

## Etude comparée à diverses températures (173, 293 et 373°K) des structures de type quartz $\alpha$ des phases $M^{III}X^V O_4$ ( $M^{III} = Al, Ga$ et $X^V = P, As$ )

ALINE GOIFFON, JEAN-CLAUDE JUMAS, MAURICE MAURIN,  
ET ETIENNE PHILIPPOT

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Inorganiques—UA 407,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène  
Bataillon—34060 Montpellier Cedex, France*

Received May 15, 1985

The crystal structures of quartz  $\alpha$  type  $M^{III}X^V O_4$  ( $M = Al, Ga; X = P, As$ ) were refined at 173, 293, and 373°K in the  $P3_121$  space group. In this temperature range, the packing shows very high rigidity. Distortions of tetrahedral sites ( $XO_4$  and  $MO_4$ ) have been evaluated and decrease when the temperature increases. The comparison of these packings shows an increasing value of their distortions with the size of the  $M^{III}$  and  $X^V$  elements. © 1986 Academic Press, Inc.

### Introduction

Le quartz  $\alpha$  présente des propriétés piézoélectriques remarquables qui en font un composant ayant des applications industrielles multiples.

Dans cette optique, nous nous intéressons aux phases présentant une structure de même type qui peuvent ainsi intervenir comme matériaux complémentaires ou de substitution du quartz  $\alpha$ . Ainsi les phases  $M^{III}X^V O_4$  ( $M^{III} = B, Al, Ga, Fe, Mn$  et  $X^V = P, As$ ) ont des structures dérivées de celle du quartz  $\alpha$   $SiO_2$  dans laquelle la moitié des atomes de silicium est remplacée par les atomes  $M^{III}$  et l'autre moitié par les atomes  $X^V$  (1). Du point de vue cristallographique, ces substitutions entraînent le doublement du paramètre de maille selon l'axe  $c$ . Au sein de cette famille de com-

posés, le phosphate d'aluminium  $AlPO_4$ , sous sa forme berlinite, a donné lieu à des études approfondies qui ont mis en évidence des propriétés piézoélectriques très intéressantes permettant d'envisager son utilisation dans des dispositifs à ondes de volume ou de surface (2). Il faut également signaler les travaux effectués sur  $AlAsO_4$  (3).

Toutefois, l'utilisation de tels matériaux en vue d'applications ne peut être envisagée que si leur édifice structural est stable sur un large domaine de température. Dans une étude antérieure nous avons présenté les affinements des structures de  $AlAsO_4$ ,  $GaPO_4$  et  $GaAsO_4$  à 173 et 293°K (4). Ces premiers résultats nous ont permis de montrer la stabilité structurale de ces phases entre 173°K et la température ambiante. La structure de  $AlPO_4$  ayant été affinée par ail-

leurs à température ambiante (5) nous avons complété cette étude structurale par les affinements des structures de  $AlPO_4$  à 173°K et celles de  $AlPO_4$ ,  $AlAsO_4$ ,  $GaPO_4$  et  $GaAsO_4$  à 373°K.

Nous présentons ici les résultats obtenus qui nous ont conduit à discuter ces différentes structures en fonction de la température et de la nature des éléments  $M^{III}$  et  $X^V$ . Au cours de notre discussion nous ferons intervenir également les résultats obtenus pour  $FePO_4$  (6).

## Partie expérimentale

### Synthèse

Les différents composés ont été obtenus sous forme cristalline par synthèse hydrothermale dont les conditions ont été précisées par ailleurs (4).

### Mesures d'intensité et affinement des structures

Les études structurales ont été conduites à partir des mesures d'intensité enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène monochromatisée par une lame de graphite ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ).

Dans tous les cas, les monocristaux utilisés se présentent sous forme de petits rhomboédres dont l'axe d'allongement a une dimension voisine de 0,1 mm. Les principales caractéristiques expérimentales relatives à ces phases pour leur mesure d'intensité et l'affinement de leur structure sont rassemblées dans le Tableau I. Les paramètres de maille cristalline sont ceux obtenus par l'affinement de la position de 25 réflexions réparties dans tout l'espace réciproque. L'erreur sur la mesure d'intensité des réflexions a été minimisée par la mesure des paires de Friedel. La stabilité des mesures d'intensité et de l'orientation du cristal dans le temps a été périodiquement

contrôlée à l'aide de réflexions standards distribuées dans tout l'espace réciproque.

Pour les affinements des positions atomiques nous avons utilisé au départ les paramètres déterminés par Le Page et Donnay pour le quartz  $\alpha$  dans le groupe d'espace  $P3_121$  (7). Comme ces auteurs, nous avons choisi l'origine du système de coordonnées à l'intersection de l'axe 3<sub>1</sub> et de l'axe 2 situé selon la direction de  $x$  qui se trouve donc décalée de 1/3 selon l'axe  $c$  par rapport à l'origine définie dans "International Tables for X-ray Crystallography" (8).

Les cristaux utilisés au cours de cette étude ne sont pas sensiblement affectés par l'existence de mâcles du Brésil ou du Dauphiné souvent présentes dans ce type de structure.

Dans le cas de  $GaAsO_4$ , l'existence d'une seule réflexion d'indice  $l = 2n + 1$  ayant eu une intensité mesurée (avec un  $\sigma(I)/I < 0,30$ ) a rendu difficile l'affinement de cette structure. En effet, cette pseudo-extinction supplémentaire peut être expliquée soit par les pouvoirs diffusants très voisins des deux atomes les plus lourds de la structure,  $Ga^{III}$  ( $Z = 28$ ) et  $As^V$  ( $Z = 28$ ), décalés approximativement d'une demi-maille selon l'axe  $c$ , soit par une distribution statistique de ces atomes lourds dans un même site. Les essais d'affinement dans cette deuxième hypothèse ne convergent pas et confirment donc pour  $GaAsO_4$  l'existence d'une structure ordonnée identique à celle de  $AlPO_4$ ,  $AlAsO_4$  et  $GaPO_4$ . L'affinement effectué, en utilisant l'ensemble des réflexions mesurées, y compris celles ayant une intensité nulle, a alors permis d'obtenir une bonne précision pour les positions atomiques avec une valeur finale de  $R$  égale à 0,080 (à 293°K). La valeur de  $R$  du Tableau I (0,018) a été calculée à partir des positions ainsi affinées sans tenir compte des réflexions d'intensité nulle.

