

Système As-Ge-Te

III. Étude cristallographique d'une famille de composés à modèles structuraux communs: β -As₂Te₃, As₄GeTe₇ et As₂Ge_nTe_{3+n} ($n = 1$ à 5)

HAN WAN SHU, S. JAULMES, ET J. FLAHAUT*

Laboratoire de Chimie Minérale Structurale, Laboratoire associé au CNRS UA 200, Faculté des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques de Paris-Luxembourg, 4, Avenue de l'Observatoire, 75270 Paris Cedex 06, France

Received July 29, 1987; in revised form December 7, 1987

A partir de la structure cristalline préalablement résolue pour As₂Ge₅Te₈, un modèle structural commun a été établi pour l'ensemble des composés. Il est fait de la superposition du motif As₂Te₃ et du motif GeTe répété n fois, les atomes ayant tous des environnements octaédriques déformés et se trouvant tous sur les axes ternaires de mailles trigonales (groupe $P\bar{3}m1$) ou rhomboédriques (groupe $R\bar{3}m$). La concordance entre les diagrammes de diffraction des poudres et les diagrammes calculés à partir des positions atomiques proposées est excellente. © 1988 Academic Press, Inc.

(1) Paramètres cristallins des composés β -As₂Te₃, As₄GeTe₇ et As₂Ge_nTe_{3+n}

Dans des mémoires précédents (Han Wan Shu *et al.* (1, 2)), nous avons décrit les conditions de formation des phases As₂Ge_nTe_{3+n}, qui appartiennent au diagramme de phase As₂Te₃-GeTe. Les 8 premiers termes de la série ont été identifiés par diffraction de rayons X. Compte tenu de l'évolution régulière des angles θ des réflexions dans les diagrammes de diffraction de rayons X qui se poursuit jusque vers la composition $\rho = 0.88$,¹ soit As₂Ge₁₅Te₁₈, nous avons initialement admis que la famille As₂Ge_nTe_{3+n} devait comprendre tous les termes de $n = 1$ à $n = 15$. Mais il nous a été impossible d'isoler les termes correspondant à > 8 , en raison de la proximité de leurs compositions et nous n'avons obtenu dans cette ré-

gion que des mélanges de phases. Or dans l'étude effectuée par microscopie et diffraction électronique, Kuypers *et al.* (5, 6) n'ont observé que les termes allant de $n = 1$ à $n = 9$. Pour les compositions plus riches en GeTe apparaissent de nombreuses possibilités de syntaxie entre les termes $n \leq 9$, qui pourraient expliquer les observations faites par diffraction de rayons X. En conséquence, tandis que dans la description que nous avons publiée du diagramme de phase (2), la famille As₂Ge_nTe_{3+n} figure jusque vers $n = 15$ environ, nous n'envisagerons dans la présente étude que les phases qui ont pu être isolées à l'état par.

Tous les composés précédents sont obtenus par union directe des éléments, ou des composé As₂Te₃ et GeTe préalablement préparés. Le mélange est chauffé, d'abord à 700°C pendant 24 heures, puis à 350°C pendant deux semaines. Ces composés sont thermodynamiquement stables à température peu élevée et figurent dans le dia-

* Auteur auquel la correspondance doit être adressée.

¹ $\rho = \text{atomes Ge/atomes Ge} + \text{atomes As}$.

gramme de phases du système As_2Te_3 - GeTe (Han Wan Shu *et al.* (2)).

Parallèlement à cette étude, deux autres phases ont été mises en évidence, dont les diagrammes de diffraction de rayons X sont très comparables à ceux de la famille précédente, mais qui ne se forment que dans des conditions particulières de préparation; ce sont des phases métastables à toute température, qui ne peuvent donc figurer dans le diagramme d'équilibre de phases. Ces phases ont pour composition As_2Te_3 et As_4GeTe_7 , et s'insèrent dans la famille $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ pour $n = 0$ et $n = 0.5$.

La phase As_2Te_3 métastable, que nous désignons par β , est obtenue à partir du produit fondu à 500°C , à la suite d'un refroidissement suffisamment rapide (Han Wan Shu *et al.* (3)). Une trempe très rapide (faible masse de produit, ampoule à paroi mince) conduit à un verre. Un refroidissement lent (5°min^{-1}) conduit à la variété monoclinique usuelle de As_2Te_3 , que nous désignons par α - As_2Te_3 . Pour obtenir β - As_2Te_3 il faut utiliser une masse suffisamment grande de produit ($>500 \text{ mg}$) dans une ampoule à parois épaisses, qui est trempée dans l'eau.

Le composé As_4GeTe_7 est obtenu dans des conditions semblables (Han Wan Shu *et al.* (2)). Partant d'un mélange de $2 \text{ As}_2\text{Te}_3 + \text{GeTe}$ préalablement fondu à 450°C , ce composé se forme lors d'un refroidissement moyennement rapide (5 à 10°min^{-1}). Avec un refroidissement rapide, on obtient un verre, tandis qu'un refroidissement plus lent conduit au mélange de phases α - As_2Te_3 et As_2GeTe_4 , stables au voisinage de la température ordinaire.

