

## Structure Cristalline de NiMoP

PAR ROLAND GUÉRIN ET MARCEL SERGENT

Laboratoire de Chimie Minérale B, Laboratoire associé au CNRS n° 254, Université de Rennes, avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes CEDEX, France

(Reçu le 23 février 1977, accepté le 10 mars 1977)

NiMoP, hexagonal, space group  $P\bar{6}2m$ ,  $a = 5.861$  and  $c = 3.704$  Å. Data were refined to a final  $R$  value of 0.043 for 242 independent reflexions (three-dimensional single-crystal X-ray counter data). The structure of NiMoP is of the ordered  $Fe_2P$  type ( $C22$ ) and shows tetrahedral and square-pyramidal phosphorus coordination respectively for the Ni and Mo atoms. This is the first time that the  $Fe_2P$ -type structure has been observed in a ternary phosphide containing both  $3d$  and  $4d$  transition-metal elements, instead of the usually observed  $Co_2P$ -type structure. The reasons for the greater stability of the  $Fe_2P$ -type structure are discussed. A comparative study of metal-metal bonding in NiMoP, NiMoP<sub>2</sub> and NiMo<sub>3</sub>As<sub>3</sub> is also given.

### Introduction

L'étude des systèmes NiX–MX ( $M = Mo, W$ ;  $X = As, P$ ) a révélé deux séries de composés isotopes: NiMo<sub>2</sub>As<sub>3</sub>, NiW<sub>2</sub>P<sub>3</sub> (Guérin, Potel & Sergent, 1975) et NiMoP<sub>2</sub>, NiWP<sub>2</sub> (Guérin & Sergent, 1976) dont les structures originales montrent l'existence de fortes liaisons Ni–Mo ou Ni–W.

Dans les systèmes Ni<sub>2</sub>X–M<sub>2</sub>X ont été isolés deux composés équiatomiques, NiMoP et NiWP (Guérin & Sergent, 1977), dont les diagrammes X s'indexent dans une maille hexagonale de type  $Fe_2P$  ( $C22$ ), alors que la règle d'évolution structurale établie par Fruchart & Sénateur (1976) prévoyait pour ces composés la symétrie orthorhombique de type  $Co_2P$  ( $C23$ ). Il était donc intéressant d'effectuer la structure cristalline de NiMoP.

Nous présentons ici cette structure en soulignant son originalité, sa stabilité par rapport aux autres phosphures de type  $Fe_2P$  et en comparant les liaisons métal–métal à celles précédemment observées dans les phases NiMoP<sub>2</sub> et NiMo<sub>2</sub>As<sub>3</sub>.

### Partie expérimentale

Le composé NiMoP a été préparé par synthèse directe à partir des éléments, dans des tubes de silice scellés sous vide, à une température de 1100°C; des monocristaux ont été obtenus après fusion de l'échantillon à 1200°C.

Les données cristallographiques sont les suivantes: symétrie hexagonale,  $a = 5,861$  (3),  $c = 3,704$  (2) Å,  $c/a = 0,632$ ,  $V = 110$  Å<sup>3</sup>; groupe de Laue  $6/mmm$ ; groupes spatiaux possibles:  $P622$ ,  $P6mm$ ,  $P\bar{6}m2$ ,  $P62m$ ,  $P6/mmm$ ;  $D_m = 8,26$ ,  $D_x = 8,39$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 3$ .

L'enregistrement des intensités a été effectué sur diffractomètre automatique Nonius CAD-4, à partir

d'un monocristal de forme parallélépipédique, de dimensions:  $0,154 \times 0,098 \times 0,098$  mm ( $\mu R = 1,63$ ), avec les limites suivantes  $0 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 10$ ,  $-7 \leq l \leq 6$ . 790 réflexions correspondant au critère  $\sigma(I)/I < 1$  ont été retenues avec:  $\sigma(I)/I = [I_M + \tau^2(F_1 + F_2)]^{1/2}/[I_M - \tau(F_1 + F_2)]$ , où  $\tau$  est le rapport du temps de comptage de la réflexion  $I_M$  sur le temps de comptage du fond continu ( $F_1 + F_2$ ) mesuré de part et d'autre de la tache.