Le Tableau II rassemble les paramètres atomiques des phases étudiées aux dif-

TABLEAU I  
 DONNÉES EXPÉRIMENTALES RELATIVES AUX PHASES  $M^{III}X^V O_4$  ( $M^{III} = Al, Ga; X^V = P, As$ )

Données cristallographiques	AlPO <sub>4</sub>			AlAsO <sub>4</sub>			GaPO <sub>4</sub>			GaAsO <sub>4</sub>		
	173°K	293°K	373°K	173°K	293°K	373°K	173°K	293°K	373°K	173°K	293°K	373°K
Systeme cristallin	Rhomboédrique											
Groupe d'espace	P <sub>3</sub> 121											
Paramètre de mailles (Å)	4,927(1)	4,937(2)	4,950(1)	5,022(1)	5,027(1)	5,028(1)	4,874(2)	4,899(1)	4,897(1)	4,986(3)	4,993(1)	4,994(1)
c	10,918(2)	10,926(3)	10,948(3)	11,215(4)	11,213(3)	11,207(2)	11,033(4)	11,034(2)	11,021(2)	11,375(7)	11,366(2)	11,361(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	229,6	230,6	231,7	244,9	245,3	245,0	226,9	229,3	228,9	244,9	245,4	245,4
Z	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Enregistrement des données et affinement	Diffractomètre automatique à 4 cercles NONIUS CAD 4											
Appareillage utilisé	ω-4/3θ											
Balayage	ω-θ											
Largeur de balayage (°)	1,20											
Vitesse de balayage	Variable avec l'intensité											
Domaine angulaire	2-40	2-40	2-40	2-40	2-30	2-40	2-40	3-30	2-40	2-40	2-40	2-40
Nombre de réflexions mesurées	619	622	622	658	330	657	619	306	618	656	657	659
Nombre de réflexions non nulles utilisées	297	334	334	516	272	425	365	256	416	289	272	313
$R = \sum  K F_o -  F_c  / \sum K F_o$ $(\sigma(I)/I) < 0,30$	0,022	0,022 <sup>a</sup>	0,022	0,012	0,011	0,023	0,022	0,019	0,022	0,018	0,018	0,024

<sup>a</sup> Référence (5).

TABLEAU II  
COORDONNÉES ATOMIQUES FINALES POUR LES PHASES  $M^{III}X^V O_4$

	AlPO <sub>4</sub>			AlAsO <sub>4</sub>			GaPO <sub>4</sub>			GaAsO <sub>4</sub>		
	173°K	293°K <sup>a</sup>	373°K	173°K <sup>b</sup>	293°K <sup>b</sup>	373°K	173°K <sup>b</sup>	293°K <sup>b</sup>	373°K	173°K <sup>b</sup>	293°K <sup>b</sup>	373°K
$M^{III}$	x	0,4651(3)	0,466643(5)	0,4679(2)	0,4585(2)	0,4587(1)	0,4560(1)	0,4565(1)	0,4570(1)	0,4498(2)	0,4504(2)	0,4509(3)
$X^V$	x	0,4655(3)	0,46685(4)	0,4685(2)	0,45625(4)	0,4574(1)	0,4538(3)	0,4565(3)	0,4569(2)	0,4496(2)	0,4499(2)	0,4502(3)
O(1)	x	0,4189(8)	0,4163(1)	0,4263(6)	0,4079(3)	0,4097(8)	0,4067(7)	0,4069(7)	0,4091(7)	0,399(2)	0,400(2)	0,397(2)
	y	0,2933(6)	0,2922(1)	0,2887(5)	0,2980(2)	0,2957(7)	0,3186(7)	0,3169(7)	0,3163(6)	0,309(1)	0,309(1)	0,309(1)
	z	0,0637(2)	0,06437(4)	0,0654(1)	0,05281(8)	0,0534(2)	0,0588(2)	0,0595(2)	0,0598(2)	0,0473(4)	0,0475(4)	0,0491(4)
O(2)	x	0,4146(7)	0,4156(1)	0,4164(6)	0,4043(3)	0,4048(8)	0,4087(8)	0,4087(8)	0,4086(7)	0,398(2)	0,399(2)	0,400(2)
	y	0,2592(6)	0,2576(1)	0,2548(5)	0,2860(2)	0,2855(6)	0,2738(6)	0,2714(7)	0,2704(6)	0,303(1)	0,304(1)	0,298(1)
	z	0,5491(2)	0,55032(4)	0,5512(2)	0,54695(8)	0,5479(1)	0,5386(2)	0,5390(2)	0,5392(2)	0,5416(4)	0,5422(4)	0,5399(4)

Note. Les atomes  $M^{III}$  (Al, Ga),  $X^V$  (P, As) et O occupent respectivement les positions  $3a(x,0,0)$ ,  $3b(x,0,0)$  et  $6c(x,y,z)$  du groupe d'espace  $P3_121$ . Les écarts types sont donnés entre parenthèses. Les listes des facteurs d'agitation thermique être obtenues sur simple demande.

<sup>a</sup> D'après (5).  
<sup>b</sup> D'après (4).

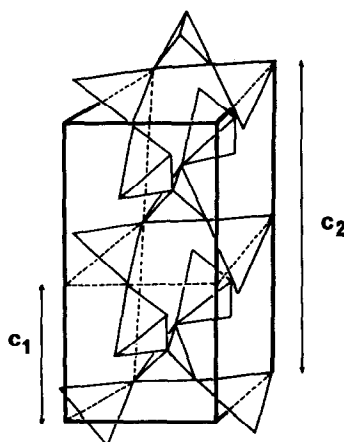


FIG. 1. Schéma des structures de type quartz  $\alpha$  faisant apparaître les hélices de tétraèdres  $AO_4$  ( $A = M$  ou  $X$ ) et le doublement du paramètre  $c$  quand on passe d'un composé  $M^{IV}O_2$  ( $M = Si$  ou  $Ge$ ) à un composé  $M^{III}X^V O_4$ .

férentes températures.<sup>1</sup> Les tables de facteurs de diffusion utilisées dans ce travail sont celles données dans "International Tables for X-Ray Crystallography" (9).

