

## Synthèse et Caractérisation Structurale d'un Phosphate d'Indium $\text{In}_3\text{P}_2\text{O}_8$ Présentant des Paires In—In

VALÉRIE PELTIER, PAUL L'HARIDON, ROGER MARCHAND\* ET YVES LAURENT

Laboratoire de Chimie des Matériaux, URA 1496 CNRS 'Verres et Céramiques', Université de Rennes I, 35042 Rennes CEDEX, France. E-mail: rmarchan@univ-rennes.fr

(Reçu le 3 novembre 1995; accepté le 18 mars 1996)

### Abstract

The crystal structure of the new indium phosphate  $\text{In}_3\text{P}_2\text{O}_8$  has been determined from single crystal data. The unit cell is cubic [space group  $I\bar{4}3d$  ( $Z = 8$ )] with  $a = 11.152(1)\text{Å}$ . The structure is characterized by a three-dimensional arrangement of isolated  $\text{PO}_4^{3-}$  tetrahedra forming the anionic network, while the electro-neutrality is insured by  $(\text{In}—\text{In})^{4+}$  cationic pairs. The In—In distance, equal to  $2.630(1)\text{Å}$ , is the shortest In—In bond ever found. Powdered  $\text{In}_3\text{P}_2\text{O}_8$  can be synthesized from a mixture of 4  $\text{InPO}_4$ :1  $\text{In}_2\text{O}_3$  after thermal reduction under  $\text{H}_2$ .

### 1. Introduction

Le passage du gallium à l'indium dans la série des phosphates  $\text{MPO}_4$ , où  $M$  désigne un élément du groupe  $\text{III}_A$ , se traduit par un changement de structure. En effet, alors que  $\text{GaPO}_4$ ,  $\text{AlPO}_4$  et  $\text{BPO}_4$  présentent des structures analogues à celles des variétés de la silice, avec les atomes  $M$  en coordination tétraédrique, les atomes d'indium dans  $\text{InPO}_4$  sont en coordination octaédrique (Mooney, 1956). Il en est de même dans le phosphate hydraté  $\text{InPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Mooney-Slater, 1961). Quant à  $\text{In}(\text{PO}_3)_3$  et  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ , autres phosphates d'indium connus, aucune donnée n'est disponible jusqu'à présent concernant leur structure (Ensslin, Dreyer & Lessmann, 1947; Deichman, Tananaev, Ezhova & Palkina, 1970). Dans la présente étude, on a mis en évidence un nouveau phosphate d'indium de formule  $\text{In}_3\text{P}_2\text{O}_8$  dont on a réalisé l'étude structurale.

### 2. Etude structurale

Les monocristaux utilisés pour la détermination de la structure ont été obtenus après chauffage en ampoule de silice scellée sous vide, à la température de 973 K, d'un mélange de poudres de nitrure d'indium  $\text{InN}$  et d'oxynitrure de phosphore  $\text{PON}$  pastillé (rapport atomique In/P = 1) A l'ouverture de l'ampoule après 30 jours, des cristaux incolores et transparents ayant la forme d'aiguilles avaient crû à la surface de la pastille comme le montre le cliché de microscopie à balayage de

la Fig. 1. Le cristal étudié avait la forme d'un parallélépipède de dimensions  $0,8 \times 0,1 \times 0,075\text{ mm}$ .

La détermination des paramètres de la maille cristalline a été faite à partir de 25 réflexions, avec  $8,58 \leq \theta \leq 13,52^\circ$ . L'indexation automatique de ces pics de diffraction conduit à une maille rhomboédrique de paramètre  $9,65\text{Å}$  et d'angle  $109,4^\circ$ . Cette maille rhomboédrique s'inscrit dans une maille cubique de volume double dont le paramètre, après affinement des positions de pics de diffraction, est trouvé égal à  $11,152(1)\text{Å}$ , comme indiqué dans le Tableau 1. Ces résultats ainsi que les mesures des intensités des pics de diffraction ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre automatique quatre cercles CAD-4 Enraf-Nonius équipée d'une anticathode de molybdène et d'un monochromateur de graphite. Les intensités ont été mesurées avec un balayage de type  $\omega$ - $2\theta$  avec une amplitude de  $(1 + 0,35 \tan \theta)^\circ$  et une ouverture de compteur de  $(2 + 0,50 \tan \theta)\text{ mm}$ .