Les intensités expérimentales ont subi les corrections de Lorentz et de polarisation; il n'a pas été effectué de corrections d'absorption. Après moyenne des intensités symétriquement équivalentes, 242 réflexions indépendantes ont été conservées.

### Résolution et affinement structural

La structure a été résolue selon la méthode de l'atome lourd. Les facteurs de diffusion sont calculés d'après la formulation de Vand, Eiland & Pepinsky (1957), modifiée par Forsyth & Wells (1959), soit

$$f = A \exp(-a \sin^2 \theta/\lambda^2) + B \exp(-b \sin^2 \theta/\lambda^2) + C.$$

Les valeurs de  $A$ ,  $a$ ,  $B$ ,  $b$  et  $C$  sont celles de Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale sont effectuées avec les valeurs  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  données dans *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

Les affinements par moindres carrés ont été réalisés à l'aide du programme SFLS-5 (Prewitt, 1966). La fonction minimisée est:  $\sum [\omega_{hkl}(|F_o| - Z_K|F_c|)^2]$ , où  $F_o$  et  $F_c$  sont les facteurs de structure observés et calculés,  $Z_K$  est la constante d'échelle définie par  $\sum |F_o|/\sum |F_c|$ , et  $\omega_{hkl}$  est le facteur de pondération.

Le calcul de la fonction de Patterson tridimensionnelle nous a permis de placer les atomes de molybdène dans les positions 3( $g$ ) et les atomes de nickel dans les positions 3( $f$ ) du groupe spatial  $P\bar{6}2m$ ; une série de

Tableau 1. Paramètres atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope de NiMoP

Les écarts types sont indiqués entre parenthèses; les facteurs de température anisotrope sont de la forme:  $\exp[-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + l^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2hl\beta_{13} + 2kl\beta_{23})]$ . Les coefficients  $B_{eq}$  sont les facteurs de température isotrope équivalents ( $\text{\AA}^2$ ) calculés à partir des  $\beta_{ij}$ . Les valeurs des  $\beta_{ij}$  sont multipliées par  $10^4$ ;  $\beta_{13} = \beta_{23} = 0$ .

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$B_{eq}$
Ni 3( <i>f</i> )	0,25034 (22)	0 0	24 (13)	29 (3)	47 (5)	14 (3)	0,265	
Mo 3( <i>g</i> )	0,58647 (14)	0 $\frac{1}{2}$	19 (8)	22 (2)	15 (3)	11 (2)	0,164	
P(1) 2( <i>c</i> )	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$ 0	22 (4)	22 (4)	47 (10)	11 (4)	0,242	
P(2) 1( <i>b</i> )	0	0 $\frac{1}{2}$	31 (6)	31 (6)	33 (16)	15 (6)	0,274	

Fourier tridimensionnelle nous a permis de localiser, sans ambiguïté, les atomes de phosphore: P(1) en 2(*c*) et P(2) en 1(*b*). Les positions atomiques ont, dès lors, été affinées jusqu'à un facteur:  $R = \Sigma (|F_c| - Z'_K |F_o|) / \Sigma Z'_K |F_o| = 0,064$ , où  $Z'_K = 1/Z_K$ , en prenant un facteur d'agitation thermique isotrope  $B = 0,20 \text{\AA}^2$ . Quatre cycles supplémentaires d'affinement, en supprimant l'agitation thermique anisotrope, conduisent à un facteur  $R = 0,043$  pour les 242 réflexions indépendantes. Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique sont donnés dans le Tableau 1.\*

**Description de la structure**

La projection de la structure sur le plan (001) est donnée sur la Fig. 1. Les atomes de nickel occupent des sites tétraédriques de phosphore [2P(1) + 2P(2)], les atomes de molybdène des sites pyramidaux à base

\* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 32578: 2 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.

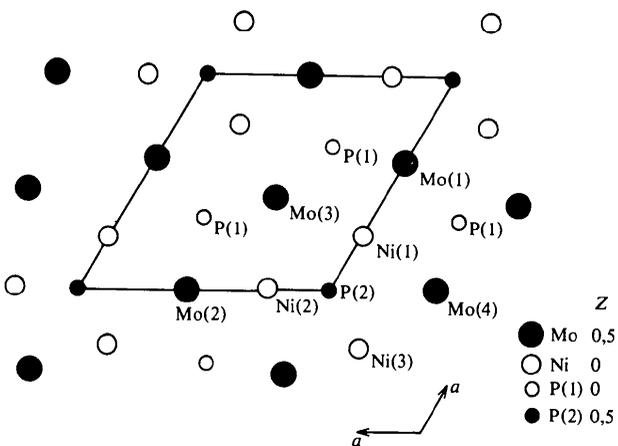


Fig. 1. Structure de NiMoP: projection sur le plan (001).

