

Un nouveau matériau, Ag_9GaSe_6 : Etude structurale de la phase α

JEAN-PIERRE DELOUME ET RENE FAURE

*Laboratoire de Chimie Analytique II, Université Claude Bernard, Lyon 1,
43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cédex, France*

Received December 7, 1979; in revised form April 8, 1980

$\alpha\text{-Ag}_9\text{GaSe}_6$ is cubic, space group $F\bar{4}3m$, with $a = 11.126(2)$ Å and $Z = 4$. The diffraction pattern at 20°C using $\text{MoK}\alpha$ radiation was collected with an automatic four-circle diffractometer. The structure was determined by beginning from the low-temperature structure ($\beta\text{Ag}_9\text{GaSe}_6$). An anisotropic full-matrix least-squares refinement was performed yielding a final R of 0.063 for the 103 reflections actually measured. The four Ga atoms and eight Se atoms are located on a $16(e)$ position. All the Ga-Se bonds are $2.366(10)$ Å. The Ag atoms are equally distributed on three sets of positions: two $48(h)$ and one $96(i)$. Among the 36 Ag atoms, 24 are bound to 3 Se atoms in an almost planar triangular arrangement ($2.43(4) < \text{Ag-Se bonds} < 2.85(7)$ Å), and 12 are in a tetrahedron of 4 Se atoms ($2.68(5) < \text{Ag-Se bonds} < 2.93(5)$ Å).

Introduction

La recherche de nouveaux matériaux susceptibles d'être des conducteurs ioniques a permis de mettre en évidence dans le système pseudobinaire $\text{Ag}_2\text{Se-Ga}_2\text{Se}_3$ l'existence du composé à fusion congruente Ag_9GaSe_6 (1-3). L'étude structurale de la phase α s'étant révélée délicate, nous avons d'abord déterminé la structure cristalline de la forme β , moins symétrique, stable en dessous de 8°C (4). A partir d'hypothèses fondées sur ces résultats nous avons résolu la structure de la phase α .

Résultats expérimentaux

Les clichés obtenus en chambres de Weissenberg et de précession révèlent la symétrie cubique et le groupe de Laue $m\bar{3}m$. L'extinction systématique des ordres

hkl pour $h+k=2n+1, k+l=2n+1$ et $l+h=2n+1$ montre que la maille est faces centrées. Aucune autre extinction systématique n'est constatée: trois groupes d'espace conviennent: $F432, F\bar{4}3m, Fm\bar{3}m$. Les paramètres ont pour valeur: $a = 11,126(2)$ Å; $V = 1377,4$ Å³; Masse molaire = $1514,3$ g; $d_c = 7,30$ Mg m⁻³; $Z = 4$; $F(000) = 2632$; $\mu = 313$ cm⁻¹ pour $\lambda\text{MoK}\alpha$.

A partir d'un cristal assimilable à un parallélépipède de $0,03 \times 0,04 \times 0,05$ mm, les intensités de 3110 réflexions de la demi-sphère limite ont été examinées en rayonnement $\text{MoK}\alpha$ avec balayage $\omega - \theta$ pour $1 < \theta < 35^\circ$. Seules 783 réflexions émergeant de plus de 30% du fond continu ont été réellement mesurées. Etant donné la morphologie peu définie du cristal nous n'avons pas tenté d'effectuer de corrections d'absorption malgré la valeur maxima relativement élevée du produit μR ($\approx 1,1$). Cependant pour en minimiser les effets

nous n'avons considéré que l'intensité maximale mesurée pour chaque lot de réflexions équivalentes. Après ce regroupement l'espace a été réduit à 191 réflexions indépendantes dont 103 d'intensité significative utilisables pour la détermination de la structure.

Détermination de la structure

Nous avons constaté que les principaux pics de la fonction de Patterson peuvent être interprétés en plaçant les atomes de gallium et de sélénium dans une disposition relative identique à celle observée pour la phase β . Le seul groupe d'espace permettant un tel arrangement est le groupe $F\bar{4}3m$. En plaçant les atomes de gallium sur la position 4(b) et les atomes de sélénium sur les positions 4(a), 4(c), et 16(e) (0,6235; 0,6235; 0,6235) et en leur affectant des facteurs de température isotrope égaux à 1 \AA^2 , l'indice de coïncidence $R = \Sigma | |F_0| - |F_c| | / \Sigma |F_0|$ vaut 0,41.

