

Préparations et propriétés du diarséniure de beryllium: BeAs_2 , et du diantimoniure de beryllium: BeSb_2

RENÉ GERARDIN ET JACQUES AUBRY

Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au C.N.R.S. N° 158, Service de Chimie Minérale A, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cedex, France

Received July 24, 1975

Ces composés sont obtenus par réaction à l'état solide entre les deux éléments en ampoule scellée. Ils sont insensibles à l'humidité atmosphérique. La diffraction des rayons X met en évidence une symétrie, pseudocubique. L'empilement atomique est considéré de type sphalérite désordonné. BeAs_2 et BeSb_2 ont des propriétés semi-conductrices.

These compounds are obtained through solid-state reaction between the elements in sealed tubes. They remain unaltered with atmospheric moisture. X-ray diffraction gives evidence for pseudocubic symmetry. The atomic stacking is considered to be of disordered sphalerite type. BeAs_2 and BeSb_2 behave as semiconductors.

I. Introduction

A notre connaissance, aucun travail n'a été consacré à l'étude du système beryllium-arsenic et peu de résultats sont publiés à propos du système beryllium-antimoine.

Ugai (1) utilisant la méthode Vekshinski signale l'existence d'un composé de formule Be_3Sb_2 . Par ailleurs, Stonehouse (2), travaillant à 1075°C sous une pression de 35 bars prépare un composé de formule Be_2Sb_3 .

Ayant repris l'étude de ces systèmes, nous avons mis en évidence l'existence de deux composés: Be_3As_2 (3), BeAs_2 dans le système beryllium-arsenic, et d'un seul composé de formule BeSb_2 dans le système beryllium-antimoine.

Le présent travail se rapporte à l'étude des deux binaires BeAs_2 et BeSb_2 .

II. Diarséniure de beryllium BeAs_2

II.1. Préparation et propriétés chimiques

Le beryllium utilisé est commercialisé par les Etablissements Fluka dans la qualité "puriss". L'arsenic est pur à 99.9995%.

Ces réactifs sont réduits en poudre et mélangés dans un mortier d'agate. Chaque mélange, à la température ambiante, est comprimé à environ 8 kbars sous la forme d'un barreau parallélépipédique de 20 mm de long et de 6 mm² environ de section.

Chaque barreau est introduit dans une ampoule de silice vidée d'air à 10^{-5} torr. L'ampoule est mise dans un four.

Avec la composition du mélange $\text{Be}/\text{As} = 1/2$, trois maintiens isothermes de 24 heures à 570°C suivis de deux maintiens isothermes de 24 heures à 700°C conduisent à la synthèse de la phase BeAs_2 pure. La pureté est contrôlée par diffraction des R. X. Le produit est considéré comme monphasé si l'on ne détecte pas la présence des phases Be_3As_2 et As. Entre chaque recuit, le produit est broyé, réhomogénéisé, remis sous forme de comprimé, en atmosphère d'argon sec et désoxygéné. Si, pendant un recuit, une petite quantité d'arsenic se sublime hors du barreau pour se déposer sur la paroi de l'ampoule, on en réintroduit une quantité équivalente lors du broyage intermédiaire suivant.

BeAs_2 ainsi obtenu est une poudre de couleur noire, stable à l'air atmosphérique, insensible aux acides non oxydants.

TABLEAU I

	Masse Be%	Masse As%
Grandeurs mesurées		
Echantillon n° 1	6.04	93.96
Echantillon n° 2	6.10	93.90
Grandeurs calculées		
BeAs ₂	5.67	94.33

Les mélanges, acide nitrique concentré—brome ou acide nitrique concentré—eau oxygénée, le solubilisent totalement à froid. Après dilution, il est alors possible de doser la

masse de beryllium contenue dans la solution par absorption atomique.

L'analyse chimique a ainsi été effectuée sur deux échantillons. Les résultats sont consignés dans le Tableau I. Ils nous confirment la formule BeAs₂.

II.2. Propriétés de BeAs₂

Le diagramme de diffraction des rayons X de BeAs₂ en poudre, effectué selon le montage Seeman-Bohlin, est donné dans le tableau II. Ce même tableau contient les mesures relatives d'intensité des raies. Elles sont faites à l'aide d'un enregistrement donné par diffractomètre. L'aire de chaque pic au-dessus du fond continu est évaluée par planimétrie.