Tableau 2. Principales distances interatomiques ( $\text{\AA}$ ) et angles de valence ( $^\circ$ )

Le signe ' correspond à une translation de la position de [001]; les numéros d'atomes sont ceux des Figs. 1 et 3(a).

Ni-2 Ni	2,541	Mo-4 P(1)	2,559 (2)
Mo-2 Ni	2,704 (2)	Mo-P(2)	2,424 (2)
Mo-4 Ni	2,811 (2)	Mo-4 Mo	3,059
Ni-2 P(1)	2,237 (1)	Mo-2 Mo	4,198
Ni-2 P(2)	2,363 (1)	P-P	3,704
Ni(1)-P(2)-Ni(1')	103,22	Mo(1)-Ni(1)-Mo(1')	86,46
Mo(3)-P(1)-Mo(3')	92,72	Mo(3)-Mo(1)-Mo(4)	86,65
Mo(3)-P(2)-Mo(3')	56,80	Mo(4)-Ni(1)-Mo(1)	121,16
Mo(4)-Ni(1)-Mo(4')	82,43	Mo(4)-Ni(1)-Mo(1)	67,35
Mo(3)-Ni(1)-Mo(3')	82,43	Mo(3)-Ni(1)-Mo(4)	96,62

carrée [4P(1) + P(2)]; le phosphore est situé dans un site neuf-prismatique de métal [P(1): (6Mo + 3Ni); P(2): (6Ni + 3Mo)]. La structure de NiMoP est donc une structure ordonnée de type  $\text{Fe}_2\text{P}$  (C22). Les distances interatomiques et les angles de valence sont rassemblés dans le Tableau 2.

**Discussion**

La symétrie hexagonale C22 observée pour NiMoP est originale si l'on considère la règle d'évolution structurale, établie expérimentalement par Fruchart & Sénateur (1976) sur les arséniures et phosphures ternaires; cette règle d'évolution:

structure quadratique → structure hexagonale  
(type  $\text{Fe}_2\text{As}$  ou C38) (type  $\text{Fe}_2\text{P}$  ou C22)

↓  
structure orthorhombique  
(type  $\text{Co}_2\text{P}$  ou C23)

traduit un renforcement des interactions métal-métal *d-d*, dû à un recouvrement plus grand des orbitales. Ce renforcement des interactions peut être obtenu par: (1) effet de pression, (2) substitution de l'arsenic par le phosphore, (3) substitution d'un élément 3*d* par un élément 4*d* de même configuration électronique externe.

Ainsi, NiCrP présente les deux variétés: l'une hexagonale C22 au-dessous de 800°C, l'autre orthorhombique C23 au-dessus de 1100°C (Guérin & Sergent, 1977).

On devrait s'attendre, d'après cette règle d'évolution [substitution du chrome (3*d*) par le molybdène (4*d*)] à trouver NiMoP de symétrie orthorhombique C23; or NiMoP demeure de symétrie hexagonale C22 dans tout le domaine de température étudié ( $\theta \approx 20 - 1500^\circ\text{C}$ ) alors que NiNbP, par exemple, présente la symétrie orthorhombique C23 (Rundqvist & Nawapong, 1966).

NiMoP apparaît donc, bien qu'étant de structure type  $\text{Fe}_2\text{P}$ , comme une phase originale.

Tableau 3. Distances métal-métal dans NiMoP, Ni<sub>2</sub>P, Mn<sub>2</sub>P et Fe<sub>2</sub>P

Tr-Tr: distance métal-métal entre les atomes occupant les sites tétraédriques; Py-Py: distance métal-métal entre les atomes occupant les sites pyramidaux, etc... Entre parenthèses figurent les rapports Tr-Tr/2rTr, Py-Py/2rPy et Tr-Py/rTr + rPy où rTr et rPy sont les rayons métalliques en coordonnée 12 des éléments occupant respectivement les sites tétraédriques et pyramidaux (Laves, 1956).

