45 1046 1022		
7 74 93	10 227 200	23 1046 1061	23 1046 1061	23 234 203	35 1206 1058	35 1206 1241	35 440 483					26 81 73	46 1046 1022		
8 46 47	h = 1 k = 3	24 1046 1061	24 1046 1061	24 234 203	36 1206 1058	36 1206 1241	36 440 483					26 81 73	47 1046 1022		
9 100 99	1 1092 1290	25 1046 1061	25 1046 1061	25 234 203	37 1206 1058	37 1206 1241	37 440 483					27 81 73	48 1046 1022		
	2 1046 1061	26 1046 1061	26 1046 1061	26 234 203	38 1206 1058	38 1206 1241	38 440 483					27 81 73	49 1046 1022		
		27 1046 1061	27 1046 1061	27 234 203	39 1206 1058	39 1206 1241	39 440 483					28 81 73	50 1046 1022		
		28 1046 1061	28 1046 1061	28 234 203	40 1206 1058	40 1206 1241	40 440 483					28 81 73	51 1046 1022		
		29 1046 1061	29 1046 1061	29 234 203	41 1206 1058	41 1206									

TABLEAU III  
PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

	Zr-Te	Zr-Te	Zr-As	As-As	Zr-Zr Te-Te
Arsénosulfure <sup>a</sup>	2.814(7) <sup>b</sup>	2.708(12)	2.830(1)	2.563(7)	3.624(5)
Arsénoséléniure	2.886(5)	2.805(14)	2.847(2)	2.647(4)	3.744(5)
	(Zr,As)-(Zr,Te) <sup>c</sup>	(Zr,As)-(Zr,Te)	(Zr,As)-As		(Zr,Te)-(Zr,Te) (Zr,Te)-(Zr,Te)
Arsénotellure	2.935(8)	2.876(6)	2.856(2)	2.701(7)	3.82(2) 3.330(4)

<sup>a</sup> Les distances interatomiques dans l'arsénosulfure et l'arsénoséléniure ont été déterminées par Barthelat et Jeannin (4).

<sup>b</sup> L'écart standard, mentionné entre parenthèses, affecte le dernier chiffre de la valeur indiquée.

<sup>c</sup> Les symboles du type (Zr,As) signifient que le site est occupé statistiquement par les deux espèces atomiques Zr et As.

### Discussion

Le contenu de la maille, trouvé par rayons X, est  $Zr_{2,00}As_{2,85 \pm 0,02}Te_{0,91 \pm 0,02}$ , ce qui donne une densité calculée égale à 7.10. Rappelons que l'analyse des cristaux et les mesures de densité donnent  $Zr_{2,00 \pm 0,04}As_{2,86 \pm 0,04}Te_{0,92 \pm 0,02}$  et  $d = 7.14 \pm 0.05$ . Nous avons ainsi une très bonne concordance entre ces deux groupes de résultats.

Il est intéressant de comparer ce contenu de maille avec ceux déterminés pour l'arsénosulfure et l'arsénoséléniure (Tableau IV). Le nombre d'atomes de métal par maille reste constant dans la série soufre  $\rightarrow$  sélénium  $\rightarrow$  tellure, alors que le nombre d'atomes de non-métal augmente régulièrement: 2.87  $\rightarrow$  3.45  $\rightarrow$  3.75. Cette variation est due à une augmentation de la teneur en arsenic tandis que la quantité de chalcogène reste, en première approximation, constante. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la taille du chalcogène qui se traduit par un agrandissement de la maille entraînant des possibilités accrues pour l'arsenic de se placer dans la maille.

En effet, dans les trois cas, le plan de base de la

maille quadratique (Fig. 2) est occupé uniquement par de l'arsenic à raison de:

- 1.15 atomes dans l'arsénosulfure;
- 1.56 atomes dans l'arsénoséléniure;
- 2.00 atomes dans l'arsénotellure.