TABLEAU II

<i>h k l</i> Maille quadratique	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{calc}	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ obs	<i>h' k' l'</i> pseudomaille cubique
008	3.93	3.956	2	
022	3.65	3.662	6	
120-121	3.35	3.366-3.348	5	
122	3.28	3.293	1	
123-019	3.20	3.207-3.186	2	
026	3.06	3.064	100	1 1 1
125	2.97	2.972	1	
01 11	2.69	2.688	1	
224	2.523	2.523	6	
02 10-129	2.423	2.422-2.431	5	
035	2.337	2.332	1	
01 13	2.316	2.316	1	
037-12 11	2.194	2.194-2.187	1	
230-231-11 14	2.088	2.088-2.083-2.081	4	
12 12-232	2.07	2.076-2.070	1	
233-02 13-039-138	2.05	2.048-2.044-2.042-2.040	1	
00 16	1.976	1.978	2	
236-02 14	1.936	1.941-1.938	1	
040-041	1.882	1.882-1.879	25	2 2 0
12 14-22 12-042	1.873	1.877-1.873-1.868	44	
13 13-048	1.700	1.702-1.699	1	
03 14-242	1.674	1.679-1.674	1	
246	1.604	1.603	24	3 1 1
02 18-22 16	1.591	1.593-1.587	12	
24 10-23 15	1.486	1.486-1.484	2	
158-14 15	1.381	1.383-1.381	1	
04 16-159	1.364	1.363-1.361	2	
14 16	1.343	1.342	1	
05 11-440-441	1.332	1.334-1.331-1.329	5	4 0 0
443-258	1.318	1.320-1.318	2	

TABLEAU III

Conductivité $\sigma_{25^\circ\text{C}}$ en mho/cm	Energie d'activation en eV	Coefficient de température ($1/\sigma$)($d\sigma/dt$) à 25°C	Pouvoir thermoélectrique en $\mu\text{V}/\text{D}^\circ$
$1.5 \cdot 10^{-3}$	0.28	~ 2	+700

Ce diagramme peut s'indexer dans une maille quadratique de paramètres: $a = b = 7.53 \text{ \AA}$; $c = 31.65 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Cette maille contient 32 motifs formulaires BeAs₂. En effet, la densité de 4.53 mesurée par pycnométrie à la décaline nous mène à z expérimental = 31.81. Cette maille peut être considérée comme maille multiple d'une maille cubique de paramètre: $a' = 5.32 \text{ \AA}$; car $a \sim 5.32 \cdot \sqrt{2} \text{ \AA}$ et $c \sim 5.32 \cdot 6 \text{ \AA}$. Dans cette pseudo-maille cubique les raies les plus intenses (voir Tableau II) s'indexent selon les familles de plans réticulaires (111), (220), (311), (400). Cette suite caractérise un empilement atomique de type diamant. De plus, comme cette pseudo-maille contient 8 atomes (z' mesuré = 7.75), nous pensons que la structure de BeAs₂ dérive du type sphalérite désordonné.

Le domaine de stabilité thermique de BeAs₂ est grand. Il n'est totalement dissocié en Be₃As₂ et As que par un maintien isotherme de 1 heure à 1200°C en ampoule scellée.

C'est un semi-conducteur.

Le composé étant sous forme de barreau de poudre comprimée et frittée par recuit, une étude de la variation de la conductivité en fonction de la température entre 150°C et 250°C montre qu'elle suit une loi exponentielle $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(E/Rt)$. Vérifiant par ailleurs que la valeur de son pouvoir thermoélectrique reste constante en fonction de la température, nous pensons que seule la mobilité des porteurs est thermiquement activée. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le Tableau III.

III. Diantimoniure de beryllium

III.1. Préparation et propriétés chimiques

(a) Mode opératoire

Le beryllium utilisé est le même que précédemment; l'antimoine pur à 99.5% est en

morceaux. Là encore les mélanges sont mis sous forme de comprimés. Dans le cas présent, cette technique a l'avantage d'éviter des réactions parasites avec la paroi de l'ampoule en silice.

La formation du composé binaire par réaction à l'état solide entre les deux éléments débute à 550°C et se poursuit encore à 600°C. Elle est impossible à des températures supérieures ou égales à 630°C, car dans ce domaine, BeSb₂ se dissocie en beryllium et antimoine.

Nous apprécions l'avancement de la réaction par diffraction des rayons X.