L'ensemble des phases β - As_2Te_3 , As_4GeTe_7 et $\text{As}_2\text{GeTe}_{3+n}$ possède des diagrammes de diffraction de rayons X de même nature. Ils sont schématisés figure 1, où les réflexions, représentées par des traits verticaux, ont des intensités proportionnelles à la hauteur des traits. En raison de leur similitude ces diagrammes relèvent d'une même sys-

tématique structurale. On y observe une disposition comparable des réflexions intenses, dont les angles de Bragg évoluent régulièrement au sein de la série. Les réflexions faibles sont, pour la plupart, en nombre et en position variables avec chaque phase, et sont caractéristiques de chacune d'elles.

Des monocristaux ont été recherchés dans toutes les préparations $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$. L'un d'entre eux a conduit à la résolution de la structure cristalline de $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$. Dans deux autres cas ($n = 3$ et 4), ils ont permis de définir la nature de la maille et de calculer les paramètres cristallins. Enfin pour $n = 1$ et 2 , pour β - As_2Te_3 et pour As_4GeTe_7 , les mailles ont été déduites des diagrammes de poudre.

Les paramètres obtenus après affinement sont donnés tableau I. Les mailles sont, soit trigonales, soit rhomboédriques, et, dans ce dernier cas, elles sont représentées en notation hexagonale équivalente. Les paramètres a sont sensiblement identiques, à une légère croissance près lorsque n croît. Les paramètres c des mailles trigonales et $c/3$ des mailles rhomboédriques diffèrent par contre profondément suivant les composés. Ils représentent, comme nous le montrerons plus loin, la hauteur d'un bloc $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$. Ils croissent régulièrement de $n = 0$ à $n = 8$, excepté au niveau du composé $n = 0.5$, qui se distingue des autres composés de la famille par un agencement différent des 2 motifs structuraux fondamentaux.

(2) Analyse de la structure de $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$

La structure de $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$ (Jaulmes *et al.* (4)) est trigonale, de groupe spatial $P\bar{3}m1$. Une vue du contenu de la maille dans le plan (110) est donnée figure 2. On y observe que tous les atomes sont situés sur les axes ternaires; ils sont tous hexacoordinés au sein d'antiprismes à base triangulaire formés par les atomes des couches adja-

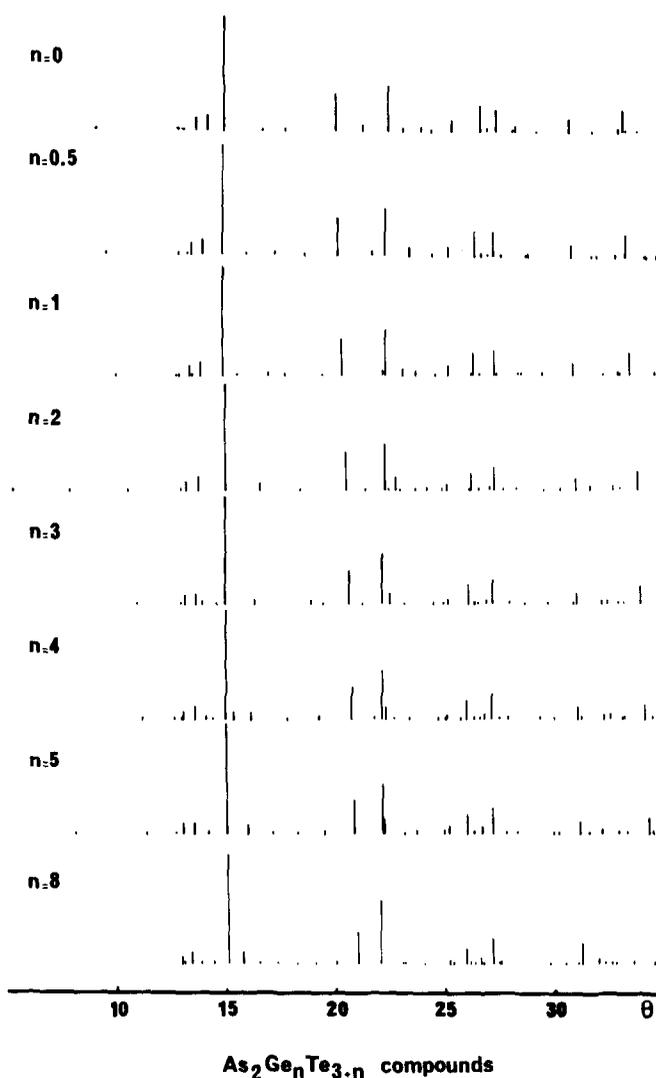


FIG. 1. Diagramme de diffraction de rayons X. En abscisses: angles θ . En ordonnées: intensités en échelle arbitraire pour le rayonnement $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

centes. Ces antiprismes peuvent être assimilés à des octaèdres déformés. Les atomes sont disposés en couches successives qui déterminent deux sortes de feuillets:

