

Structure de $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3$

PAR J. GALLAY, G. ALLAIS ET A. DESCHANVRES

Groupe de Cristallographie et Chimie du Solide, E.R.A. 305, Université de Caen, 14032 Caen Cedex, France

(Reçu le 11 mars 1975, accepté le 8 avril 1975)

$\text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3$ crystallizes in the cubic system, space group $Pa\bar{3}$, with eight formula units per cell of dimension $a = 12.993 \text{ \AA}$. The structure was refined by the least-squares technique based on 608 independent reflexions measured on an automatic diffractometer. The final R_w is 0.11. Cadmium atoms build up a pseudocubic face-centred structure. Half the arsenic atoms form As-As bonds which are the shortest in the structure.

Introduction

Lors de la synthèse de cristaux II.IV.V_2 par transport en phase vapeur, il peut apparaître d'autres combinaisons: c'est ainsi que nous avons obtenu des cristaux de $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3$ au cours du transport de CdSiAs_2 à l'iode. Plusieurs travaux antérieurs ont permis d'isoler une nouvelle famille de semiconducteurs de formule générale $\text{M}_4\text{A}_2\text{X}_3$ et de préciser paramètres et groupe d'espace. Ces composés existent dans le cas du cadmium et du mercure et sont isotypes: $\text{Cd}_4\text{As}_2(\text{Br}, \text{I})_3$, $\text{Cd}_4\text{P}_2(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_3$ (Suchow & Stemple, 1963), $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{Cl}_3$ (Puff, Berg & Gotta, 1965; Puff & Berg, 1966), $\text{Hg}_4\text{As}_2(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_3$ (Puff, Skrabs, Gotta & Blunck, 1965; Puff & Gotta, 1965a; Puff, 1962), $\text{Cd}_4\text{Sb}_2\text{I}_3$ (Puff *et al.*, 1965; Puff & Gotta, 1965b; Rodionov & Klokman, 1968) et $\text{Hg}_4\text{Sb}_2\text{I}_3$ (Puff & Gotta, 1964).

La Fig. 1 représente la position de ces phases dans le diagramme ternaire II.V.VII. Dans ces composés, la concentration en électrons de valence VEC, c'est à dire le rapport du nombre d'électrons de valence au nombre d'atomes, est égale à 4,33. D'après la règle de Grimm & Sommerfeld (1926), les structures tétraédriques normales ont une VEC égale à 4 tandis que dans les structures tétraédriques déficitaires VEC est supérieure à 4.

Parmi les structures tétraédriques déficitaires, certaines sont du type adamantine lorsque $4 \leq \text{VEC} \leq 4,92$ et que le rapport du nombre d'électrons de valence N_e au nombre d'anions N_a est égal à 8; pour les phases $\text{M}_4\text{A}_2\text{X}_3$ $N_e/N_a = 7,8$. D'après le critère de Pearson (1964), un rapport $N_e/N_a < 8$ caractérise des composés polyanioniques.

Partie expérimentale

Nous avons préparé $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3$ par transport en phase vapeur. Les éléments pris en proportions stoechiométriques et introduits dans une ampoule de quartz scellée sous vide sont placés en zone chaude (600°C), les cristaux se forment en zone froide dans une gamme de température s'étendant de 480 à 420°C . En raison de la dissociation partielle, un excès d'iode ne semble pas être nécessaire pour assurer le transport de cristaux

de cette phase vers la zone froide. Rouges transparents sous faibles épaisseurs, les cristaux deviennent presque noirs lorsque leurs dimensions augmentent. La formule brute a été confirmée par étude aux rayons X. Les paramètres cristallins mesurés à partir des clichés Weissenberg ainsi que les extinctions systématiques observées sont en accord avec les données cristallographiques publiées par Suchow & Stemple (1963).

Les paramètres de la maille ont été affinés par moindres carrés sur 15 réflexions indépendantes, la densité a été mesurée dans le benzène par la méthode pycnométrique.

Données cristallographiques

Système cubique $Pa\bar{3}$: $a = 12,993 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $V = 2193,5 \text{ \AA}^3$, $M = 980,2$, $D_m = 5,93 \pm 0,03$, $D_c = 5,94 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 8$.