Les calculs de séries de Fourier, ou de séries différences à partir de cette hypothèse mettent en évidence l'existence d'un grand nombre de pics diffus, certains correspondant aux positions déterminées pour la phase β et leurs équivalentes dans le groupe $F\bar{4}3m$. Nous avons supposé que les coordonnées des atomes d'argent varient peu lors du changement de phase. Cette hypothèse nous a imposé pour les atomes d'argent trois sites 96(i) partiellement occupés.

En utilisant toutes les coordonnées atomiques déterminées pour la phase β , les positions des atomes situés en 4(b), 4(a), 4(c) étant spécialisées, chaque atome étant affecté du facteur de température isotrope équivalent obtenu pour la phase β , l'indice R vaut 0,29.

En quatre itérations d'affinement avec paramètres d'agitation thermique isotrope, l'indice R a déchu jusqu'à 0,086. Nous avons alors constaté que les positions des atomes Ag(2) et Ag(3) tendaient à se rap-

procher de positions spéciales 48(h). En effet pour Ag(2) la position affinée est 0,225, 0,227, 0,035; et pour Ag(3), -0,161, -0,174, 0,024. Nous avons donc décidé de poursuivre l'affinement en isotropie en donnant pour Ag(2) les coordonnées 0,226, 0,226, 0,035; et pour Ag(3), -0,167, -0,167, 0,024. En cinq itérations d'affinement en isotropie les positions précédentes sont peu modifiées, de même que l'indice $R(0,085)$.

Après 4 itérations d'affinement en anisotropie ($R = 0,063$) nous avons affiné, pendant 6 itérations, le taux d'occupation des atomes d'argent, simultanément avec tous les autres paramètres atomiques de la structure. Les taux d'occupation affinés sont proches de ceux supposés au départ. Pour chaque position, les nombres d'atomes d'argent trouvés sont 11,9(1,4) pour Ag(1), 10,9(1,7) pour Ag(2) et 11,1(2,4) pour Ag(3). Ainsi, compte tenu des déviations standard, il apparaît que les 36 atomes d'argent de la maille sont également répartis sur les trois sites. La position 96(i) est donc statistiquement occupée une fois sur huit et les deux positions 48(h) une fois sur quatre.

L'indice final R vaut 0,063 et l'indice pondéré $[\Sigma w(|F_0| - |F_c|)^2 / \Sigma w|F_0|^2]^{1/2}$ est de 0,080. Les résidus maxima de la série différence consécutive sont de $0,4 e^-$. La pondération utilisée était celle citée par Cruickshank (5) soit: $w = (2|F_0|_{\min} + |F_0| + 2F_0^2 / |F_0|_{\max})^{-1}$. Les facteurs de diffusion atomique et les corrections réelles de diffusion anormale ont été pris dans "International Tables for X-Ray Crystallography" (6). Les coordonnées atomiques relatives avec déviations standard sont groupées dans le Tableau I, les coefficients d'agitation thermique dans le Tableau II. Les facteurs de structure observés et calculés sont déposés à l'ASIS(NAPS).¹

¹ On peut s'en procurer une copie en écrivant à ASIS/NAPS c/o Microfiche Publications P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, N. Y. 10163. NAPS document n° 03654, 1 page.

TABLEAU I
COORDONNÉES ATOMIQUES RELATIVES AVEC DÉVIATIONS STANDARD

	Position de Wyckoff	x	y	z	Nbre. d'atomes occupant la position
Ga	4(b)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	4
Se(1)	4(a)	0	0	0	4
Se(2)	4(c)	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	4
Se(3)	16(e)	0,623(2)	0,623(2)	0,623(2)	16
Ag(1)	96(i)	-0,160(6)	0,073(5)	0,129(5)	12
Ag(2)	48(h)	0,232(11)	0,232(11)	0,029(2)	12
Ag(3)	48(h)	-0,169(5)	-0,169(5)	0,031(5)	12

Description de la structure

Les positions relatives des atomes de gallium et de sélénium sont identiques à celles de la phase β . Il est possible de découper la maille en deux types de cubes de côté $a/2$ ayant chacun quatre sommets occupés par des atomes de sélénium (Fig. 1). Comme dans la phase β , le remplissage de chaque type de cubes est très différent: le premier renferme l'atome de gallium avec son entourage tétraédrique d'atomes de sélénium et le second renferme un atome de sélénium (Se(1)) placé au centre et entouré statistiquement de neuf atomes d'argent.

L'atome de gallium situé sur une position de symétrie $\bar{4}3m$ est donc au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont

occupés par quatre atomes de sélénium (Ga-Se(3) = 2,366(10) Å).