Feuillets As_2Te_3 . Dans ceux-ci, une double couche de tellure centrale est entourée de part et d'autre d'une couche d'arsenic puis d'une couche de tellure. La distance entre les deux couches de tellure extrêmes est de $10,098 \text{ \AA}$. Bien que l'atome d'arsenic

soit ici hexacoordiné, les liaisons qu'il échange avec les 3 atomes de tellure de la couche centrale sont plus courtes ($2,78 \text{ \AA}$) que celles formées avec les 3 atomes de tellure de la couche latérale ($3,22 \text{ \AA}$).

Feuillets GeTe . Ils sont ici groupés par 5. Ils sont constitués d'une couche de germanium entourée de part et d'autre par une couche de tellure. La distance moyenne entre les deux couches de tellure est de $3,487 \text{ \AA}$ et représente l'épaisseur moyenne de ces

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS DÉTERMINÉS À PARTIR DES MONOCRISTAUX ($n = 3-5$) ET À PARTIR DES DIAGRAMMES DE POUDRE: COMPARAISON AVEC LES VALEURS CALCULÉES À PARTIR DE $As_2Ge_5Te_8$

n	0	0,5	1	2	3	4	5	8
Formule	As_2Te_3	As_2GeTe_7	As_2GeTe_4	$As_2Ge_2Te_5$	$As_2Ge_3Te_6$	$As_2Ge_4Te_7$	$As_2Ge_5Te_8$	$As_2Ge_8Te_{11}$
Composition ρ	0	0,20	0,333	0,50	0,60	0,667	0,714	0,80
Symétrie du réseau	$R\bar{3}m$	$P\bar{3}m1$	$R\bar{3}m$	$P\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$R\bar{3}m$	$P\bar{3}m1$	$P\bar{3}m1$
a_{ex} (Å) ± 0.002	4,058	4,069	4,083	4,084	4,102	4,106	4,112	4,117
c_{ex} (Å)	29,59	23,31	40,38	17,01	61,59	72,17	27,54	37,94
c_{cal} (Å) (relations 1)	30,29	23,68	40,76	17,07	61,68	72,14	—	37,99
Hauteur des blocs ($As_2Ge_nTe_{3+n}$)	9,86	(1)	13,46	17,01	20,53	24,06	27,54	37,94

Note. Pour le composé $As_2Ge_5Te_8$, le type d'empilement, faisant intervenir 2 blocs As_2Te_3 et un seul bloc $GeTe$, est différent de celui des composés $n > 1$, pour lesquels 1 bloc As_2Te_3 alterne avec n blocs $GeTe$. Dans ces conditions son paramètre $c/3$ ne s'insère pas dans l'évolution générale des paramètres c .

5 feuillets $GeTe$. En réalité, l'épaisseur change nettement du feuillet $GeTe$ central vers les 2 feuillets latéraux (tableau II) et augmente du centre vers la périphérie, c'est-à-dire vers le feuillet As_2Te_3 . Parallèlement l'atome de germanium subit un décentrement progressif au sein des feuillets $GeTe$. C'est seulement au niveau du feuillet central qu'il est situé en position médiane.

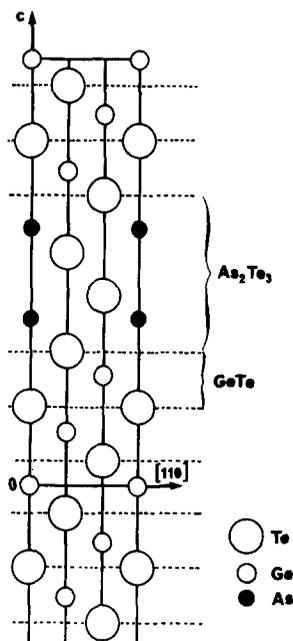


FIG. 2. Structure du composé $As_2Ge_5Te_8$. Contenu du plan (110) de la maille hexagonale.

Cette évolution est nettement mise en évidence dans le tableau II, par les distances d_1 et d_2 séparant le plan de germanium des plans d'atomes de tellure qui le bordent, et situés respectivement vers l'extérieur (d_1) et vers l'intérieur (d_2) du groupe des 5 feuillets.

Rappelons que cette disposition est symétrique de part et d'autre du feuillet $GeTe$ central en raison de la présence d'un centre de symétrie confondu avec l'atome de germanium central.

L'écart mesuré est plus important que ne le reflète la comparaison des distances interatomiques $Ge-Te$ correspondantes (puisque dans celles-ci, en plus de la composante le long de l'axe Oz qui était la seule considérée ci-dessus, intervient la composante $a\sqrt{3}/3$ le long de l'axe [110] (tableau III).