### Description et discussion des structures

Les structures des phases  $M^{III}X^V O_4$  dérivent de celle du quartz  $\alpha$   $SiO_2$  (7) dans laquelle les atomes de silicium sont alternativement remplacés par les atomes  $M^{III}$  et  $X^V$ . Cette double substitution, tout en conservant le même groupe d'espace  $P3_121$ , entraîne un doublement du paramètre de maille selon l'axe  $c$ . L'arrangement structural résultant forme ainsi des hélices constituées par la succession alternée de tétraèdres  $MO_4$  qui mettent en commun un sommet (Fig. 1). Ces hélices se développent parallèlement à l'axe  $c$  avec les atomes  $M^{III}$  et  $X^V$  approximativement décalés d'une demi-maille. Leur motif de répétition qui ne comprenait que 3 tétraèdres  $SiO_4$  ou  $GeO_4$  dans les cas de  $SiO_2 \alpha$  ou  $GeO_2$  (7, 10)

<sup>1</sup> Les facteurs de température anisotropes correspondants peuvent être obtenus sur simple demande.

est alors constitué par 6 tétraèdres alternativement  $M^{III}O_4$  et  $X^VO_4$  et peut être représenté par la formule  $M_3X_3O_{12}$ .

Le Tableau III rassemble les angles et longueurs des liaisons les plus caractéristiques de ces différentes phases. Il est particulièrement intéressant de discuter ces structures en étudiant successivement l'influence de la nature des éléments  $M^{III}$  et  $X^V$  et celle de la température.

### I. Influence de la nature de $M^{III}$ et $X^V$

L'influence des éléments  $M^{III}$  et  $X^V$  peut être évaluée en tenant compte de leur taille mesurée par leur rayon ionique. Les valeurs que nous avons utilisées pour la suite de notre discussion sont rassemblées dans le Tableau IV.

La variation des paramètres structuraux en fonction de la nature des éléments  $M$  et

TABLEAU III  
LONGUEUR (Å) ET ANGLE (°) DES LIAISONS CARACTÉRISTIQUES DES STRUCTURES  $M^{III}X^VO_4$ .  
LES ÉCARTS TYPES SONT DONNÉS ENTRE PARENTHÈSES

	AlPO <sub>4</sub>			AlAsO <sub>4</sub>		
	173°K	293°K <sup>a</sup>	373°K	173°K <sup>b</sup>	293°K <sup>b</sup>	373°K
Longueur des liaisons M-O dans les tétraèdres MO <sub>4</sub>						
2× M-O(1)	1,730(3)	1,732(1)	1,726(2)	1,742(1)	1,741(2)	1,731(3)
2× M-O(2)	1,743(2)	1,740(1)	1,737(2)	1,746(1)	1,743(2)	1,745(3)
Distances O-O						
O(1)-O(1)	2,864(5)	2,871(1)	2,857(4)	2,850(2)	2,846(3)	2,840(6)
2× O(1)-O(2)	2,792(4)	2,795(1)	2,790(3)	2,795(2)	2,794(2)	2,787(4)
2× O(1)-O(2)	2,837(4)	2,832(1)	2,824(3)	2,885(2)	2,879(2)	2,870(5)
O(2)-O(2)	2,889(4)	2,884(1)	2,881(4)	2,875(2)	2,873(3)	2,871(5)
Longueur des liaisons X-O dans les tétraèdres XO <sub>4</sub>						
2× X-O(1)	1,524(2)	1,522(1)	1,520(2)	1,666(1)	1,665(2)	1,664(3)
2× X-O(2)	1,517(3)	1,520(1)	1,514(2)	1,668(1)	1,666(2)	1,662(3)
Distances O-O						
O(1)-O(1)	2,476(4)	2,478(1)	2,471(3)	2,724(3)	2,723(3)	2,727(6)
2× O(1)-O(2)	2,480(1)	2,478(1)	2,474(3)	2,697(2)	2,695(2)	2,696(4)
2× O(1)-O(2)	2,503(4)	2,503(1)	2,495(3)	2,758(2)	2,753(2)	2,743(5)
O(2)-O(2)	2,459(5)	2,465(1)	2,453(4)	2,702(2)	2,699(3)	2,689(6)
Distances M-X						
2×	3,076(1)	3,084(1)	3,083(1)	3,150(1)	3,150(1)	3,151(1)
2×	3,078(1)	3,086(1)	3,085(1)	3,155(1)	3,156(1)	3,156(1)
Angles O-M-O, O-X-O et M-O-X						
O(1)-M-O(1)	111,7(2)	111,91(3)	111,7(2)	109,75(9)	109,65(10)	110,2(3)
2× O(1)-M-O(2)	107,0(1)	107,23(2)	107,3(1)	106,51(5)	106,65(7)	106,6(1)
2× O(1)-M-O(2)	109,6(1)	109,29(2)	109,3(1)	111,63(5)	111,47(7)	111,3(1)
O(2)-M-O(2)	112,0(2)	111,95(3)	112,0(2)	110,88(8)	111,01(10)	110,7(2)
O(1)-X-O(1)	108,6(2)	108,98(4)	108,8(2)	109,63(9)	109,65(10)	110,0(2)
2× O(1)-X-O(2)	109,2(1)	109,06(2)	109,3(1)	107,97(5)	108,00(7)	108,3(1)
2× O(1)-X-O(2)	110,7(2)	110,69(2)	110,6(1)	111,58(5)	111,49(8)	111,1(2)
O(2)-X-O(2)	108,2(2)	108,34(3)	108,8(2)	108,12(8)	108,19(10)	108,0(2)
M-O(1)-X	141,9(2)	142,63(3)	143,5(2)	135,52(7)	135,84(10)	136,7(2)
M-O(2)-X	141,4(2)	142,27(3)	143,2(2)	134,60(7)	135,07(10)	135,3(2)