Pour des mélanges de composition molaire de rapport Be/Sb supérieur ou égal à un, on combine la totalité de l'antimoine présent en réalisant des maintiens isothermes de 100 heures à 550°C et 600°C:

quatre recuits si Be/Sb est supérieur à $\frac{3}{2}$, dix recuits si Be/Sb est égal à 1. Après chacun d'eux le produit est broyé, réhomogénéisé, remis sous forme de comprimé.

Pour des mélanges de rapport Be/Sb inférieur à un, il n'est plus possible de combiner la totalité de l'antimoine.

On ne peut donc synthétiser la phase binaire BeSb₂ qu'en présence de beryllium non combiné, qui n'est d'ailleurs pas détecté par la diffraction des rayons X. Une étude particulière a été nécessaire pour en établir sa formule.

(b) Etablissement de la formule BeSb₂

Appelons Be_{*y*}Sb₂ chaque produit préparé. C'est un mélange du composé Be_{*x*}Sb₂ et de ($y - x$) moles de beryllium libre. Deux méthodes indépendantes d'analyse, la diffraction des neutrons et l'analyse chimique nous conduisent à prendre 1 pour valeur de x .

Diffraction des neutrons. Longueur d'onde du spectromètre, $\lambda = 1.136 \text{ \AA}$.

Le diagramme de diffraction d'un mélange Be_{*y*}Sb₂ est constitué de sept raies, quatre

TABLEAU IV

N°	Appartenance	Intensité	2θ	d en Å
1	Be_xSb_2	Faible	$12^\circ 18'$	5.30
2	Be_xSb_2	Faible	16°	4.08
3	Be_xSb_2	Forte	$19^\circ 12'$	3.40
4	Be_xSb_2	Forte	$31^\circ 42'$	2.07
5	Be		$33^\circ 22'$	1.97
6	$\text{Be} + \text{Be}_x\text{Sb}_2$		$37^\circ 10'$	1.78
7	Be		$38^\circ 14'$	1.73

appartiennent au binaire Be_xSb_2 , deux au beryllium libre, une est la superposition du beryllium et du binaire. Les caractéristiques de ces raies sont inscrites dans le Tableau IV.

Trois mélanges ont été étudiés. Pour chacun d'eux, ont été repérées les intensités des deux raies fortes de Be_xSb_2 et celles du beryllium, par comptage du nombre de coups au sommet au-dessus du bruit de fond. Les résultats sont donnés dans le Tableau V. En normalisant la somme (3 + 4) à 7440, on trouve alors les valeurs précisées dans le Tableau VI. Ces résultats sont rassemblés sur la Fig. 1. La variation des intensités relatives des raies du beryllium libre étant fonction linéaire de y , par extrapolation, on peut avancer BeSb_2 pour formule du composé binaire pur.

Analyse chimique. (1°) Dosage du beryllium total contenu dans Be_ySb_2 .

TABLEAU V

Mélanges Be_ySb_2	Raies				Somme (3 + 4)
	Binaire		Beryllium		
	3	4	5	7	
$\text{Be}_{3.92}\text{Sb}_2$	4040	3400	2000	7240	7440
$\text{Be}_{3.51}\text{Sb}_2$	4210	3300	1610	6080	7510
$\text{Be}_{1.96}\text{Sb}_2$	4500	3560	620	2340	8060

TABLEAU VI

Mélanges Be_ySb_2	Raies				Somme (3 + 4)
	Nombre de coups		Intensités relatives		
	5	7	5	7	
$\text{Be}_{3.92}\text{Sb}_2$	2000	7240	100	100	7440
$\text{Be}_{3.51}\text{Sb}_2$	1595	6023	79.7	83.2	7440
$\text{Be}_{1.96}\text{Sb}_2$	572	2160	28.6	29.8	7440

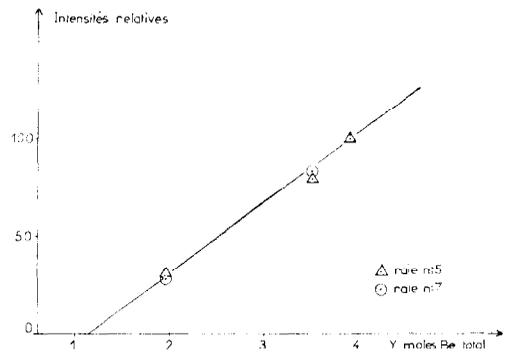


FIGURE 1

L'acide sulfurique $\sim 30\text{ N}$ à l'ébullition solubilise totalement une masse connue de Be_ySb_2 . Par absorption atomique effectuée sur le filtrat la masse de beryllium est évaluée. La masse d'antimoine est déduite par différence.