TABLEAU II
ÉPAISSEURS DES FEUILLETS $GeTe$ ET DÉCENTREMENT PARALLÈLE DE L'ATOME DE GERMANIUM DANS $As_2Ge_5Te_8$

	Feuillet $GeTe$ central	Feuillet $GeTe$ intermédiaire	Feuillet $GeTe$ latéral
Épaisseur (Å)	3,456	3,481	3,522
d_1 (Å)	1,728	1,860	1,995
d_2 (Å)	1,728	1,621	1,527
Rapport d_1/d_2	1	1,147	1,306

TABLEAU III
DISTANCES INTERATOMIQUES Ge-Te DANS LES
FEUILLETS GeTe DE $As_2Ge_5Te_8$ (EN Å)

	Feuillet GeTe central	Feuillet GeTe intermédiaire	Feuillet GeTe latéral
Ge- $Te_a(\times 3)$	2,937	2,875	2,825
Ge- $Te_b(\times 3)$	2,937	3,018	3,102
Valeur moyenne	2,937	2,946	2,963
Rapport Ge- $Te_{(a)}/Ge-Te_{(b)}$	1	1,050	1,098

(3) Etablissement d'un modèle structural pour la famille $As_2Ge_nTe_{3+n}$

(3.1) Modèle général des empilements atomiques

Nous ferons intervenir les quatre conditions suivantes, qui étendent à la famille $As_2Ge_nTe_{3+n}$ les caractères structuraux fondamentaux observés dans $As_2Ge_5Te_8$:

—Un feuillet As_2Te_3 alterne avec un bloc de n feuillets GeTe (pour les composés $As_2Ge_nTe_{3+n}$), ou éventuellement, 1 feuillet GeTe alterne avec un bloc de 2 feuillets As_2Te_3 (pour As_4GeTe_7).

—Chaque atome possède un environnement octaédrique de premiers voisins.

—Chaque atome est situé sur un axe ternaire.

—les mailles sont centrosymétriques.

On obtient alors les structures schématisées figure 3. Les trois dernières conditions conduisent à ce que les arrangements aient des mailles trigonales (groupe spatial $P\bar{3}m1$) pour As_4GeTe_7 et pour $n = 2, 5, 8, \dots$ et une symétrie rhomboédrique (groupe spatial $R\bar{3}m$) pour $\beta-As_2Te_3$ et $n = 1, 3, 4, 6, 7$.

Les paramètres de ces mailles peuvent être calculés a priori, en leur attribuant, en

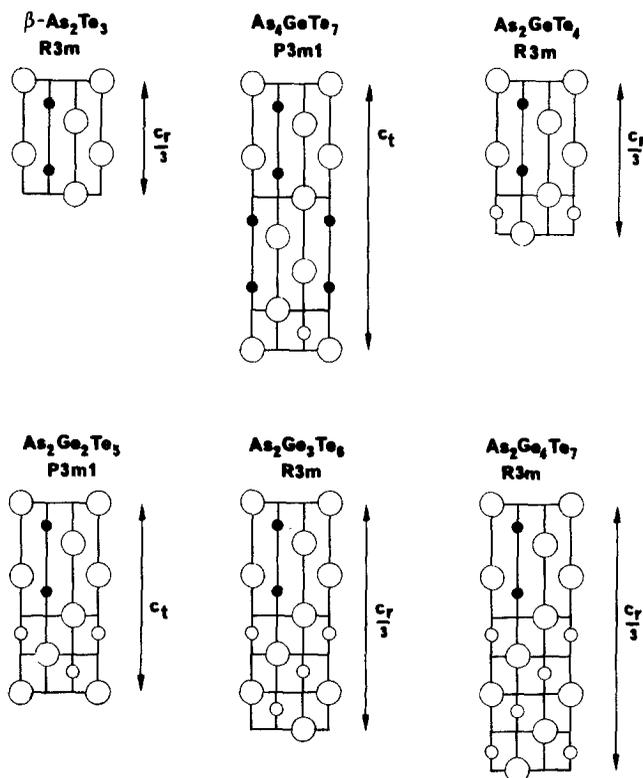


FIG. 3. Schéma structuraux des composés $\beta-As_2Te_3$, As_4GeTe_7 et $As_2Ge_nTe_{3+n}$, avec $n = 1$ à 4.

notation hexagonale, le même paramètre a et des paramètres c dont les valeurs sont calculées à partir des hauteurs des feuillets As_2Te_3 (10,098 Å) et GeTe (3,487 Å) caractéristiques de $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$.