TABLEAU III—Suite

	GaPO <sub>4</sub>			GaAsO <sub>4</sub>		
	173°K <sup>b</sup>	293°K <sup>b</sup>	373°K	173°K	293°K	373°K
Longueur des liaisons M–O dans les tétraèdres MO <sub>4</sub>						
2× M–O(1)	1,806(3)	1,810(3)	1,803(3)	1,766(6)	1,766(6)	1,785(6)
2× M–O(2)	1,816(2)	1,821(3)	1,819(2)	1,783(5)	1,776(5)	1,807(6)
Distances O–O						
O(1)–O(1)	2,986(6)	2,992(6)	2,988(5)	2,881(12)	2,878(12)	2,899(13)
2× O(1)–O(2)	2,875(4)	2,887(4)	2,880(4)	2,810(8)	2,806(8)	2,847(9)
2× O(1)–O(2)	2,979(4)	2,985(4)	2,975(4)	2,963(8)	2,954(8)	2,993(9)
O(2)–O(2)	3,063(3)	2,048(5)	3,044(4)	2,959(10)	2,947(9)	3,013(10)
Longueur des liaisons X–O dans les tétraèdres XO <sub>4</sub>						
2× X–O(1)	1,524(3)	1,523(3)	1,524(3)	1,718(5)	1,717(5)	1,700(6)
2× X–O(2)	1,529(3)	1,527(3)	1,520(3)	1,724(6)	1,725(6)	1,689(7)
Distances O–O						
O(1)–O(1)	2,494(5)	2,484(5)	2,484(5)	2,821(10)	2,821(9)	2,776(10)
2× O(1)–O(2)	2,469(4)	2,473(4)	2,471(4)	2,764(8)	2,764(8)	2,732(9)
2× O(1)–O(2)	2,530(4)	2,528(4)	2,517(4)	1,859(8)	2,859(8)	2,816(9)
O(2)–O(2)	2,463(5)	2,458(6)	2,451(5)	2,786(10)	2,795(10)	2,733(13)
Distances M–X						
2×	3,075(1)	3,085(1)	3,083(1)	3,161(1)	3,163(1)	3,161(1)
2×	3,076(1)	3,085(1)	3,083(1)	3,162(1)	3,164(1)	3,164(1)
Angles O–M–O, O–X–O et M–O–X						
O(1)–M–O(1)	111,5(2)	111,5(2)	112,0(2)	109,2(4)	109,1(4)	108,6(5)
2× O(1)–M–O(2)	105,1(1)	105,3(1)	105,3(1)	104,6(2)	104,8(2)	104,9(3)
2× O(1)–M–O(2)	110,6(1)	110,6(1)	110,4(1)	113,2(3)	113,0(3)	112,8(3)
O(2)–M–O(2)	114,0(2)	113,7(2)	113,6(2)	112,1(4)	112,2(4)	112,9(4)
O(1)–X–O(1)	109,3(2)	108,8(2)	109,2(2)	110,6(4)	110,5(5)	109,4(4)
2× O(1)–X–O(2)	107,9(1)	108,3(1)	108,5(1)	106,9(3)	106,8(3)	107,4(3)
2× O(1)–X–O(2)	111,9(1)	111,9(2)	111,6(1)	112,3(3)	112,3(3)	112,3(3)
O(2)–X–O(2)	107,8(3)	107,6(3)	107,5(2)	107,8(4)	108,2(4)	107,9(5)
M–O(1)–X	134,3(2)	134,9(2)	135,6(2)	130,4(4)	130,6(4)	130,4(4)
M–O(2)–X	133,9(2)	134,4(2)	134,6(2)	128,7(3)	129,2(4)	129,4(4)

<sup>a</sup> D'après (5).<sup>b</sup> D'après (4).

$X$  étant identique quelque soit la température, les résultats que nous présentons ici sont ceux relatifs à la température ambiante.

1. Paramètres et volumes de mailles. La Fig. 2 représente les variations des paramètres et volumes de mailles en fonction de la somme des rayons ioniques  $\Sigma r_i = r_M + r_X$  pour les phases  $M^{III}XVO_4$ . Nous avons

également reporté sur ce diagramme les valeurs qui concernent  $SiO_2\alpha$  et  $GeO_2$  (7, 10).

Le paramètre  $c$  augmente linéairement avec  $\Sigma r_i$  ce qui peut être expliqué aisément par l'allongement du motif de répétition  $M_3X_3O_{12}$ . Pour le paramètre  $a$ , l'évolution est différente et on observe deux séries de valeurs caractérisant les phases formées avec des éléments  $X$  de la même période

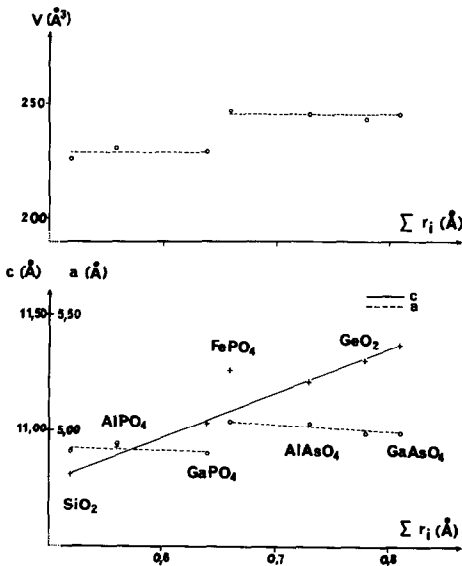


FIG. 2. Variation des volumes et paramètres de mailles des composés  $M^{\text{III}}X^{\text{V}}\text{O}_4$  en fonction de la somme des rayons ioniques  $\Sigma r_i = r_M + r_X$ .

( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{GaPO}_4$  et  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{AlAsO}_4$ ,  $\text{GaAsO}_4$ ). Dans chacun des cas, on observe une légère diminution lorsque l'on substitue l'aluminium par le gallium. Les volumes résultants peuvent alors être classés en deux séries ayant respectivement des valeurs voisines de  $230 \text{\AA}^3$  ( $X = \text{Si}$  ou  $\text{P}$ ) et  $245 \text{\AA}^3$  ( $X = \text{Ge}$  ou  $\text{As}$ ). La transition entre ces deux valeurs se fait de façon brutale pour une valeur de  $\Sigma r_i$  voisine de  $0,65 \text{\AA}$ .  $\text{FePO}_4$  qui se différencie de cette famille par la présence d'un élément de transition a un comportement différent et présente un volume de maille voisin de celui des arsénates.