(2°) Dosage du beryllium libre contenu dans Be_ySb_2 .

Une masse connue de Be_ySb_2 est lavée par $\text{HCl } 1\%$ à froid jusqu'à ce que cesse le dégagement gazeux. La masse de beryllium libre passée en solution est dosée par absorption atomique.

Ces deux dosages effectués simultanément sur plusieurs échantillons donnent les résultats rassemblés dans le Tableau VII et la Fig. 2.

TABLEAU VII

y moles	3.92	3.51	3.33	3.08	2.41	1.97	1.96
$(y - x)$ moles	2.98	2.43	2.37	2.15	1.47	0.85	1.04

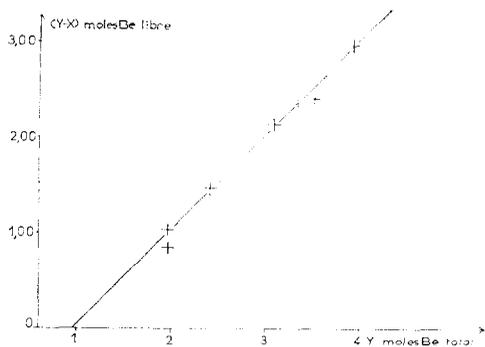


FIGURE 2

TABLEAU VIII

ZnP ₂		BeP ₂		BeAs ₂		BeSb ₂		<i>h' k' l'</i> pseudomaille cubique
<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> / <i>I</i> _{0 obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> / <i>I</i> _{0 obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> / <i>I</i> _{0 obs}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> / <i>I</i> _{0 obs}	
—	—	—	—	—	—	5.29	1	
4.21	4	3.76	10	3.93	2	4.11	6	
3.72	6	3.46	26	3.65	6	4.04	6	
3.41	10	3.17	16	3.35	5	3.68	8	
—	—	—	—	3.28	1	—	—	
3.21	8	3.03	3	3.20	2	—	—	
3.07	100	2.90	100	3.06	100	3.41	100	1 1 1
2.950	35	—	—	2.97	1	3.31	10	
—	—	—	—	—	—	3.21	9	
—	—	—	—	2.69	1	3.08	12	
—	—	—	—	—	—	3.05	11	
2.488	4	2.385	24	2.523	6	2.791	11	
—	—	—	—	—	—	2.699	3	
2.436	4	2.298	14	2.423	5	2.643	9	
—	—	—	—	—	—	2.554	11	
2.396	4	—	—	2.337	1	—	—	
2.292	2	—	—	2.316	1	—	—	
2.201	2	—	—	2.194	1	—	—	
—	—	1.970	10	2.088	4	2.450	—	
—	—	—	—	2.071	1	2.445	16	
2.053	2	1.935	3	2.050	1	2.335	2	
1.998	6	1.882	5	1.976	2	2.239	15	
1.957	2	1.840	7	1.936	1	—	—	
1.884	35	1.778	100	1.882	25	2.084	80	2 2 0
1.824	20	—	—	1.873	44	2.080	—	
—	—	1.610	5	1.700	1	2.025	3	
—	—	1.583	6	1.674	1	1.807	2	
—	—	—	—	—	—	1.779	21	
1.605	8	1.516	88	1.604	24	1.772	37	3 1 1
1.588	10	—	—	1.591	12	1.711	2	
1.549	4	1.408	6	1.486	2	1.685	4	
—	—	—	—	1.381	1	1.642	4	
—	—	—	—	—	—	1.569	3	
—	—	—	—	—	—	1.561	2	
—	—	—	—	—	—	1.552	3	
—	—	—	—	—	—	1.541	4	
—	—	—	—	—	—	1.527	2	
—	—	—	—	—	—	1.519	5	
—	—	—	—	1.364	2	1.500	7	
—	—	—	—	1.343	1	1.478	4	
1.331	2	—	—	1.332	5	1.470	7	4 0 0
1.312	2	—	—	1.318	2	1.463	4	
—	—	—	—	—	—	1.427	4	
—	—	—	—	—	—	1.409	2	
—	—	—	—	—	—	1.404	1	
—	—	—	—	—	—	1.368	1	
—	—	—	—	—	—	1.353	17	
—	—	—	—	—	—	1.351	8	3 3 1

La variation linéaire de $(y - x)$ en fonction de y prouve que le binaire est pratiquement insensible au lavage chlorhydrique. Cette méthode de dissolution sélective peut donc être appliquée pour l'obtenir quasiment pur. De plus, et par extrapolation, ces résultats confirment la formule BeSb_2 .