Ces paramètres c s'expriment par les relations suivantes en Å :

$$c \text{ trig.} = 10,098 + n \times 3,487 \quad (1)$$

$$c \text{ rhomb.} = (10,098 + n \times 3,487) \times 3$$

Bien qu'obtenues sans tenir compte des variations d'épaisseurs des feuillets GeTe avec le nombre n de ces feuillets, ces valeurs concordent avec les valeurs observées (tableau I). L'accord est cependant meilleur lorsqu'on s'adresse à des composés où le nombre n est voisin de celui du composé de référence.

(3.2) Evolution avec n des dimensions du feuillet As_2Te_3

Le composé $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ n'est constitué que de feuillets As_2Te_3 : on déduit du paramètre c observé l'épaisseur de ce feuillet: 9,863 Å, nettement inférieure à celle mesurée dans $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$: 10,098 Å.

De plus, dans les composés As_4GeTe_7 et As_2GeTe_4 , où n'interviennent qu'un seul feuillet GeTe en alternance respectivement avec 2 feuillets As_2Te_3 et 1 feuillet As_2Te_3 , ce feuillet est symétrique et doit donc avoir les caractères structuraux du feuillet cen-

TABLEAU IV

EVOLUTION DE L'ÉPAISSEUR DU FEUILLET (As_2Te_3) DANS LES PREMIERS COMPOSÉS DE LA FAMILLE, ET DANS $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$

	$\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$	As_4GeTe_7	As_2GeTe_4 ($n = 1$)	$n = 5$
Epaisseur du feuillet As_2Te_3 (en Å)	9,863	9,927	10,004	10,098

tral de $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$. On peut admettre qu'il conserve la dimension de celui-ci (3,456 Å d'épaisseur). On trouve alors pour dimensions des feuillets As_2Te_3 les valeurs du tableau IV. Il y apparaît, en fonction de n , une évolution sensiblement régulière des épaisseurs des feuillets As_2Te_3 dans les 3 premiers termes, qui conduit par extrapolation à ce que, dès le terme $n = 2$, l'épaisseur du feuillet As_2Te_3 atteint la valeur observée pour $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$.

On peut donc admettre que, pour les termes $n \geq 2$, l'épaisseur du feuillet As_2Te_3 se stabilise à la valeur de 10,098 Å observée dans $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$.

(3.3) Evolution avec n des dimensions des feuillets GeTe

Utilisant les données établies dans les paragraphes 3.1 et 3.2 nous ferons intervenir les conditions suivantes dans la construction des feuillets GeTe :

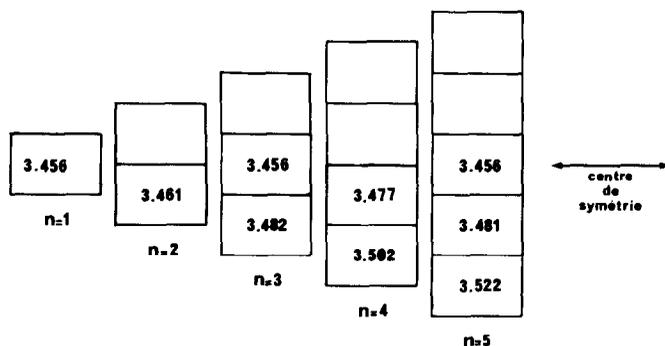


FIG. 4. Epaisseurs des feuillets GeTe dans la famille $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$, pour $1 \leq n \leq 5$.

(a) L'existence d'un centre de symétrie, qui conduit à ce que les feuillets GeTe:

—lorsque n est pair, forment 2 groupes symétriques

—lorsque n est impair, sont disposés symétriquement de part et d'autre du feuillet GeTe central.

(b) L'existence, lorsque n est impair, d'un feuillet GeTe central symétrique, identique au feuillet central de $As_2Ge_3Te_8$, et d'épaisseur 3.456 Å. En effet le feuillet GeTe central se trouve au sein d'un édifice disposé symétriquement de part et d'autre, et donc en présence d'interactions se manifestant également sur ses deux faces. Il en résulte un arrangement compact des atomes de tellure autour de l'atome de germanium, sensiblement identique à celui observé dans la variété rhomboédrique de GeTe. Dans le feuillet GeTe central du composé $As_2Ge_5Te_8$, les 6 liaisons Ge-Te ont pour longueur 2.926 Å. Nous admettons qu'il en est de même dans les feuillets GeTe centraux des composés $As_2Ge_nTe_{3+n}$ à n impair.

Dans ces conditions:

—Pour le composé $As_2Ge_2Te_5$, connaissant la hauteur de la maille (17,02 Å) et l'épaisseur du feuillet As_2Te_3 précédemment définie (10,098 Å), il reste que l'épaisseur des 2 feuillets GeTe symétriques est au total de 6.922 Å. Chaque feuillet GeTe a pour épaisseur 3,461 Å.