Ces considérations permettent de penser que si la nature des liaisons  $X\text{-O}$  joue un rôle prépondérant dans l'existence de ces structures de type quartz  $\alpha$ , l'effet concurrentiel dû à l'existence de liaisons  $M\text{-O}$  doit être pris en considération.

2. Longueurs des liaisons  $M\text{-O}$  et  $X\text{-O}$ . Distances  $\text{O-O}$ . Les longueurs des liaisons  $M\text{-O}$  et  $X\text{-O}$  (Tableau III) sont voisines des sommes des rayons ioniques des élé-

ments  $M^{\text{III}}$  et  $X^{\text{V}}$  en coordination IV et  $\text{O}^{\text{II}}$  en coordination II (Tableau IV). Les écarts les plus importants sont relevés pour  $\text{GaAsO}_4$  qui présente une contraction des liaisons  $\text{Ga-O}$  contrebalancée par une dilatation des liaisons  $\text{As-O}$ . La Fig. 3 représente l'écart entre ces longueurs de liaison et la somme des rayons ioniques mesurée par l'expression

$$E = |d_{X\text{-O}} - (r_X + r_{\text{O}})| + |d_{M\text{-O}} - (r_M + r_{\text{O}})|$$

en fonction de la somme des rayons ioniques  $\Sigma r_i = r_M + r_X$ . On constate que cet écart varie de façon parabolique avec  $\Sigma r_i$ . Un examen plus détaillé des valeurs rassemblées dans le Tableau III montre que le caractère ionique des liaisons  $M\text{-O}$  diminue lorsque l'aluminium est substitué par le gallium. Parallèlement le caractère ionique des liaisons  $X\text{-O}$  augmente lorsque l'on passe du phosphore à l'arsenic. La valeur relative à  $\text{FePO}_4$  qui s'écarte nettement de

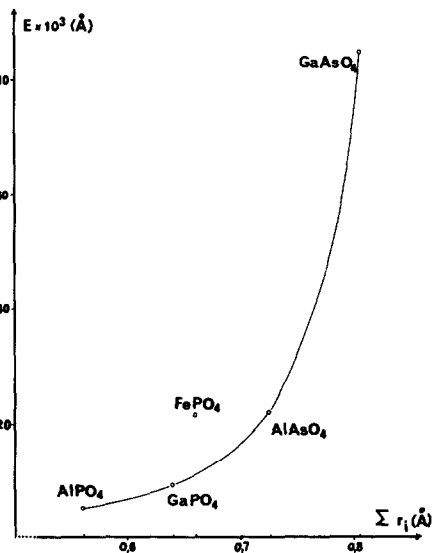


FIG. 3. Variation de l'écart entre les longueurs de liaisons  $M\text{-O}$  et  $X\text{-O}$  et la somme des rayons ioniques en fonction de  $\Sigma r_i = r_M + r_X$ .  $E = |d_{X\text{-O}} - (r_X + r_{\text{O}})| + |d_{M\text{-O}} - (r_M + r_{\text{O}})|$ .

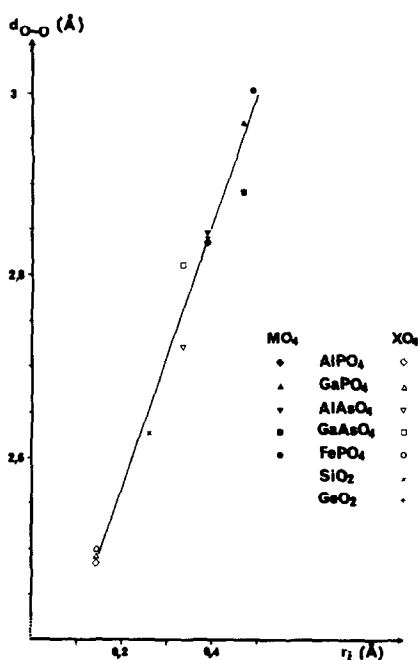


FIG. 4. Variation des distances moyennes O-O des tétraèdres  $AO_4$  ( $A = M, X$ ) en fonction de  $r_i$ .

cette courbe met en évidence le comportement particulier de cette phase.

On peut néanmoins conclure que plus les atomes  $M$  et  $X$  sont volumineux plus les longueurs des liaisons  $M-O$  et  $X-O$  s'écartent des valeurs attendues.

Les distances O-O des tétraèdres  $AO_4$  ( $A$

$= M, X, Si$  ou  $Ge$ ) varient linéairement avec le rayon ionique de l'élément (Fig. 4). On peut noter que pour les tétraèdres  $PO_4$  et  $AlO_4$ , ces distances sont pratiquement constantes quel que soit le composé considéré. Dans le cas des tétraèdres  $AsO_4$  ou  $GaO_4$ , ces distances varient en raison de l'anomalie mentionnée pour  $GaAsO_4$ .

3. Angles. Les déformations angulaires des tétraèdres  $AO_4$  sont d'autant plus importantes que l'atome  $A$  est plus volumineux, les valeurs extrêmes ( $104$  et  $106^\circ$ ) restent néanmoins proches de la valeur idéale.

Les angles  $M-O(1)-X$  et  $M-O(2)-X$  sont très voisins pour un même composé mais diminuent de façon régulière de  $144^\circ$  ( $SiO_2$ ) à  $130^\circ$  ( $GeO_2, GaAsO_4$ ) quand  $\Sigma r_i$  augmente (Fig. 5).

Dans la structure quartz  $\alpha$  parfaite ne présentant aucune distorsion, on peut calculer la valeur de l'angle de pont à partir de considérations géométriques. On trouve ainsi une valeur de  $155,53^\circ$  correspondant à un  $\Sigma r_i$  voisin de  $0,30 \text{ \AA}$ . On s'éloigne d'autant plus de cette valeur idéale que les éléments  $M$  et  $X$  sont volumineux et que la structure est plus distordue.