La mesure des intensités diffractées a été réalisée à partir d'un cristal parallélépipédique, de dimensions

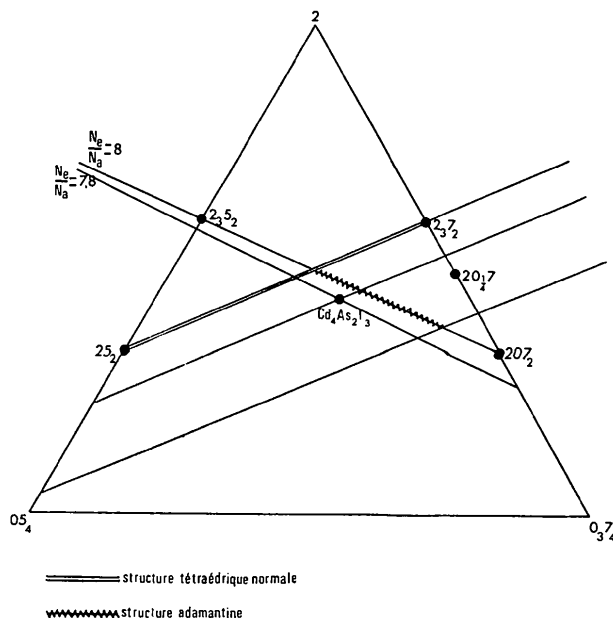


Fig. 1. Diagramme II.V.VII représenté selon la notation de Parthé (1972).

120 × 120 × 240 μm, allongé suivant la direction [001] et collé sur une tige de verre. L'enregistrement du spectre a été effectué sur diffractomètre automatique Nonius CAD 4* à la longueur d'onde du molybdène dans les conditions suivantes: monochromoteur graphite; balayage ω/2θ; angle de balayage variable $s = a + b \operatorname{tg} \theta$, $a = 1,0$, $b = 0,50$; le temps de mesure d'une réflexion est fonction de son intensité avec un temps maximum de 90 s; le fond continu est mesuré de part et d'autre de la réflexion pendant un temps égal à la moitié du temps de mesure de la réflexion; l'espace réciproque a été exploré dans l'intervalle de $2^\circ \leq \theta \leq 35^\circ$; la variation relative moyenne des réflexions équivalentes, enregistrées périodiquement, est inférieure à 6%; les intensités des réflexions indépendantes répondant au critère $\sigma(I)/I > 0,5$, soit 608, ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation; il n'y a pas eu de correction d'absorption.

Détermination de la structure

Les atomes ont été localisés par résolution de la projection de la fonction de Patterson. Les facteurs de structure ont été calculés à partir des facteurs de diffusion atomique en fonction de $\sin \theta/\lambda$. Les facteurs de diffusion atomique et les coefficients $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont

* Nous remercions Monsieur l'Haridon, Laboratoire de Monsieur le Professeur Grandjean (Rennes), pour l'enregistrement du spectre de diffraction.

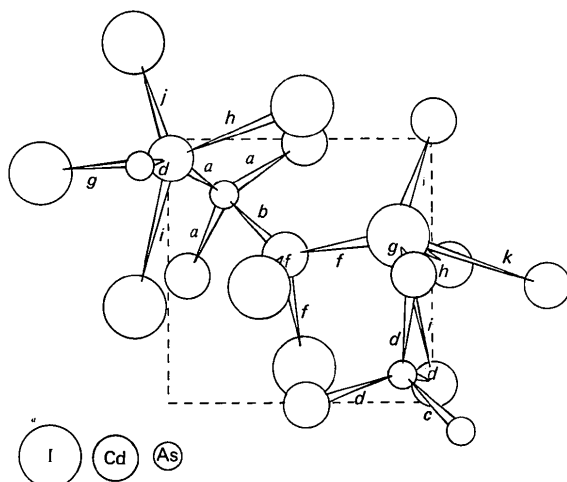


Fig. 2. Projection sur le plan $z=0$ montrant l'entourage des divers atomes.

pris dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées à tous les atomes. Un calcul du facteur R tenant compte de tous les atomes en les affectant d'un facteur d'agitation thermique isotrope conduit à $R=0,12$ et $R_w=0,20$. L'affinement a été réalisé par moindres carrés. Il n'a pas été utilisé de schéma de pondération. Les plans (004), (006) et (104) manifestement affectés par l'extinction secondaire sont exclus de l'affinement. L'introduction des facteurs d'agitation thermique anisotrope pour tous les atomes conduit à une valeur finale $R=0,08$, l'indice pondéré étant alors égal à $R_w=0,11$.* Au cours du dernier cycle d'affinement, les variations observées sur tous les paramètres sont inférieures à 5% des écarts types correspondants.

Les Tableaux 1, 2 et 3 donnent les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope, les distances interatomiques et les angles de liaisons. La Fig. 2 représente la projection, sur le plan horizontal, des atomes dont les coordonnées sont indiquées dans le Tableau 1 et de leur entourage. Les lettres identifient les liaisons et le carré délimite la zone $0 \leq x \leq \frac{1}{2}$, $0 \leq y \leq \frac{1}{2}$.