Les atomes d'argent Ag(1) et Ag(2) se trouvent presque au centre d'un triangle de trois atomes de sélénium: les distances de liaison Ag-Se mesurées sont comprises entre 2,43(4) et 2,85(7) Å (Fig. 2). Dans chaque cas on trouve aussi à une distance relativement importante (respectivement 3,41(6) et 3,66(12) Å) un quatrième atome de sélénium. L'atome d'argent Ag(3) est situé à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par 4 atomes de sélénium; les distances de liaison Ag-Se mesurées sont comprises entre 2,68(5) et 2,93(5) Å (Fig. 2).

Etant donné que les atomes d'argent sont statistiquement distribués, la description de l'entourage des atomes de sélénium ne peut

TABLEAU II
COEFFICIENTS D'AGITATION THERMIQUE ANISOTROPE ($\times 10^3$) ET DÉVIATIONS STANDARD

	Position de Wyckoff	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Ga	4(b)	3(1)	3(1)	3(1)	0	0	0
Se(1)	4(a)	17(6)	17(6)	17(6)	0	0	0
Se(2)	4(c)	11(3)	11(3)	11(3)	0	0	0
Se(3)	16(e)	4(1)	4(1)	4(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
Ag(1)	96(i)	13(5)	30(15)	15(7)	-1(5)	0(6)	-4(9)
Ag(2)	48(h)	23(20)	23(20)	6(2)	19(10)	9(9)	9(9)
Ag(3)	48(h)	15(4)	15(4)	13(5)	-2(3)	0(4)	0(4)

Note. L'expression utilisée pour la correction de température est: $\exp(-\beta_{11}h^2 - \beta_{22}k^2 - \beta_{33}l^2 - 2\beta_{12}hk - 2\beta_{13}hl - 2\beta_{23}kl)$.

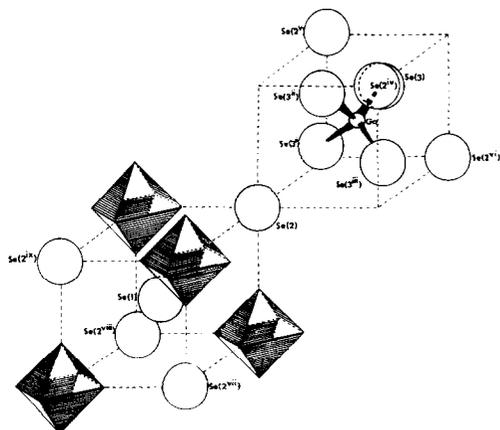


FIG. 1. Représentation schématique de la structure au moyen de deux cubes de côté $a/2$. Les atomes d'argent sont statistiquement répartis sur les sites localisés à proximité des triangles hachurés décrits en détail Fig. 3.

être faite avec précision. Cependant les sites susceptibles d'être occupés par des atomes d'argent peuvent être regroupés autour de plans définis par six sites de type Ag(1) (Fig. 3). Trois sites Ag(2) sont situés à $-0,35 \text{ \AA}$ de ce plan alors que trois sites Ag(3) en sont distants de $+0,47 \text{ \AA}$. En conséquence nous avons délimité l'ensemble de ces 12 sites par un triangle équilatéral sur les Figs. 1 et 3 (triangle de probabilité de présence: TPP). Le code de symétrie est explicité par le Tableau III.

Discussion

Les structures d'autres matériaux de formules voisines tels que $\gamma\text{-}Ag_8GeTe_6$ (7-9) et Ag_7GeS_5I (10) présentent une très grande analogie avec celles de Ag_9GaSe_6 .

Pour le composé Ag_9GaSe_6 (groupe $F\bar{4}3m$) la publication la plus récente (9) donne pour les atomes de germanium et de tellure des positions identiques à celles observées pour les atomes de gallium et sélénium dans Ag_9GaSe_6 . En effet une translation de l'origine de $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$ suivie d'une inversion des axes permet de passer

de nos coordonnées à celles de Geller (9). On s'aperçoit alors que les atomes d'argent (3) de Ag_9GaSe_6 ont les mêmes coordonnées que les atomes d'argent (1) de Ag_8GeTe_6 . Les taux d'occupation, eux, sont très différents; Geller met 17,3 atomes sur cette position, nous n'en mettons que 12.