Or le paramètre  $a$ , qui correspond à un contact As-As s'établissant suivant la diagonale du plan de base, augmente en même temps que la taille

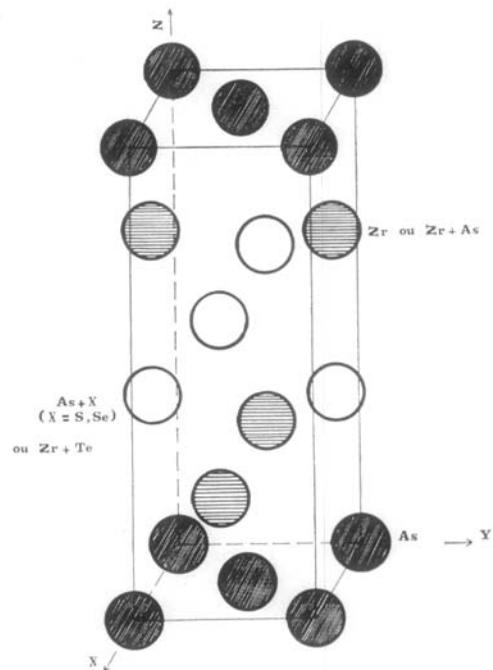


FIG. 2. Structure cristalline des arsénochalcogénures de zirconium quadratiques.

TABLEAU IV

CONTENUS DE MAILLE DES ARSÉNOCHALCOGÉNURES  
DE ZIRCONIUM QUADRATIQUES

Analyse	Rayons X
$Zr_{2,00}As_{2,14}S_{1,02}$	$Zr_{2,00}As_{1,87}S_{1,00}$
$Zr_{2,00}As_{2,36}Se_{1,18}$	$Zr_{2,00}As_{2,30}Se_{1,15}$
$Zr_{2,00}As_{2,86}Te_{0,92}$	$Zr_{2,00}As_{2,85}Te_{0,91}$

du chalcogène (Tableau V). Par conséquent, il est clair que, dans la série soufre → sélénium → tellure, la place disponible pour l'arsenic augmente, et il est logique que l'occupation du site correspondant augmente en conséquence. Nous allons maintenant discuter les environnements des différents atomes.

### 1. Environnement du site *a*

Dans le plan de base, la distance As-As soulève une question intéressante. Pour les trois arsénochalcogénures, elle reste sensiblement comparable à celle trouvée pour le réalgar. Ceci se maintient en dépit de la grande variation du remplissage du site *a*. On peut en conclure qu'il existe une liaison chimique arsenic-arsenic, analogue à celle du réalgar, liaison qui serait à la base de la construction du cristal. Toutefois, dans l'arsenic élémentaire, la longueur de liaison, d'ordre 1 puisque l'arsenic est tricoordiné, est égale à 2.51 Å. Par conséquent, dans les arsénochalcogénures, l'ordre de la liaison entre les atomes d'arsenic est sensiblement plus faible, sans doute parce que la coordinence de cet élément y est beaucoup plus élevée. Hulliger (10) fait une constatation analogue en parlant de demi-liaison entre les atomes de silicium dans le silicosulfure de zirconium quadratique.

À cet égard, l'environnement de l'atome d'arsenic d'un site *a* présente des traits remarquables. Ses plus proches voisins sont les quatre atomes d'arsenic situés dans le plan de base à 2.70 Å. Mais l'arsenic est également lié à quatre sites *c* ( $x = 0; y = 1/2; z = 0.27$ ) situés à 2.856 Å. Un site *c* est occupé statistiquement par 1.15 atome de zirconium et 0.85 atome d'arsenic. C'est dire que, en première approximation, la probabilité d'y trouver un atome de métal est égale à 0.5. Donc, en moyenne, l'arsenic du site *a* est lié à deux atomes de zirconium et à deux atomes d'arsenic. Lorsque la distance entre le

site *a* et le site *c* correspond à une distance As-As, l'interaction As-As est certainement très faible car la longueur retrouvée (2.856 Å) est très supérieure à celle rencontrée dans l'arsenic élémentaire: 2.51 Å. En résumé, un atome d'arsenic du plan de base est lié à quatre autres atomes d'arsenic du même plan et, en moyenne, à deux atomes de métal et à deux atomes d'arsenic du plan  $z = 0.27$ .

### 2. Environnement du métal dans le site *c* ( $x = 0; y = 0.5; z = 0.27$ )

Dans la suite de la discussion, pour des raisons de simplicité, les sites occupés statistiquement par deux espèces atomiques sont désignés en juxtaposant les symboles de ces deux éléments. Par exemple, les sites occupés statistiquement par le zirconium et l'arsenic sont appelés sites (Zr,As).