Au cours de l'enregistrement des données, un contrôle d'intensité effectué toutes les heures sur trois réflexions ainsi que trois contrôles d'orientation toutes les 250 réflexions ont permis de vérifier la bonne stabilité du cristal. La variation d'intensité observée au cours de l'enregistrement est de  $-0,4\%$ . Le nombre total de pics de diffraction enregistrés dans l'espace



Fig. 1. Image en microscopie électronique à balayage (MEB) de monocristaux de  $\text{In}_3\text{P}_2\text{O}_8$  en forme d'aiguilles ( $\times 100$ ).

Tableau 1. *Données expérimentales*

Données cristallines	
Formule chimique	In <sub>3</sub> O <sub>8</sub> P <sub>2</sub>
Masse moléculaire	534,40
Système cristallin	Cubique
Groupe d'espace	<i>I</i> 43 <i>d</i>
<i>a</i> (Å)	11,152 (1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1387,0
<i>Z</i>	8
<i>D<sub>x</sub></i> (Mg m <sup>-3</sup> )	5,12
Radiation X utilisée	Mo <i>K</i> α
Longueur d'onde utilisée (Å)	0,7107
No. de réflexions utilisées pour la mesure des paramètres de la maille	25
Domaine en $\theta$ (°)	8,58–13,52
$\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	10,218
Température (K)	293 (2)
Forme du cristal	Aiguille
Dimensions du cristal (mm)	0,8 × 0,1 × 0,075
Couleur du cristal	Incolore
Collection des données	
Diffractionmètre	Enraf–Nonius CAD-4
Méthode de collection des données	$\omega/2\theta$
Méthode de correction d'absorption	$\Delta F$ (DIFABS; Walker & Stuart, 1983)
<i>T<sub>min</sub></i>	0,30
<i>T<sub>max</sub></i>	1,00
No. de réflexions mesurées	2411
No. de réflexions indépendantes	407
No. de réflexions observées	338
Critère de sélection	$I > 3\sigma(I)$
<i>R<sub>int</sub></i>	0,020
$\theta_{\max}$ (°)	40,0
Domaine des indices <i>h, k, l</i>	0 → <i>h</i> → 20 0 → <i>k</i> → 20 0 → <i>l</i> → 20
No. de réflexions de référence	3
Intervalle (min)	60
Variation d'intensité (%)	–0,4
Affinement	
Affinement sur	<i>F</i>
<i>R</i>	0,030
<i>wR</i>	0,045
<i>S</i>	1,26
No. de réflexions utilisées	338
No. de paramètres affinés	22
Schéma de pondération	$w = 4F_o^2/[\sigma^2(F_o)^2 + (0,06F_o^2)^2]$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0,02
$\Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	1,59
$\Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0,77
Méthode de correction d'extinction	Secondaire (Becker & Coppens, 1975)
Coefficient d'extinction	$9,4 \times 10^{-7}$
Origine des facteurs de diffusion atomique	<i>International Tables for X-ray Crystallography</i> (1974, Vol. IV)

0–*h*, 0–*k*, 0–*l* est de 2411. Après correction de Lorentz-polarisation et moyenne des réflexions équivalentes (*R<sub>int</sub>* = 0,020) il reste 407 *hkl* indépendants.

L'étude des extinctions systématiques a permis de déterminer deux groupes spatiaux possibles: *I*43*d* et *Ia*3*d*; c'est le groupe *I*43*d* (numéro 220) qui a été confirmé lors de la résolution de la structure. Cette résolution a été effectuée à partir de l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle qui a permis de placer l'atome d'indium en position 24*d* du groupe spatial *x* 0 1/4 avec une valeur de *x* proche de 0,5. Les positions des atomes de phosphore et d'oxygène ont été obtenues à partir de calculs de séries de Fourier-différence. Avant affinement de la structure et en raison

de la valeur élevée (102,18 cm<sup>-1</sup>) du coefficient d'absorption, une correction d'absorption empirique utilisant le programme *DIFABS* (Walker & Stuart, 1983) a été effectuée sur l'ensemble des pics de diffraction enregistrés. Les derniers affinements ont porté sur 338 réflexions indépendantes telles que  $I \geq 3\sigma(I)$ . Les valeurs finales des facteurs *R* et *wR* sont respectivement: 0,030 et 0,045, la fonction minimisée étant  $\sum w(|F_o| - |F_c|)^2$  avec  $w = 4F_o^2/[\sigma^2(F_o)^2 + (0,06F_o^2)^2]$ , la valeur de  $\Delta/\sigma_1$  est de 0,02 et le coefficient d'extinction secondaire est de  $9,4 \times 10^{-7}$ . Les valeurs concernant l'enregistrement des données ainsi que l'affinement de la structure sont rassemblées dans le Tableau 1. Tous les calculs de structure ont été effectués à l'aide du système de programmes *SDP* (B. A. Frenz & Associates, 1982), le facteurs de diffusion atomique *f*, *f'*, *f''* sont tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Vol. IV). Les derniers affinements ont porté sur 22 variables incluant les paramètres de position et les facteurs d'agitation thermique anisotrope dont les valeurs sont données dans le Tableau 2.\*