Le composé Ag_7GeS_5I cristallise également dans le groupe $F\bar{4}3m$. L'ossature formée par les atomes de germanium, soufre et iode est également identique à celle constituée par les atomes de gallium et sélénium dans Ag_9GaSe_6 . Les atomes d'argent sont statistiquement distribués sur 6 positions occupées au plus par 12,3, au moins par 1,0 atomes d'argent. Il est remarquable de noter que les coordonnées de la position la plus occupée (0,2347(25); 0,2345(25); 0,0233(10)) sont très proches de la position Ag(2) (0,232(11); 0,232(11); 0,029(2)) dans $\alpha\text{-}Ag_9GaSe_6$.

Pour Ag_9GaSe_6 , la radiocristallographie montre que le passage d'une phase à l'autre ne s'accompagne pas d'une modification structurale importante: l'ossature formée par les atomes de gallium et de sélénium reste la même. Cette transformation concerne uniquement les atomes d'argent qui dans la phase β occupent chacun un site précis, ce qui n'est pas le cas dans la phase α . Pour comparer la position des atomes

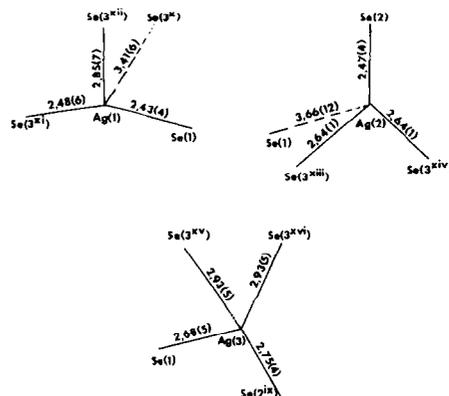


FIG. 2. Entourages des atomes d'argent.

TABLEAU III
CODE DE SYMÉTRIE

i	$1 - x$	y	$1 - z$
ii	$1 - z$	$1 - x$	y
iii	y	$1 - z$	$1 - x$
iv	$\frac{1}{2} + x$	y	$\frac{1}{2} + z$
v	x	$\frac{1}{2} + y$	$\frac{1}{2} + z$
vi	$\frac{1}{2} + x$	$\frac{1}{2} + y$	z
vii	x	$y - \frac{1}{2}$	$z - \frac{1}{2}$
viii	$x - \frac{1}{2}$	y	$z - \frac{1}{2}$
ix	$x - \frac{1}{2}$	$y - \frac{1}{2}$	z
x	$\frac{1}{2} - x$	$1 - y$	$z - \frac{1}{2}$
xi	$x - 1$	$y - \frac{1}{2}$	$z - \frac{1}{2}$
xii	$\frac{1}{2} - x$	$y - \frac{1}{2}$	$1 - z$
xiii	$x - \frac{1}{2}$	$1 - y$	$\frac{1}{2} - z$
xiv	$1 - x$	$y - \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - z$
xv	$x - 1$	$\frac{1}{2} - y$	$\frac{1}{2} - z$
xvi	$\frac{1}{2} - x$	$y - 1$	$\frac{1}{2} - z$
xvii	z	x	y
xviii	z	\bar{x}	\bar{y}
xix	\bar{y}	z	\bar{x}
xx	\bar{z}	y	\bar{x}
xxi	y	\bar{z}	\bar{x}
xxii	\bar{x}	\bar{z}	y
xxiii	\bar{y}	\bar{x}	z
xxiv	\bar{z}	\bar{x}	y
xxv	x	z	y
xxvi	x	\bar{y}	\bar{z}
xxvii	\bar{x}	y	\bar{z}
xxviii	\bar{x}	\bar{y}	z
xxix	\bar{y}	\bar{z}	x
xxx	\bar{z}	\bar{y}	x
xxxi	\bar{y}	x	\bar{z}
xxxii	x	z	y
xxxiii	x	\bar{z}	\bar{y}
xxxiv	\bar{z}	x	\bar{y}
xxxv	\bar{x}	z	\bar{y}
xxxvi	$-\frac{1}{2} - y$	\bar{z}	$\frac{1}{2} + x$

TABLEAU IV
DISTANCES (Å) ENTRE SITES D'ARGENT LES PLUS PROCHES

Ag(1 ^{xix}) . . . Ag(1 ^{xx})	0,88(11)	} à l'intérieur d'un TPP
Ag(1 ^{xx}) . . . Ag(1)	0,50(15)	
Ag(1 ^{xx}) . . . Ag(3 ^{xxi})	1,24(5)	
Ag(3 ^{xxi}) . . . Ag(2 ^{xxii})	0,99(9)	
Ag(3 ^{xxi}) . . . Ag(3)	2,17(12)	} entre deux TPP
Ag(2 ^{xxii}) . . . Ag(3 ^{xxvi})	1,57(11)	