Description de la structure et discussion

Cette structure est caractérisée par la présence de liaisons As-As qui concernent la moitié des atomes d'arsenic. Si l'on admet que ces atomes sont, formellement, au degré d'oxydation II, on peut écrire la formule: $(\text{Cd}^{2+})_4\text{As}^{-2}\text{As}^{-3}(\text{I}^-)_3$. L'arrangement des atomes se décrit aisément en remarquant que les atomes de cadmium constituent un empilement cubique à faces centrées très distordu dont les sites octaédriques sont occupés soit par des atomes d'iode soit par des ensembles de deux atomes d'arsenic.

Les atomes As(2) forment un doublet dont la longueur (2,40 Å) est comparable à celles observées dans d'autres combinaisons polyanioniques de l'arsenic: 2,43 Å dans CdAs_2 (Horn & Lukaszewicz, 1968; Červinka & Hrubý, 1970); 2,50 Å dans GeAs_2 , 2,47 Å dans FeAs_2 de type marcassite et 2,27 Å dans PtAs_2 de type pyrite (Wyckoff, 1965). Cette distance est

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31041: 5 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^5$) avec les écarts types entre parenthèses

	Site	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
I	24(d)	0,1862 (2)	0,4369 (2)	0,2567 (2)	98 (11)	105 (11)	180 (14)	-4 (11)	-23 (11)	-7 (12)
Cd(2)	24(d)	0,0341 (3)	0,0048 (3)	0,2583 (3)	237 (18)	438 (24)	141 (17)	-112 (17)	11 (15)	147 (17)
Cd(1)	8(c)	0,2176 (3)			242 (14)			-57 (15)		
As(1)	8(c)	0,1033 (3)			51 (12)			28 (17)		
As(2)	8(c)	0,4467 (3)			43 (13)			0 (15)		

Tableau 2. Distances interatomiques (Å) et écarts types entre parenthèses

a	As(1)–Cd(2)	2,550 (5)	g	Cd(2)–I	3,378 (5)
b	As(1)–Cd(1)	2,574 (5)	h	Cd(2)–I	3,581 (5)
c	As(2)–As(2)	2,397 (5)	i	Cd(2)–I	3,742 (5)
d	As(2)–Cd(2)	2,574 (5)	j	Cd(2)–I	3,001 (5)
f	Cd(1)–I	2,922 (4)	k	Cd(1)–I	3,890 (5)

Tableau 3. Angles de liaison (°)

Cd(2) ^a As(1) ^c Cd(2)	119,9	I ^c Cd(2) ^a As(1)	76,7
Cd(2) ^a As(1) ^b Cd(1)	92,1	I ^c Cd(2) ^d As(2)	80,9
Cd(2) ^d As(2) ^a Cd(2)	110,0	I ^c Cd(2) ^a As(1)	115,6
Cd(2) ^d As(2) ^c As(2)	108,9	I ^c Cd(2) ^d As(2)	93,9
As(1) ^b Cd(1) ^f I	125,6	Cd(2) ^a I ^c Cd(2)	141,0
I ^f Cd(1) ^f I	89,5	Cd(2) ^a I ^c Cd(2)	149,0
I ^c Cd(2) ^a I	165,3	Cd(1) ^f I ^c Cd(1)	147,8
I ^c Cd(2) ^a I	149,0	Cd(2) ^a I ^c Cd(2)	107,1
As(1) ^b Cd(2) ^d As(2)	149,8	Cd(2) ^a I ^c Cd(2)	72,4
I ^c Cd(2) ^a I	70,4	Cd(2) ^a I ^c Cd(1)	103,6
I ^c Cd(2) ^a I	78,9	Cd(2) ^a I ^c Cd(1)	86,0
I ^c Cd(2) ^a As(1)	102,7	Cd(2) ^a I ^c Cd(2)	91,6
I ^c Cd(2) ^a As(2)	88,5	Cd(2) ^a I ^c Cd(2)	74,1
I ^c Cd(2) ^a I	124,0	Cd(2) ^a I ^c Cd(1)	99,0
I ^c Cd(2) ^a I	86,9	Cd(2) ^a I ^c Cd(1)	59,0
I ^c Cd(2) ^a As(1)	79,9	Cd(2) ^a I ^c Cd(1)	114,1
I ^c Cd(2) ^a As(2)	96,4	Cd(2) ^a I ^c Cd(1)	91,3
		Cd(2) ^a I ^c Cd(1)	95,5
		Cd(2) ^a I ^c Cd(1)	57,8