	NiMoP	Ni <sub>2</sub> P	Mn <sub>2</sub> P	Fe <sub>2</sub> P
a(Å)	5,861	5,866	6,081	5,865
c(Å)	3,704	3,389	3,460	3,456
c/a	0,632	0,578	0,569	0,589
Tr-Tr	2,541 (1,024)	2,613 (1,054)	2,682 (1,024)	2,610 (1,024)
Py-Py	3,059 (1,092)	3,088 (1,245)	3,199 (1,221)	3,087 (1,220)
Tr-Py(2)	2,704 (1,024)	2,605 (1,048)	2,694 (1,028)	2,630 (1,035)
Tr-Py(4)	2,811 (1,065)	2,678 (1,080)	2,767 (1,056)	2,708 (1,066)

### Etude comparative avec les phases de structure type Fe<sub>2</sub>P

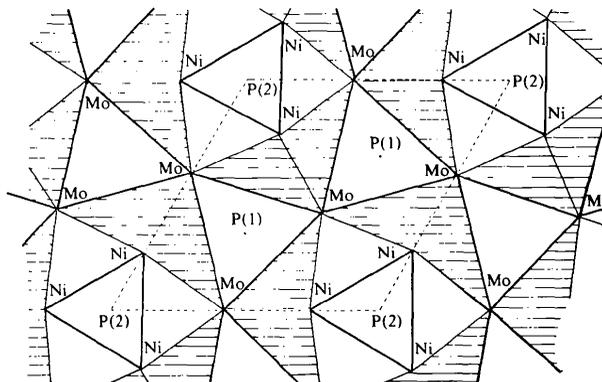
Si la structure des binaires Ni<sub>2</sub>P, Mn<sub>2</sub>P (Rundqvist, 1962) et Fe<sub>2</sub>P (Rundqvist & Jellinek, 1959) est connue, celle des phases ternaires, arséniées ou phosphorées, n'a pas été déterminée à l'exception de celle de NiCoP, résolue par diffraction de neutrons et qui conduit à une répartition statistique du nickel et du cobalt dans les sites tétraédriques et pyramidaux de la structure C22 (Sénateur *et al.*, 1973).

Nous avons donc rassemblé dans le Tableau 3, les distances métal-métal observées dans Ni<sub>2</sub>P, Mn<sub>2</sub>P, Fe<sub>2</sub>P et NiMoP. Ce tableau montre que:

- les distances Py-Py non compatibles avec les liaisons métal-métal dans Ni<sub>2</sub>P, Mn<sub>2</sub>P et Fe<sub>2</sub>P le sont par contre dans NiMoP: en effet, la distance Mo-Mo vaut 3,059 Å et n'est que de 10% supérieure au diamètre métallique du molybdène (2,80 Å); il y a donc formation de motifs Mo<sub>3</sub> reliés entre eux par les sommets;

- les distances Tr-Tr sont plus courtes dans NiMoP que dans Ni<sub>2</sub>P et conduisent à un renforcement des liaisons Ni-Ni dans les clusters triangulaires Ni<sub>3</sub>; ainsi, la distance Ni-Ni passe de 2,613 Å dans Ni<sub>2</sub>P à 2,541 Å dans NiMoP, ce qui conduit à un rapport Tr-Tr/2rTr de 1,024 dans NiMoP au lieu de 1,054 dans Ni<sub>2</sub>P.

La stabilité de la symétrie hexagonale C22 pour NiMoP s'explique par cette augmentation des interactions Ni-Ni: en effet, la valeur 1,024 semble limite pour les interactions Tr-Tr dans les phosphures C22 puisque, si l'on compare les valeurs des rapports Tr-Tr/2rTr dans Fe<sub>2</sub>P et Mn<sub>2</sub>P, on trouve également 1,024; la substitution dans ces binaires du fer ou du manganèse en site pyramidal par le molybdène, ne pouvant augmenter les interactions Tr-Tr, conduit du reste à la symétrie orthorhombique C23 pour les