—Pour le composé $As_2Ge_3Te_6$, connaissant la hauteur de la maille rhomboédrique (61,55 Å) conduisant pour le bloc " $As_2Ge_3Te_6$ " à l'épaisseur de 20,52 Å, et compte tenu de l'épaisseur du bloc As_2Te_3 , il reste que les 3 feuillets GeTe ont pour épaisseur globale 10,419 Å. Compte tenu de l'épaisseur du feuillet GeTe central admise plus haut (3,456 Å), l'épaisseur de chacun des feuillets GeTe latéraux est de 3,482 Å.

Le calcul relatif au composé $As_2Ge_4Te_7$ ne peut plus être réalisé aussi simplement. Or dans les composés $As_2Ge_nTe_{3+n}$ précé-

demment analysés, les épaisseurs (en Å) des feuillets latéraux sont les suivantes:

$n =$	1	2	3	4	5
	3,456	3,461	3,482	—	3,522.

Elles varient, de $n = 2$ à $n = 5$, de façon rectiligne et nous conduisent à admettre pour $n = 4$ la valeur 3,502 Å.

On peut alors déduire l'épaisseur des deux feuillets GeTe centraux de $As_2Ge_4Te_7$, connaissant la hauteur de la maille (72,17 Å), l'épaisseur du feuillet As_2Te_3 (10,098 Å) et l'épaisseur des deux feuillets GeTe latéraux ($2 \times 3,502$ Å). On trouve 3,477 Å.

Les épaisseurs des feuillets GeTe dans les 5 premiers composés de la famille sont schématisées figure 4.

(3.4) Décentrement des atomes de germanium au sein des feuillets GeTe

Le décentrement de l'atome de germanium a lieu au sein du feuillet GeTe, vers le feuillet As_2Te_3 voisin, le long de l'axe ternaire. Nous admettons que ce décentrement est lié à l'épaisseur correspondante du feuillet GeTe auquel il appartient. En se référant à $As_2Ge_5Te_8$, le décentrement donné par le rapport d_1/d_2 et l'épaisseur du feuillet correspondant (tableau II) sont reproduits figure 5. De la courbe ainsi tracée, on peut déduire les décentremments en fonction de

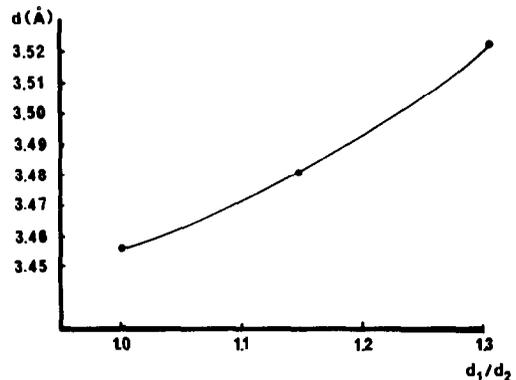


FIG. 5. Relation entre l'épaisseur d du feuillet GeTe et le décentrement d_1/d_2 de l'atome de germanium correspondant, dans le composé $As_2Ge_5Te_8$.

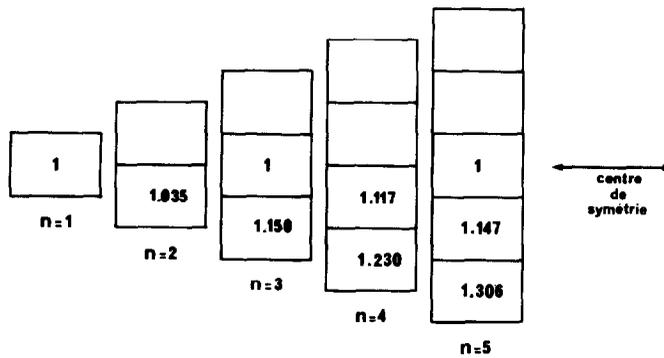


FIG. 6. Décentrement d_1/d_2 des atomes de germanium au sein des feuillets (GeTe) des composés $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$.

l'épaisseur pour tout feuillet GeTe, et donc pour tous les composés de la famille. Les décentrement ainsi calculés sont reproduits figure 6.

(3.5) Modèles structuraux

A partir de l'ensemble des données précédentes, on obtient les positions atomiques reproduites dans le tableau V.

(4) Calcul des diagrammes de diffraction de rayons X

Les intensités des raies de diffraction des rayons X ont été calculées.

Elles sont reproduites dans les tableaux VI, au regard des intensités mesurées, pour les composés $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ avec $n = 1$ à 4. On observe une excellente concordance entre les intensités calculées et mesurées, qui conduisent à admettre la validité des hypothèses utilisées au cours de cette étude.