L'atome de métal est lié à neuf atomes non-métalliques (Fig. 3). Huit d'entre eux sont situés aux sommets d'un antiprisme d'Archimède. Les quatre sites coplanaires inférieurs sont occupés par l'arsenic. Les quatre sites coplanaires supérieurs (sites  $c'$ :  $x = 0.5; y = 0; z = 0.38$ , notés  $X_1$ ) sont occupés statistiquement par le zirconium et le tellure. L'antiprisme ainsi défini est déformé. En effet, pour des raisons de symétrie inhérentes au groupe spatial et aux sites atomiques, les carrés formant les faces supérieure et inférieure de l'antiprisme ne sont pas égaux. Le carré supérieur a pour côté le paramètre  $a$  tandis que le côté du carré inférieur vaut  $a/\sqrt{2}$ . Il en résulte que le zirconium ne se trouve pas au centre de l'antiprisme; il est plus rapproché du

TABLEAU V  
LIAISONS ARSENIC-ARSENIC DANS LES  
ARSÉNOCHALCOGÉNURES

	<i>a</i> (Å)	Contact As-As (Å)	Occupation du site (%)
Arsénosulfure	3.62	2.56	57.5
Arsénoséléniure	3.74	2.64	78
Arsénotellurure	3.82	2.70	100
Réalgar		2.59	100

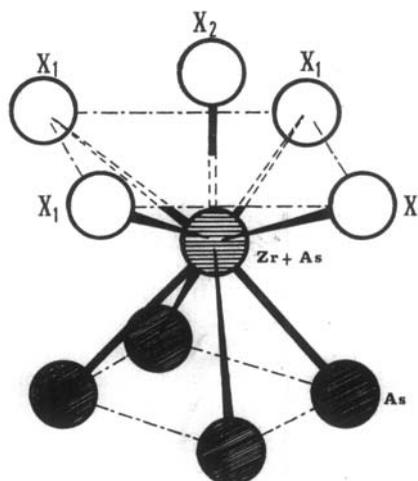


FIG. 3. Environnement du zirconium dans le site *c*.

plan supérieur. Par ailleurs, les distances (Zr,As)–(Zr,Te), c'est à dire distance du zirconium aux atomes du plan supérieur, et (Zr,As)–As, c'est à dire distance du zirconium aux atomes du plan inférieur, sont pratiquement égales. Ceci traduit l'établissement de liaisons chimiques entre l'atome de zirconium et tous les sommets de l'antiprisme.

En plus des huit liaisons avec les atomes situés aux sommets de l'antiprisme, le zirconium échange une neuvième liaison, dirigée suivant l'axe de l'antiprisme c'est à dire parallèlement à l'axe cristallographique  $c$ . Ce neuvième site (noté  $X_2$ ) est équivalent aux sites  $X_1$ ; il s'agit d'un site  $c'$ , comme  $X_1$  ( $x = \frac{1}{2}$ ;  $y = 0$ ;  $z = 0.38$ ) mais correspondant à la deuxième position équivalente ( $x = 0$ ;  $y = \frac{1}{2}$ ;  $z = 0.62$ ). La longueur de cette neuvième liaison (2.935 Å) est légèrement supérieure aux longueurs des liaisons du zirconium avec les sites  $X_1$  (2.876 Å).

L'environnement ainsi décrit est identique d'un point de vue géométrique à celui observé pour l'arsénosulfure et l'arsénosélénure de zirconium quadratiques (4). Toutefois, pour ces composés, le zirconium se trouve placé plus près du plan supérieur de l'antiprisme. On observe d'ailleurs une variation régulière de la distance métal — plan supérieur dans la série soufre → sélénium → tellure. En effet, ces distances sont respectivement: 0.676 Å → 0.926 Å → 0.99 Å. Ceci est lié au fait que le plan supérieur contient le chalcogène.