comparable à la somme des rayons covalents de Pauling (2,36 Å). Un atome As(2) est, en outre, entouré par trois atomes Cd(2) à des distances (2,57 Å) comparables à celles observées dans CdAs_2 (2,69 Å) (Horn & Lukaszewicz, 1968) dans Cd_3As_2 (2,51 et 2,55 Å) (Steigmann & Goodyear, 1968) et dans les composés de type chalcopyrite CdSiAs_2 (2,65 Å) (Lind & Grant, 1973), CdSnAs_2 (2,66 Å), et CdGeAs_2 (2,63 Å) (Abrahams & Bernstein, 1972). Les quatre premiers voisins d'un atome As(2) ne forment pas un tétraèdre régulier mais les angles Cd(2)–As(2)–Cd(2) (110°) et Cd(2)–As(2)–As(2) (108,9°) sont très proches de 109,5°.

Les atomes d'arsenic As(1) ne forment pas un doublet, ils se sont éloignés du centre du site octaédrique et se sont rapprochés des sites tétraédriques. Ils sont entourés par quatre atomes de cadmium formant une pyramide trigonale. Les distances As(1)–Cd(2) (2,55 Å) et As(1)–Cd(1) (2,57 Å) sont très voisines de la distance As(2)–Cd(2) (2,57 Å), l'atome d'arsenic As(1) étant très proche du centre de la base de la pyramide.

Dans la structure idéale, un atome de cadmium Cd(1) serait au centre d'un octaèdre constitué par six atomes d'iode à 3,24 Å. Les distorsions font que cet atome s'est rapproché de l'arsenic As(1) et de trois atomes d'iode

[Cd(1)–I 2,92 Å] et qu'il s'est éloigné des trois autres. Les angles I–Cd(1)–I avec les premiers voisins sont très proches de 90°. La plus courte distance Cd(1)–I (2,92 Å) est comparable à celle observée dans CdI_2 (2,99 Å) (Wyckoff, 1963); la plus courte distance Cd–Cd (3,69 Å) est comparable à celles observées dans CdSiP_2 (3,85 Å) (Abrahams & Bernstein, 1972).

Les atomes Cd(2) sont situés au centre d'un octaèdre déformé constitué par deux atomes d'arsenic et quatre atomes d'iode, la déformation de l'octaèdre semblant liée à la proximité d'un atome Cd(1).

Les atomes d'iode, situés dans un octaèdre constitué par quatre Cd(2) et deux Cd(1) sont notablement excentrés; les distances Cd–I varient de 2,92 Å à 3,89 Å. Les distances As–I sont toutes supérieures à 4 Å.

Références

- ABRAHAMS, S. C. & BERNSTEIN, J. L. (1972). *J. Chem. Phys.* **55**, 796–803.
- ČERVINKA, L. & HRUBÝ, A. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 457–458.
- GRIMM, H. G. & SOMMERFELD, A. (1926). *Z. Kristallogr.* **36**, 36–59.
- HORN, J. & LUKASZEWICZ, K. (1968). *Ann. Soc. Chim. Pol.* **42**, 993–999.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- LIND, M. D. & GRANT, R. W. (1973). *J. Chem. Phys.* **58**, 357–362.
- PARTHÉ, E. (1972). *Cristallochimie des Structures Tétraédriques*. New York: Gordon & Breach.
- PEARSON, W. B. (1964). *Acta Cryst.* **17**, 1–15.
- PUFF, H. (1962). *Angew. Chem.* **74**, 659.
- PUFF, H. & BERG, J. (1966). *Z. anorg. allgem. Chem.* **343**, 259–267.
- PUFF, H., BERG, J. & GOTTA, H. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 452.
- PUFF, H. & GOTTA, H. (1964). *Z. anorg. allgem. Chem.* **333**, 280–290.
- PUFF, H. & GOTTA, H. (1965a). *Z. anorg. allgem. Chem.* **341**, 217–224.
- PUFF, H. & GOTTA, H. (1965b). *Z. anorg. allgem. Chem.* **341**, 324–332.
- PUFF, H., SKRABS, R., GOTTA, H. & BLUNCK, P. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 494–495.
- RODIONOV, YU. I. & KLOKMAN, U. R. (1968). *Radiokhimiya*, **8**, 556–566.
- STEIGMANN, G. A. & GOODYEAR, J. (1968). *Acta Cryst.* **B24**, 1062–1067.
- SUCHOW, J. L. & STEMPLE, N. R. (1963). *J. Electrochem. Soc.* **110**, 766–769.
- WYCKOFF, R. W. G. (1963). *Crystal Structures*, Vol. 1, 2nd ed. New York: Interscience.