D'autre part, lorsque le rayon de l'élément  $M$  augmente, la tendance à adopter une coordination octaédrique comme dans le type rutile, s'accroît, ce qui est le cas pour  $GeO_2$  qui existe sous les 2 types quartz

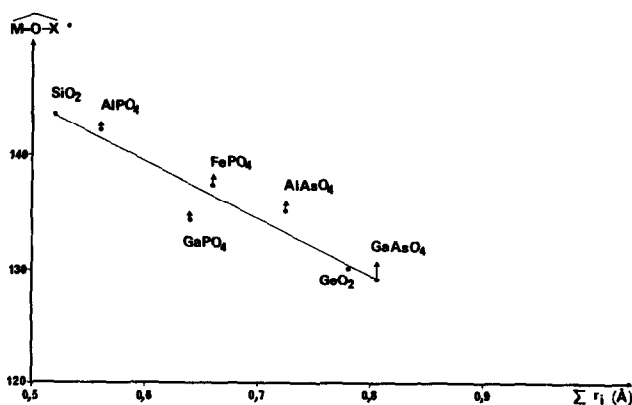


FIG. 5. Variation des angles de pont  $M-O-X$  en fonction de  $\Sigma r_i = r_M + r_X$ .



et rutile. Dans ce cas, l'angle de pont de la structure idéale est de  $120^\circ$ . On peut donc penser que la diminution de cet angle s'explique de ce fait et qu'il existe une limite de  $\Sigma r_i$  au delà de laquelle la structure de type quartz ne peut être stable. Cette valeur limite semble se situer aux alentours de  $0,80 \text{ \AA}$ . En effet,  $\text{GeO}_2$  ( $\Sigma r_i = 0,78 \text{ \AA}$ ) existe sous les 2 formes alors que  $\text{MnO}_2$  n'a été identifié que sous forme rutile ( $\Sigma r_i = 0,78 \text{ \AA}$ ) de même que  $\text{CrO}_2$  ( $\Sigma r_i = 0,82 \text{ \AA}$ ) ou  $\text{TiO}_2$  ( $\Sigma r_i = 0,84 \text{ \AA}$ ). Ces constatations permettent de penser que  $\text{FeAsO}_4$  ( $\Sigma r_i = 0,825 \text{ \AA}$ ), se situant au-delà de cette valeur limite proposée, ne peut être stable sous une forme quartz  $\alpha$ .

## II. Influence de la température

Si l'on étudie l'influence de la température sur les édifices cristallins considérés, on peut constater (Tableau III) que celle-ci n'entraîne que de faibles variations sur les positions atomiques. On note une amélioration de la précision des mesures et une légère diminution de l'agitation thermique des atomes quand la température décroît. Cependant, pour  $\text{GaAsO}_4$  on observe à  $373^\circ\text{K}$  une variation des positions atomiques plus marquée que pour les autres composés.

Bien que les positions atomiques soient peu sujettes à la température, leurs légères variations se répercutent sur les longueurs et angles de liaisons.

1. *Longueurs de liaisons et distances.* Le report des longueurs moyennes de liaisons  $M-O$  et  $X-O$  pour chaque phase en fonction des 3 températures conduit à la Fig. 6.

Il apparaît que les longueurs des liaisons de même nature sont très voisines quelque soit le composé et qu'elles diminuent très légèrement quand la température passe de  $173$  à  $373^\circ\text{K}$ . Seul  $\text{GaAsO}_4$  a un comportement différent. La contraction des liaisons  $\text{As}-\text{O}$  à  $373^\circ\text{K}$  s'accompagne d'un allongement notable des distances  $\text{Ga}-\text{O}$  contri-

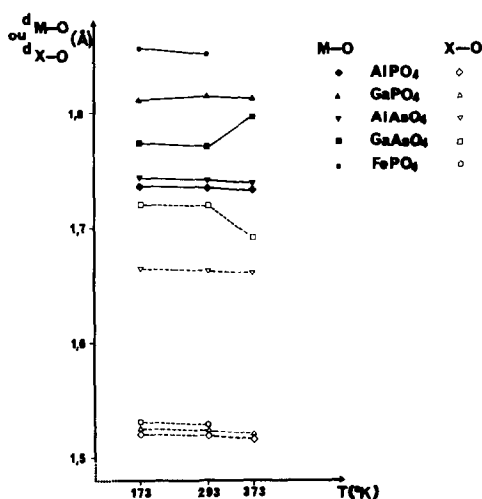


FIG. 6. Variation des longueurs de liaisons  $M-O$  et  $X-O$  en fonction de la température.

buant ainsi à réduire les écarts de ces liaisons notées précédemment.

Les distances  $O-O$  des tétraèdres  $\text{AO}_4$  ( $A = M$  ou  $X$ ) présentent exactement le même type de comportement: variation extrêmement faible sauf pour  $\text{GaAsO}_4$  pour lequel l'élévation de température tend à atténuer les écarts comme le résumant les valeurs suivantes:

	Distances $O-O$ en $\text{Å}$		
	173°K	293°K	373°K
$\text{GaO}_4$ ( $\text{GaAsO}_4$ )	2,90	2,89	2,93
( $\text{GaPO}_4$ )	2,96	2,96	2,96
$\text{AsO}_4$ ( $\text{GaAsO}_4$ )	2,81	2,81	2,77
( $\text{AlAsO}_4$ )	2,72	2,72	2,72

On peut donc conclure que la température a une très faible incidence sur les longueurs de liaisons sauf pour  $\text{GaAsO}_4$ . Dans ce cas, une élévation de température diminue les distorsions rencontrées à basse température.

2. *Angles.* La température n'a pratiquement pas d'influence sur la valeur des angles des tétraèdres  $\text{AO}_4$ . Par contre, les angles de pont  $M-O(1)-X$  et  $M-O(2)-X$

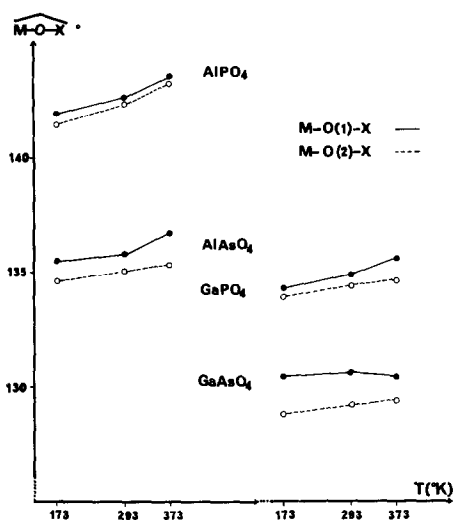


FIG. 7. Variation des angles de pont  $M-O-X$  avec la température.

augmentent régulièrement avec la température (Fig. 7).