Cependant il faut insister sur le fait qu'il existe une différence importante entre l'arsénotellure d'une part et l'arsénosulfure et l'arsénosélénure d'autre part. Dans ces deux derniers composés, le métal est localisé uniquement sur les sites  $c$  ( $x = 0$ ;  $y = \frac{1}{2}$ ;  $z = 0.26$ ) qu'il occupe seul. Dans l'arsénotellure, au contraire, le métal se répartit sur les deux sites des faces latérales de la maille. Dans le site  $c$  ( $x = 0$ ;  $y = \frac{1}{2}$ ;  $z = 0.26$ ), on trouve à la fois le zirconium et l'arsenic. Le site  $c'$  ( $z = 0$ ;  $y = \frac{1}{2}$ ;  $z = 0.62$ ) est occupé statistiquement par le zirconium et le tellure. Le fait que le métal soit ainsi réparti sur deux sites ne se rencontre pas dans les autres composés de type PbFCl. Il serait donc peut-être préférable de classer ce composé dans le type anti-Fe<sub>2</sub>As, comme certains composés analogues des lanthanides (11). En effet, dans ce type structural (groupe d'espace  $P4/nmm$ ), on trouve deux atomes d'arsenic en position  $a$  (0–0–0), deux atomes de fer en position  $c$  ( $0-\frac{1}{2}-z$ ) et deux autres en position  $c'$  ( $0-\frac{1}{2}-z'$ ). Cette répartition

est donc assez semblable à celle observée dans le composé étudié, à ceci près que, dans l'arsénotellure, l'occupation des sites  $c$  et  $c'$  est statistique: métal + non-métal.

Cette répartition du métal sur deux sites introduit une conséquence quant aux interactions métal–métal dans l'arsénotellure. Les distances zirconium–zirconium dans l'arsénosulfure et l'arsénosélénure — où, rappelons-le, cet élément est sur le seul site  $c$  respectivement-égales à 3.62 et 3.74 Å, ne permettent pas d'envisager une telle interaction. En effet, les valeurs trouvées pour les variétés allotropiques du zirconium sont nettement inférieures: 3.18 et 3.23 Å pour la variété hexagonale et 3.12 Å pour la variété cubique.

Dans l'arsénotellure, la distance correspondante entre les sites  $c$ , égale à 3.82 Å, entraîne la même conclusion. Mais, du fait que le zirconium se répartit sur les deux sites  $c$  et  $c'$  et que ces sites sont distants de:

$$\begin{aligned} c(x=0; y=\frac{1}{2}; z=0.26)-c'(x=\frac{1}{2}; \\ y=0; z=0.38) &= 2.876 \text{ \AA} \\ c(x=0; y=\frac{1}{2}; z=0.26)-c'(x=0; \\ y=\frac{1}{2}; z=0.62) &= 2.935 \text{ \AA} \end{aligned}$$

il y a possibilité d'établissement de liaisons métal–métal.

Voyons quel est le nombre de ces liaisons. La répartition des différents atomes dans les sites  $c$  et  $c'$  est la suivante:

$$\begin{aligned} \text{site } c' : 0.86 \text{ Zr} + 0.91 \text{ Te} + 0.23 \square \\ \text{site } c : 1.15 \text{ Zr} + 0.85 \text{ As.} \end{aligned}$$

En première approximation, la probabilité pour qu'il y ait un atome de zirconium dans un site  $c$  est égale à 0.5. Il en est de même pour le site  $c'$ . Deux cas se présentent: premièrement, le site  $c$  est occupé par un atome de zirconium; deuxièmement, le site  $c$  est occupé par un atome d'arsenic.

Dans le premier cas, atome de zirconium en  $c$ , il y a au moins deux liaisons métal–métal dans le groupe formé par un site  $c$  et les cinq sites  $c'$  voisins. Les autres liaisons du zirconium sont des liaisons zirconium–tellure et zirconium–arsenic.

Dans le second cas, atome d'arsenic en  $c$ , il n'y a pas possibilité de liaison métal–métal. Les liaisons de l'atome d'arsenic avec le plan supérieur sont des liaisons arsenic–zirconium et des liaisons arsenic–tellure. Par contre, la distance arsenic du site  $c$ –arsenic du site  $a$ , égale à 2.856 Å, n'autorise pas de liaisons avec le plan

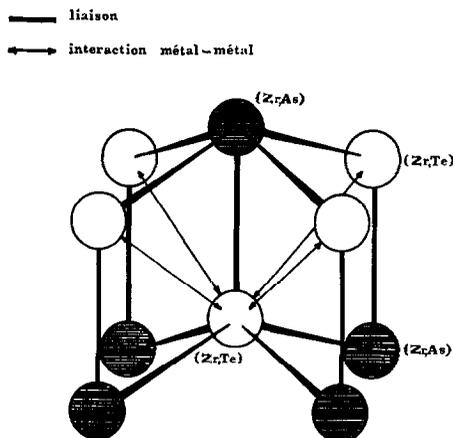


FIG. 4. Environnement du zirconium dans le site  $c'$ .

inférieur, tout au plus de faibles interactions. En effet, cette distance est très supérieure à celles rencontrées dans le réalgar (2.59 Å) et dans l'arsenic élémentaire (2.51 Å).