Dans le cas du composé $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$, une approche structurale a été précédemment proposée dans le groupe non-centrosymétrique $R\bar{3}m$ (Han Wan Shu *et al.* (3)). Au cours de la présente étude, nous avons été amenés à considérer que tous les composés de la famille $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ sont centrosymétriques, et qu'il en est sans doute de même pour $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$. Les intensités calculées pour $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ dans les deux modèles cen-

TABLEAU V
PARAMÈTRES DES POSITIONS ATOMIQUES
DES COMPOSÉS $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ ET $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$
($n = 1$ à 4)

	$\text{As}_2\text{Te}_3 (R\bar{3}m)$		
Te(1)	0	0	0
Te(2)	0	0	0,2147
As	0	0	0,4036
	$\text{As}_2\text{GeTe}_4 (R\bar{3}m)$		
Ge	0	0	0
Te(1)	0	0	0,1308
Te(2)	0	0	0,2905
As	0	0	0,4283
	$\text{As}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5 (P\bar{3}m1)$		
Ge	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0,0999
Te(1)	0	0	0
Te(2)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	0,2036
Te(3)	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{3}$	0,4145
As	0	0	0,3284
	$\text{As}_2\text{Ge}_3\text{Te}_6 (R\bar{3}m)$		
Ge(1)	0	0	0
Te(1)	0	0	0,0846
Te(2)	0	0	0,1903
Ge(2)	0	0	0,2750
Te(3)	0	0	0,3614
As	0	0	0,4526
	$\text{As}_2\text{Ge}_4\text{Te}_7 (R\bar{3}m)$		
Te(1)	0	0	0
Te(2)	0	0	0,1465
Te(3)	0	0	0,2366
Te(4)	0	0	0,3815
Ge(1)	0	0	0,0749
Ge(2)	0	0	0,3079
As	0	0	0,4595

TABLEAU VI

COMPARAISON DES ANGLES DE BRAGG OBSERVÉS ET CALCULÉS (POUR LE RAYONNEMENT D'UNE ANTICATHODE DE CUIVRE: $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) ET DES INTENSITÉS OBSERVÉES ET CALCULÉES À PARTIR DES COORDONNÉS ATOMIQUES DU TABLEAU V, POUR LES COMPOSÉS $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ AVEC $n = 1 \text{ à } 4$

θ_{exp}	θ_{calc}	I_{exp}	I_{calc}	Indices	θ_{exp}	θ_{calc}	I_{exp}	I_{calc}	Indices
As_2GeTe_4					$\text{As}_2\text{Ge}_3\text{Te}_6$				
9,90	9,90	10	10	0 0 12	—	12,87	—	2	0 1 $\bar{4}$
13,79	13,75	11	12	0 1 5	13,02	13,03	9	8	0 0 18-015
14,84	14,80	100	100	0 1 $\bar{7}$	13,52	13,54	11	11	0 1 $\bar{7}$
16,87	16,85	3	4	0 1 $\bar{10}$	13,80	13,82	2	3	0 1 8
17,62	17,60	2	2	0 1 $\bar{11}$	14,87	14,89	100	100	0 1 11
19,33	19,30	2	1	0 1 $\bar{13}$	16,17	16,20	4	6	0 1 $\bar{14}$
20,24	20,20	33	32	0 1 14	18,75	18,74	3	3	0 1 $\bar{19}$
22,25	22,25	35	40	1 1 0	20,52	20,53	26	29	0 1 $\bar{22}$
23,07	23,10	8	7	0 1 17	22,07	22,08	37	42	1 1 0
23,70	23,70	5	4	0 0 21	22,36	22,39	7	10	0 1 $\bar{25}$
25,10	25,10	7	6	0 1 $\bar{19}$	23,02	23,04	3	3	0 1 26
26,25	26,30	11	9	1 1 12	24,37	24,40	5	3	0 0 33
27,20	27,15	18	21	0 2 7	25,00	25,03	7	4	0 1 29
27,34	27,35	1	3	0 0 24	25,99	26,00	9	8	1 1 18
29,40	29,45	2	3	0 12 3	—	26,28	—	2	0 2 7
30,80	30,85	7	10	0 2 14	26,77	26,80	5	4	0 0 36
32,20	32,25	2	1	0 1 26	27,09	27,10	20	21	0 2 11
32,98	33,05	5	2	0 2 $\bar{17}$	—	27,91	—	1	0 2 14
33,45	33,50	6	9	1 1 21	—	28,55	—	1	0 1 $\bar{34}$
34,60	34,65	2	3	0 2 19	—	30,78	—	2	0 1 $\bar{37}$
35,85	35,90	2	2	1 2 5	30,92	30,94	10	10	0 2 2
36,39	36,45	15	19	1 2 $\bar{7}$	—	32,10	—	1	1 1 30
36,49	36,55	5	8	1 1 24	32,35	32,36	2	4	0 2 5
39,15	39,20	7	5	0 1 $\bar{31}$	33,94	33,96	6	7	1 1 33
39,55	39,60	5	11	1 2 14	$\text{As}_2\text{Ge}_4\text{Te}_7$				
40,95	41,00	5	8	0 3 0	12,95	12,96	9	7	0 0 21
$\text{As}_2\text{Ge}_2\text{Te}_5$					13,46	13,48	12	10	0 1 8
—	12,86	—	2	0 1 1	13,96	13,99	2	3	0 1 $\bar{10}$
13,09	13,10	8	6	0 0 5	14,89	14,92	100	100	0 1 $\bar{13}$
13,64	13,65	13	12	0 1 2	16,0	16,03	5	6	0 1 $\bar{16}$
14,89	14,90	100	100	0 1 3	19,10	19,13	3	3	0 1 23
16,45	16,45	6	8	0 1 4	20,60	20,63	28	29	0 1 26
18,32	18,32	3	3	0 1 5	22,05	22,06	42	42	1 1 0
20,39	20,40	29	32	0 1 6	22,20	22,22	8	10	0 1 29
22,17	22,18	33	40	1 1 0	23,34	23,32	2	2	0 1 $\bar{31}$
22,62	22,63	9	12	0 1 7	24,61	24,62	4	3	0 0 39
24,07	24,06	4	4	0 0 9	25,00	25,00	9	4	0 1 $\bar{34}$
25,02	25,01	6	5	0 1 8	25,90	25,90	7	8	1 1 21
26,09	26,12	7	7	1 1 5	—	26,23	—	2	0 2 8
—	26,44	—	2	0 2 2	26,67	26,66	7	4	0 0 42
26,94	26,93	2	4	00.10	27,06	27,08	21	21	0 2 13
27,14	27,17	21	21	0 2 3	30,96	30,99	10	10	0 2 $\bar{26}$
—	28,17	—	2	0 2 4	—	31,17	—	2	0 1 44
30,17	30,18	2	2	0.1.10	32,18	32,20	3	4	0 2 29
30,91	30,91	8	11	0 2 6	32,50	32,51	2	1	1 1 36
32,62	32,62	3	4	0 2 7	33,07	33,06	3	1	0 2 31
32,97	32,94	3	2	0.1.11, 00.12	34,10	34,11	4	7	1 1 39
33,77	33,75	6	8	1 1 9					