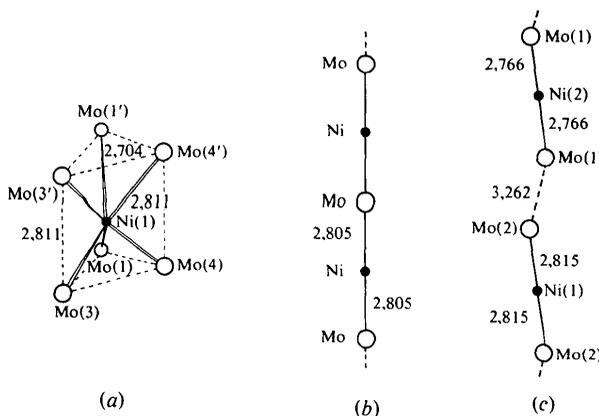
Fig. 2. Disposition, dans NiMoP, des 'clusters' triangulaires Ni<sub>3</sub> et Mo<sub>3</sub>, et des motifs prismatiques NiMo<sub>6</sub>.

composés FeMoP et Mn<sub>1,2</sub>Mo<sub>0,8</sub>P (Guérin & Sergent, 1977).

Enfin, les distances Tr-Py sont de même grandeur dans les quatre composés: les 'clusters' Ni<sub>3</sub> et Mo<sub>3</sub>, qui sont situés à des cotes différentes ( $z = 0$  et  $z = \frac{1}{2}$  respectivement), sont reliés entre eux par l'intermédiaire de liaisons Mo-Ni en zigzag  $d(\text{Mo-Ni}) = 2,704$  Å, Mo-Ni-Mo = 86,46°;  $d(\text{Mo-Ni}) = 2,811$  Å, Mo-Ni-Mo = 82,43° qui déterminent des motifs prismatiques NiMo<sub>6</sub> (Fig. 3a) se développant à l'infini suivant la direction [001]; ces motifs sont reliés par les faces suivant l'axe  $c$  et par les arêtes dans le plan (001).

Notons que toutes ces interactions métal-métal conduisent à un accroissement des distances P-P puisque, de 3,389 Å dans Ni<sub>2</sub>P, les distances P-P deviennent 3,704 Å dans NiMoP.

La Fig. 2 montre la disposition structurale dans NiMoP des 'clusters' Ni<sub>3</sub> et Mo<sub>3</sub>, et des motifs NiMo<sub>6</sub>.

Fig. 3. Représentation des liaisons Mo-Ni: (a) motif prismatique NiMo<sub>6</sub> dans NiMoP, (b) chaîne linéaire infinie -Mo-Ni-Mo- dans NiMoP<sub>2</sub>, (c) motif linéaire Mo-Ni-Mo dans NiMo<sub>3</sub>As<sub>3</sub>.

*Etude comparative des liaisons métal-métal avec celles observées dans NiMoP<sub>2</sub> et NiMo<sub>2</sub>As<sub>3</sub>*

La structure de NiMoP se caractérise ainsi par un renforcement de toutes les interactions métal-métal par rapport au binaire Ni<sub>2</sub>P; c'est la première fois que la symétrie hexagonale C22 se conserve après substitution d'un élément 3d par un élément 4d dans les arséniures et phosphures ternaires. Ce résultat peut s'expliquer par l'existence de liaisons métal-métal privilégiées que donnent le molybdène et le nickel. En effet, dans les structures de NiMoP<sub>2</sub> et de NiMo<sub>2</sub>As<sub>3</sub>, réalisées précédemment, deux types de liaisons différentes Mo-Ni ont été observés: (1) dans NiMoP<sub>2</sub>, dont la structure s'apparente à celle de 2H NbS<sub>2</sub> (Guérin & Sergent, 1976), la succession de prismes MoP<sub>6</sub> et d'octaèdres NiP<sub>6</sub>, accolés par les faces, fait apparaître des chaînes linéaires infinies -Mo-Ni-Mo-, avec des distances Mo-Ni de 2,805 Å (Fig. 3b); par contre, à l'image des composés à sites prismatiques du molybdène, il n'y a pas de liaisons Mo-Mo; (2) dans NiMo<sub>2</sub>As<sub>3</sub>, dont la structure dérive de NiAs (Guérin, Potel & Sergent, 1975) apparaissent, outre les chaînes régulières en zigzag Mo-Mo classiques dans la chimie de cet élément, des chaînes à motifs linéaires créées par la succession d'octaèdres NiAs<sub>6</sub> et MoAs<sub>6</sub> à faces communes, chaînes Mo(2)-Ni(1)-Mo(2)···Mo(1)-Ni(2)-Mo(1)··· avec des distances Mo(2)-Ni(1) de 2,815 Å et Mo(1)-Ni(2) de 2,766 Å (Fig. 3c).