### 3. Environnement du métal dans le site $c'$ ( $0-\frac{1}{2}-0.62$ ) (Fig. 4)

Le site  $c'$  est lié à quatre sites  $c$  coplanaires ( $\frac{1}{2}-0-0.74$ ) et à un cinquième site  $c$  équivalent ( $0-\frac{1}{2}-0.26$ ) situé à l'opposé des quatre premiers. Les plus proches voisins du site  $c'$  forment donc un environnement en pyramide à base carrée. Les possibilités d'établissement de liaisons métal-métal entre ces sites ont été étudiées dans le paragraphe précédent.

A 3.33 Å du site  $c'$  considéré ( $x = 0; y = \frac{1}{2}; z$ ) on trouve quatre sites  $c'$  coplanaires correspondant à la deuxième position ( $x = \frac{1}{2}; y = 0; \bar{z}$ ). Cette distance autorise, avec une probabilité de 0.25, l'établissement d'interactions métal-métal plus faibles que les précédentes étant donnée la longueur trouvée. Lorsque le site  $c'$  ( $x = 0; y = \frac{1}{2}; z = 0.62$ ) est occupé par un atome de tellure, il y a possibilité de liaisons tellure-tellure entre les sites  $c'$ .

### Conclusion

L'état de liaison dans l'arsénotellure quadratique est donc extrêmement complexe puisqu'on a d'une part des liaisons métal-métal (longueur: 2.876 et 2.935 Å), des interactions métal-métal plus faibles (longueur: 3.33 Å) et d'autre part des liaisons métal-non-métal et non-métal-non-métal.

Dans l'arséno-sulfure et l'arséno-sélénure de zirconium quadratiques, la situation est beaucoup plus simple puisqu'il n'y a pas de possibilités de liaisons métal-métal, les distances entre les atomes de zirconium étant toujours supérieures à 3.60 Å.

Ainsi dans la série des arséno-chalcogénures de zirconium quadratiques, le dernier terme, l'arsénotellure, montre des différences notables avec les deux premiers. En effet, le zirconium est réparti sur deux sites qu'il occupe statistiquement avec les atomes de non-métal. Sur un de ces sites, le métal présente l'environnement antiprisme d'Archimède rencontré dans les autres composés. Mais, sur le second site, l'environnement du métal est une pyramide à base carrée. Par ailleurs, le zirconium échange des liaisons métal-métal d'intensités différentes étant données les longueurs observées.

Comme tous les arséno-chalcogénures, tant quadratiques qu'orthorhombique, l'arsénotellure quadratique présente une occupation statistique de certains sites. Cette statistique, associée au fait que le remplissage de ces sites n'est pas complet, établit un phénomène de non-stoechiométrie.

### Remerciements

Nous tenons à remercier le Centre de Calcul Numérique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse sans qui ce travail n'aurait pas été possible.

### Références

1. H. ONKEN, K. VIERHEILIG, ET H. HAHN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **233**, 267 (1964).
2. A. J. KLEIN HANEVELD ET F. JELLINEK, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **83**, 776 (1964).
3. J. C. BARTHELAT, Y. JEANNIN, ET J. F. RANCUREL, *C. R. Acad. Sci.* **268**, 1756 (1969).
4. J. C. BARTHELAT ET Y. JEANNIN, *J. Less-Common Metals* **26**, 273 (1972).
5. A. MOSSET ET Y. JEANNIN, *J. Less-Common Metals* **26**, 285 (1972).
6. H. SCHÄFER ET W. FUHR, *J. Less-Common Metals* **8**, 375 (1965).
7. J. J. BONNET ET Y. JEANNIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **26**, 318 (1970).
8. W. R. BUSING ET H. A. LEVY, ORNL-TM-305 (1964).
9. D. J. WEHE, W. R. BUSING, ET H. A. LEVY, ORNL-TM-229 (1962).
10. F. HULLIGER, "Structure and Bonding," Vol. 4. Springer-Verlag, New York (1968).
11. J. FLAHAUT, communication personnelle.