### III. Evaluation de la distorsion des structures

Comme nous l'avons déjà indiqué (4), la déformation des tétraèdres  $AO_4$  ( $A = M$  ou  $X$ ) peut être évaluée par l'expression  $\Delta x = d_1 \cos(\alpha_1/2) - d_2 \cos(\alpha_2/2)$  dans laquelle  $d_1$  et  $d_2$  représentent respectivement les dis-

tances  $A-O(1)$  et  $A-O(2)$  et  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  les angles  $O(1)-A-O(1)$  et  $O(2)-A-O(2)$ . Les valeurs ainsi calculées pour chaque composé aux 3 températures étudiées sont rassemblées dans le Tableau V. Dans ce même tableau figurent les valeurs des rapports des paramètres  $c$  et  $a$ . En effet, on a montré (12) que le rapport  $c/a$  pouvait être un indicateur des distorsions des structures de type quartz  $\alpha$ .

1. *Influence de la taille des éléments  $M$  et  $X$ .* On constate que, si l'on considère les mêmes familles de composés que précédemment ( $SiO_2$ ,  $AlPO_4$ ,  $GaPO_4$  et  $AlAsO_4$ ,  $GeO_2$ ,  $GaAsO_4$ ) les valeurs de  $\Delta x$  et de  $c/a$  augmentent avec  $\Sigma r_i$ . Ceci indique donc que dans une même famille les structures sont d'autant plus distordues que les atomes  $M$  et  $X$  sont plus volumineux.

2. *Influence de la température.* Le rapport  $c/a$  diminue régulièrement avec la température (Fig. 8), tendant ainsi à se rapprocher de la valeur calculée pour la structure idéale non distordue  $c/a = 2X/1,0981 = 2,182$  (12). Cette variation indique donc que la déformation diminue quand la température augmente.

Si l'on considère la variation des angles  $M-O-X$  en fonction de la distorsion totale

TABLEAU IV  
RAYONS IONIQUES UTILISÉS D'APRÈS SHANNON (11)

Elements	Rayon ionique (Å)	Composés	Somme des rayons ioniques		
			$r_X + r_M$	$r_X + r_O$	$r_M + r_O$
$Si^{IV}$	0,26 <sup>a</sup>	$SiO_2$	0,52	1,61	
$Al^{III}$	0,39 <sup>a</sup>	$AlPO_4$	0,56	1,52	1,74
$Ge^{IV}$	0,39 <sup>a</sup>	$GaPO_4$	0,64	1,52	1,82
$Ga^{III}$	0,47 <sup>a</sup>	$FePO_4$	0,66	1,52	1,84
$Fe^{III}$	0,49 <sup>a</sup>	$AlAsO_4$	0,725	1,685	1,74
$P^V$	0,17 <sup>a</sup>	$GeO_2$	0,78	1,74	
$As^V$	0,335 <sup>a</sup>	$GaAsO_4$	0,805	1,685	1,82
$O^{-II}$	1,35 <sup>b</sup>				

<sup>a</sup> Coordination 4.

<sup>b</sup> Coordination 2.

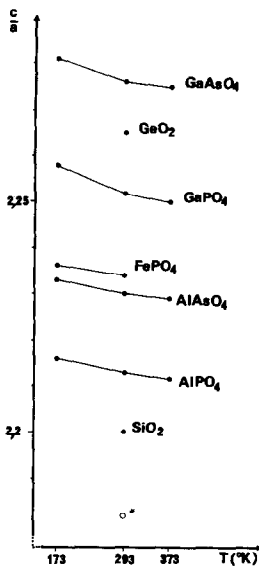


FIG. 8. Variation du rapport des paramètres de maille  $c$  et  $a$  en fonction de la température. (\*) Valeur calculée pour la structure quartz  $\alpha$  idéale non distordue.

$\Sigma x$  (Fig. 9), on observe une diminution régulière de  $\Sigma \Delta x$  quand l'angle  $M-O-X$  augmente. Etant donné que ces angles augmentent avec la température (Fig. 7), on peut en déduire que les structures sont moins distordues à haute température. Cette conclusion est confirmée par l'examen des valeurs de  $\Sigma \Delta x$ . Entre 173 et 293°K, les distorsions restent pratiquement inchangées alors qu'elles diminuent nettement entre 293 et 373°K.

L'évolution de  $c/a$  avec  $M-O-X$  est du même type (Tableau V) et conduit aux mêmes conclusions.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, on peut dire que les valeurs de  $c/a$  ou de  $\Sigma \Delta x$  permettent d'évaluer les déformations des tétraèdres  $AO_4$  dans une structure de type quartz et que celles-ci se réduisent à haute température.

### Conclusion

La détermination structurale complète des composés  $M^{III}X^VO_4$  ( $M = Al, Ga; X = P, As$ ) de type quartz  $\alpha$  à 173, 293, et 373°K nous a permis d'étudier d'une part l'influence de la taille des éléments  $M^{III}$  et  $X^V$  mis en jeu, d'autre part l'influence de la température sur les édifices structuraux.

On peut dire que d'une façon générale l'écart des données structurales (longueurs de liaison, angles de pont et distorsions des tétraèdres) par rapport à la régularité augmente avec la taille des éléments  $M$  et  $X$ .  $FePO_4$  dans lequel l'élément  $M^{III}$  est un élément de transition a un comportement un peu différent. Cette constatation nous a amené à nous pencher de façon plus spécifique sur les composés ferriques avec l'appui de techniques appropriées (6).