Ainsi, tous les arséniures et phosphures ternaires de

molybdène et de nickel, que nous avons actuellement isolés, se caractérisent par l'existence de fortes liaisons Ni-Mo:  $2,704 \leq d(\text{Ni-Mo}) \leq 2,815$  Å. Après les structures de NiMoP<sub>2</sub> et de NiMo<sub>2</sub>As<sub>3</sub>, celle de NiMoP révèle un nouveau type de liaisons Mo-Ni sous forme de motifs prismatiques NiMo<sub>6</sub> (Fig. 3a).

En conclusion, si Ni<sub>2</sub>P est le seul binaire de type C22, dans lequel il est possible d'augmenter les interactions tétraèdre-tétraèdre par substitution du nickel en site pyramidal par le molybdène ou le tungstène, la stabilité de la structure type Fe<sub>2</sub>P nécessite aussi l'existence de fortes liaisons tétraèdre-pyramide et pyramide-pyramide. Par conséquent, l'absence d'une transformation de phase hexagonale C22 → orthorhombique C23 apparaît normale pour NiMoP et NiWP; NiMoP semble être d'ailleurs le composé de type Fe<sub>2</sub>P le plus stable actuellement connu.

En outre, parmi toutes les phases de symétrie hexagonale de type Fe<sub>2</sub>P (Tableau 4), NiMoP et NiWP présentent les rapports *c/a* les plus élevés, 0,632 et 0,625 respectivement, et apparaissent ainsi comme des composés limites.

#### Références

Tableau 4. Exemples de composés ternaires présentant la structure type Fe<sub>2</sub>P et valeurs de *c/a*

Arséniures ( $0,551 \leq c/a \leq 0,603$ )

CrPdAs	0,551	MnRuAs	0,555
FeVAs	0,569	FeCrAs	0,599
NiMnAs	0,601	CoCrAs	0,603

Phosphures ( $0,558 \leq c/a \leq 0,632$ )

MnTiP	0,558	NiCoP	0,575
NiFeP	0,588	NiCrP	0,598
NiWP	0,625	NiMoP	0,632

Siliciures ( $0,498 \leq c/a \leq 0,554$ )

TiMnSi	0,498	NbCrSi	0,509
ZrRuSi	0,549	NbMnSi	0,554

Germaniures ( $0,534 \leq c/a \leq 0,599$ )

NbCrGe	0,534	NbMnGe	0,555
HgFeGe	0,568	TiCoGe	0,599

- FORSYTH, J. B. & WELLS, M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 412-415.
- FRUCHART, R. & SÉNATEUR, J. P. (1976). 5th Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Uppsala, Suède.
- GUÉRIN, R., POTEI, M. & SERGENT, M. (1975). *Rev. Chim. Minér.* **12**, 335-346.
- GUÉRIN, R. & SERGENT, M. (1976). *J. Solid State Chem.* **18**, 317-323.
- GUÉRIN, R. & SERGENT, M. (1977). *Mater. Res. Bull.* **12**, 381-388.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III, p. 162. Birmingham: Kynoch Press.
- LAVES, F. (1956). *Theory of Alloy Phases*. Cleveland, Ohio: American Society for Metals.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- PREWITT, C. T. (1966). *SFLS-5. A Fortran IV Full-Matrix Crystallographic Least-Squares Program*.
- RUNDQVIST, S. (1962). *Acta Chem. Scand.* **16**, 992-998.
- RUNDQVIST, S. & JELLINEK, F. (1959). *Acta Chem. Scand.* **13**, 425-432.
- RUNDQVIST, S. & NAWAPONG, P. C. (1966). *Acta Chem. Scand.* **20**, 2250-2254.
- SÉNATEUR, J. P., ROUAULT, A., L'HERITIER, P., KRUMBUGEL-NYLUND, A., FRUCHART, R., FRUCHART, D., CONVERT, P. & ROUDAUT, E. (1973). *Mater. Res. Bull.* **8**, 229-238.
- VAND, V., EILAND, P. F. & PEPINSKY, R. (1957). *Acta Cryst.* **10**, 303-306.