III.2. Propriétés de BeSb_2 .

Les grandeurs cristallographiques mesurées sur BeSb_2 en poudre, selon les techniques adoptées pour BeAs_2 , sont reportées dans le Tableau VIII. En comparant la finesse des raies obtenues sur film photographique, nous constatons que BeSb_2 est toujours mieux cristallisé que BeAs_2 . Le diagramme de BeSb_2 est plus riche en raies que celui de BeAs_2 . Il ne peut être indexé dans une maille quadratique ni même orthorhombique. Toutefois, comme pour BeAs_2 , ses raies les plus intenses (voir Tableau VIII) peuvent s'indexer dans une pseudo-maille cubique, à empilement type diamant, de paramètre: $a' = 5.88 \text{ \AA}$.

La densité, mesurée par pycnométrie à la décaline, de 5.4, implique que 8 atomes sont contenus dans cette pseudo-maille (z' mes. = 7.89). En conséquence, on peut penser que là encore la structure de BeSb_2 dérive du type sphalérite désordonné.

A cause de la basse température de dissociation de BeSb_2 ($\sim 630^\circ\text{C}$), il est difficile de fritter des barreaux de poudre comprimée. Néanmoins, nos mesures montrent qu'il est semi-conducteur; sa conductivité à 25°C est 7.1 mho/cm , son pouvoir thermoélectrique $+50 \mu\text{V/D}^\circ$.

IV. Conclusion

Les structures de BeAs_2 , BeSb_2 , ainsi que celles de BeP_2 (4) et ZnP_2 préparé à l'aide de hautes pressions (5), ont un caractère commun. Elles peuvent être considérées de type sphalérite désordonné, car fondées sur une pseudo-maille cubique à symétrie diamant (voir Tableau VIII) qui renferme huit atomes. Dans le Tableau VIII et la Fig. 3 nous avons tenté

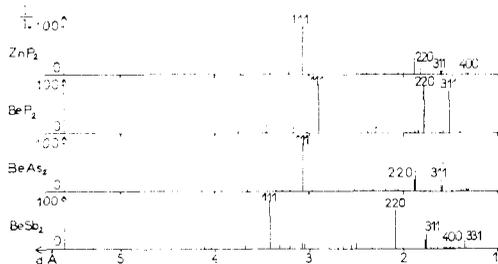


FIGURE 3

de préciser cette analogie en comparant les quatre diagrammes de diffraction des rayons X réalisés sur poudre. Il est impossible de décider d'une isotypie entre ces composés. Si elle existe, elle ne peut reposer que sur une maille de basse symétrie, monoclinique, ou triclinique.

La coordinence de chaque élément doit être tétraédrique avec des déformations qui évoluent quand on passe de BeP_2 à BeAs_2 puis BeSb_2 . Seule, une étude sur monocristal pourra ou non infirmer ces hypothèses. Coordinence tétraédrique et concentration en électrons de valence de quatre par élément nous font supposer des liaisons à caractère covalent marqué, comme elles le sont d'ailleurs dans les variétés connues monocliniques et orthorhombiques de ZnP_2 et ZnAs_2 préparées sous des pressions normales de phosphore et d'arsenic.

Remerciement

Nous remercions Monsieur P. Meriel, Ingénieur au C. E. N. de Saclay, qui a réalisé et dépouillé les diagrammes de diffraction des neutrons.

Bibliographie

1. YA. A. UGAI, V. L. GORDIN, ET V. Z. ANORKHIN, *Zh. Neorgan. Khim.* **9**, 218 (1964).
2. A. J. STONEHOUSE, U.S.P.O. 3574608, avr. 1971.
3. R. GERARDIN ET J. AUBRY, à paraître.
4. J. F. BRICE, R. GERARDIN, M. ZANNE, CH. GLEITZER, ET J. AUBRY, à paraître.
5. Y. TANAKA, *Rev. Phys. Chem. Japan* **38** (2), 151 (1968).