tro en non-centrosymétriques ne présentent pas de différences significatives. Par ailleurs, au plan expérimental, d'importants phénomènes d'orientation se produisent lorsque $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$ est examiné par diffraction de rayons X sans précautions spéciales; dans ces conditions la raie 009 devient le plus intense du diagramme. En évitant au mieux les phénomènes d'orientation, on obtient des intensités qui ont été évaluées seulement de façon qualitative par Han Wan Shu *et al.* (3). Dans ces conditions, et compte tenu des incertitudes sur les données expérimentales, nous n'envisageons pas utile de donner une nouvelle description de ce diagramme, et en resterons à celle de la publication de Han Wan Shu *et al.* (3).

En conclusion, partant d'une étude structurale précise effectuée sur monocristal pour le composé $\text{As}_2\text{Ge}_5\text{Te}_8$, nous avons pu établir un modèle structural homogène et proposer des structures cristallines pour chacun des composés $\beta\text{-As}_2\text{Te}_3$, As_4GeTe_7 et $\text{As}_2\text{Ge}_n\text{Te}_{3+n}$ ($n = 1$ à 4). Les diagrammes de diffraction de rayons X calculés se révèlent sensiblement identiques à ceux obtenus expérimentalement, concordance qui confirme la validité des modèles structuraux retenus. Cette comparaison n'a pu être déve-

loppée au delà de $n = 5$, d'une part parce que les mailles deviennent très grandes, et d'autre part parce que les compositions des termes successifs de la famille se resserrent de plus en plus, rendant difficile l'obtention d'une phase unique et donc d'un diagramme de diffraction de rayons X caractéristique du composé recherché.

Les conclusions auxquelles nous sommes arrivés au cours de cette étude sont totalement confirmées par diffraction électronique (Kuypers *et al.* (5, 6)).

Références

1. HAN WAN SHU, S. JAULMES, A. MAZURIER, ET R. OLLITRAULT-FICHET, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **302**, 557 (1986).
2. HAN WAN SHU, S. JAULMES, R. OLLITRAULT-FICHET, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **69**, 48 (1987).
3. HAN WAN SHU, S. JAULMES, ET J. FLAHAUT, *Mater. Res. Bull.* **21**, 1509 (1986).
4. S. JAULMES, HAN WAN SHU, ET A. MAZURIER, *Acta Crystallogr.* **C43**, 2268 (1987).
5. S. KUYPERS, G. VAN TENDELOO, J. VAN LANDUYT, S. AMELINCKX, HAN WAN SHU, J. FLAHAUT, S. JAULMES, ET R. OLLITRAULT-FICHET, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. II* **305**, 433 (1987).
6. S. KUYPERS, G. VAN TENDELOO, J. VAN LANDUYT, S. AMELINCKX, HAN WAN SHU, S. JAULMES, J. FLAHAUT, ET P. LARUELLE, *J. Solid State Chem.* **73**, 192 (1988).