Entre 173 et 393°K l'influence de la température reste très faible. On note une légère diminution des longueurs de liaisons

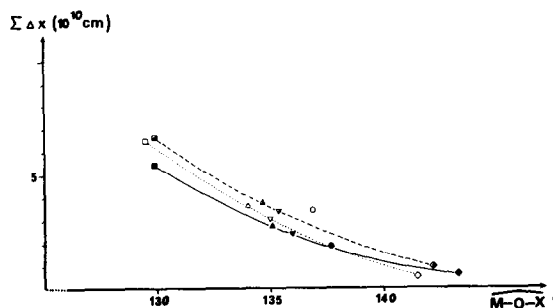


FIG. 9. Variation de la somme des distorsions des tétraèdres  $MO_4$  et  $XO_4$  en fonction des angles de pont  $M-O-X$ .  $\Sigma \Delta x = \Delta x_{MO_4} + \Delta x_{XO_4}$  avec  $\Delta x = d_1 \cos(\alpha_1/2) - d_2 \cos(\alpha_2/2)$ .

TABLEAU V

DISTORSIONS DES TÉTRAÈDRES  $MO_4$  ET  $XO_4$ , RAPPORT DES PARAMÈTRES  $c$  ET  $a$ , ANGLES DE PONT  $M-O(2)-X$  ET  $M-O(1)-X$  DES COMPOSÉS  $M^{III}XVO_4$  AUX TROIS TEMPÉRATURES ÉTUDIÉES

Composé	SiO <sub>2</sub> <sup>a</sup>	AlPO <sub>4</sub> <sup>b</sup>	GaPO <sub>4</sub>	FePO <sub>4</sub> <sup>c</sup>	AlAsO <sub>4</sub>	GeO <sub>2</sub> <sup>d</sup>	GaAsO <sub>4</sub>
$\Sigma r_i$ (Å)	0,52	0,56	0,64	0,66	0,725	0,78	0,805
$\Delta x_{MO_4}$ ( $10^{-10}$ cm)	173°K	0,41	2,74	2,41	1,18		2,73
	293°K	0,34	0,40	2,29	1,16	3,10	3,37
	373°K		0,24	1,22		0,18	4,30
$\Delta x_{XO_4}$ ( $10^{-10}$ cm)	173°K		0,02	1,91	1,04	1,90	3,77
	293°K	0,34	0,57	1,53	0,75	1,83	3,28
	373°K		0,35	1,60		2,25	1,16
$\Sigma \Delta x = \Delta x_{MO_4} + \Delta x_{XO_4}$ ( $10^{-10}$ cm)	173°K		0,43	4,65	3,45	3,08	6,50
	293°K	0,68	0,97	3,82	1,91	3,41	6,20
	373°K		0,59	2,82		2,43	5,46
$c/a$	173°K		2,216	2,263	2,236	2,233	2,281
	293°K	2,200	2,213	2,252	2,234	2,230	2,265
	373°K		2,212	2,250		2,229	2,275
$M-O-X$	173°K		141,4 -141,9	133,9-134,3	136,1-137,6	134,6 -135,52	128,7-130,4
	293°K	143,68	142,27-142,63	134,4-134,9	138,1-137,4	135,07-135,84	130,1
	373°K		143,2 -143,5	134,6-135,6		135,3 -136,7	129,4-130,4

<sup>a</sup> Référence (7).

<sup>b</sup> Pour 293°K, Référence (5).

<sup>c</sup> Référence (6).

<sup>d</sup> Référence (10).

accompagnée d'une faible augmentation des angles de pont à température élevée, sauf pour GaAsO<sub>4</sub>. Ces variations entraînent une réduction des distorsions structurales à haute température. On peut conclure que la rigidité des édifices structuraux de type quartz  $\alpha$  rencontrée entre 173 et 293°K (4) est maintenue jusqu'à 373°K. Ce résultat laisse supposer que les propriétés physiques de ces phases seront stables dans le même domaine de température, en particulier leurs propriétés piézoélectriques.

Ce résultat encourageant, nous a amené à entreprendre l'examen des propriétés piézoélectriques des composés non encore étudiés qui nécessite au préalable la mise au point de leur cristallogénèse. Celle-ci s'effectue, comme pour la berlinite, par voie hydrothermale. Nous avons donc effectué les mesures de solubilité de AlAsO<sub>4</sub>, GaPO<sub>4</sub> et GaAsO<sub>4</sub> dans l'acide H<sub>3</sub>XO<sub>4</sub> (X = P ou As) correspondant (13) et utilisé ces résultats pour mettre au point une méthode ori-

ginale de croissance pour AlAsO<sub>4</sub> (14). Les premiers tests réalisés sur AlAsO<sub>4</sub> montrent son caractère piézoélectrique. La mesure précise de ces propriétés nécessite une amélioration de la qualité cristalline des échantillons. C'est ce que nous nous proposons de réaliser tout en étudiant la cristallogénèse des composés du gallium.

## References

1. K. KOSTEN ET H. ARNOLD, *Z. Kristallogr.* **152**, 119 (1980).
2. J. DETAINT, H. POIGNANT, ET Y. TOUDIC, *Proc. Annu. Freq. Control Symp.*, 93 (1980).
3. J. M. STANLEY, *Amer. Mineral.* **41**, 947 (1956).
4. A. GOIFFON, G. BAYLE, R. ASTIER, J. C. JUMAS, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Minér.* **20**, 338 (1983).
5. NGO THONG ET D. SCHWARZENBACH, *Acta Crystallogr. Sect. A* **35**, 658 (1979).
6. A. GOIFFON, J. C. JUMAS, ET E. PHILIPPOT, en préparation.

7. Y. LE PAGE ET C. DONNAY, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 2456 (1976).
8. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. I, p. 257, Kynoch Press, Birmingham, England (1965).
9. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, pp. 72-97, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
10. G. S. SMITH ET P. B. ISAACS, *Acta Crystallogr.* **17**, 842 (1964).
11. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
12. GORDON S. SMITH, *Acta Crystallogr.* **16**, 542 (1963).
13. A. GOIFFON, J. C. JUMAS, R. ASTIER, ET E. PHILIPPOT, *J. Cryst. Growth*, sous presse.
14. E. PHILIPPOT, J. C. JUMAS, R. ASTIER, A. GOIFFON, ET M. MAURIN, Brevet déposé le 8 février 1984, n° 8401911.