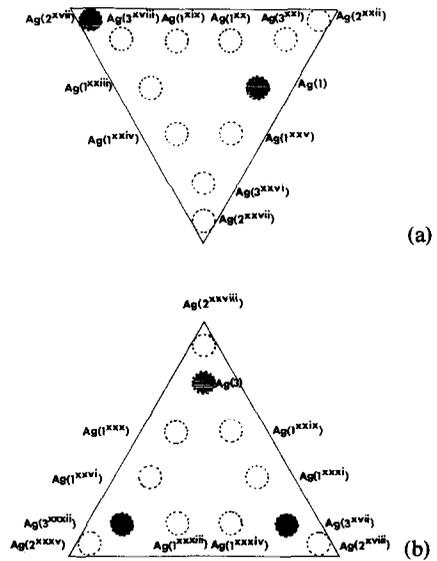


FIG. 3. Comparaison des coordonnées des atomes d'argent dans les deux phases, (en grisé les sites correspondant à la phase α). (a) Projection suivant $|\bar{1}11|$ ou $|1\bar{1}\bar{1}|$ ou $|11\bar{1}|$. (b) Projection suivant $|111|$. Les surfaces triangulaires sont les triangles de probabilité de présence (TPP) correspondant à celles hachurées sur la Fig. 1.

d'argent dans les deux phases, étant donné les différences de symétrie, il est nécessaire d'examiner deux TPP (Fig. 3). Pour chaque TPP on constate que les positions des atomes d'argent dans la phase β font partie des positions possibles dans la phase α . Le calcul des plus petites distances de site en site, à l'intérieur d'un TPP, et entre TPP, montre que ces sites sont très proches les uns des autres (Tableau IV). D'autre part le passage, spontané ou non, entre sites éloignés peut s'envisager car les atomes d'argent restent pendant le trajet hypothétique à une distance suffisamment grande des atomes de sélénium les plus proches, d'où la possibilité d'une bonne conductivité ionique. Cette conductivité n'est pas encore connue,² mais celle de

² De récentes mesures aimablement effectuées par Hellström donnent une conductivité ionique de l'argent de 16 S m^{-1} à 323 K.

Ag_9GaSe_8 mesurée par Hellström (11) s'avère importante: 12 S m^{-1} à 323 K. Au vu des similitudes entre les composés Ag_8GeTe_6 et $\text{Ag}_7\text{GeS}_5\text{I}$ et des résultats cristallographiques obtenus à partir des clichés de poudre pour Ag_9GaSe_8 (12) (groupe $F\bar{4}3m$. $a = 10,798 \text{ \AA}$), et si ces résultats concordants ne sont pas le fait du hasard, il est possible d'expliquer l'importante conductivité de Ag_9GaSe_8 à partir de la structure de Ag_9GaSe_8 .

Les calculs ont été effectués à Orsay (CIRCE) par l'intermédiaire du Terminal de l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon et à l'aide d'une bibliothèque de programmes classiques organisée par H. Loiseleur au Laboratoire de Chimie Analytique II (13).

Remerciements

Nous remercions vivement Monsieur Henri Loiseleur et Monsieur Marc Roubin pour les précieux conseils qu'ils nous ont prodigués au cours de nombreuses discussions.

References

1. J. P. DELOUME ET M. ROUBIN, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **283**, 747 (1976).
2. J. C. MIKKELSEN, *Mater. Res. Bull.* **12**, 497 (1977).
3. M. ROMAND, M. ROUBIN, ET J. P. DELOUME, *J. Solid State Chem.* **25**, 59 (1978).
4. J. P. DELOUME, R. FAURE, H. LOISELEUR, ET M. ROUBIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3189 (1978).
5. D. W. J. CRUICKSHANK, "Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Crystal Analysis," p. 45, Pergamon, Paris (1961).
6. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham (1974).
7. N. RYSANEK, P. LARUELLE, ET A. KATTY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 692 (1976).
8. J. V. UNTERRICHTER ET K. J. RANGE, *Z. Naturforsch. B* **33**, 866 (1978).
9. S. GELLER, *Z. Kristallogr.* **149**, 31 (1979).
10. A. NAGEL ET K. J. RANGE, *Z. Naturforsch. B* **34**, 360 (1979).
11. E. E. HELLSTROM ET J. SCHOONMAN, *J. Solid State Chem.* **35**, 207 (1980).
12. G. BRANDT ET V. KRAMER, *Mater. Res. Bull.* **11**, 1381 (1976).
13. P. QUAGLIERI, H. LOISELEUR, ET G. THOMAS, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 2583 (1972).