### 3. Description et discussion de la structure

La structure de In<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est constituée de tétraèdres PO<sub>4</sub> indépendants dont le réseau tridimensionnel forme des cages occupées par des doublets In—In comme le montre la Fig. 2. Le Tableau 3 donne les valeurs des distances et angles de liaison. Les tétraèdres PO<sub>4</sub> sont constitués d'un atome de phosphore environné par 3 atomes O1 à une distance de 1,524 (4) Å et par un atome O2 à une distance de 1,574 (2) Å, significativement

\* La liste des facteurs de structure observés et calculés ont été déposés à l'IUCr (Références DU0405). On peut en obtenir des copies en s'adressant à The Managing Editor, *International Union of Crystallography*, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

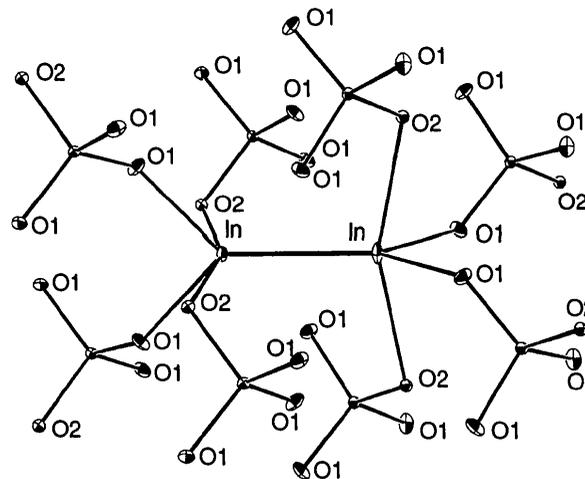


Fig. 2. Doublet In—In et réseau des tétraèdres PO<sub>4</sub> environnants [vue ORTEP (Johnson, 1965) 50% de probabilité pour les ellipsoïdes].

Tableau 2. *Coordonnées atomiques (Å) réduites avec leurs écarts-types entre parenthèses*

Le Beq est défini comme:

$$(4/3)[a^2 B(1, 1) + b^2 B(2, 2) + c^2 B(3, 3) + ab(\cos \gamma) B(1, 2) + ac(\cos \beta) B(1, 3) + bc(\cos \alpha) B(2, 3)].$$

Les facteurs de température anisotropes sont exprimés par l'expression:

$$\exp[-(B(1, 1) \cdot h^2 + B(2, 2) \cdot k^2 + B(3, 3) \cdot l^2 + B(1, 2) \cdot hk + B(1, 3) \cdot hl + B(2, 3) \cdot kl)].$$

Atome	Site	x	y	z	$B_{eq}$ (Å <sup>2</sup> )
In	(24d)	0,49291 (4)	0,000	0,250	1,757 (7)
P	(16c)	0,29672 (8)	0,2967	0,2967	1,017 (5)
O1	(48e)	0,3805 (3)	0,3671 (3)	0,2149 (4)	1,82 (5)
O2	(16c)	0,2152 (2)	0,2152	0,2152	1,14 (1)

Atome	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)
In	0,00174 (2)	0,00286 (3)	0,00599 (3)	0	0	0,00103 (4)
P	0,00204 (3)	B(1,1)	B(1,1)	-0,00017 (8)	B(1,2)	B(1,2)
O1	0,0039 (2)	0,0042 (2)	0,0028 (2)	-0,0039 (3)	-0,0002 (3)	0,0001 (3)
O2	0,0023 (1)	B(1,1)	B(1,1)	-0,0004 (2)	B(1,2)	B(1,2)

Tableau 3. *Principales distances interatomiques (Å) et angles (°) de liaison. Les écarts-types sont donnés entre parenthèses*

In—O1	2,084 (3)	P—O2	1,574 (2)
In—O2	2,4757 (5)	O1—O1	2,514 (5)
In—In	2,6298 (6)	O1—O2	2,504 (4)
P—O1	1,524 (4)	In—P	3,3788 (2)
In—In—O1	132,73 (8)	O2—In—O2	158,36 (9)
In—In—O2	100,82 (6)	O1—P—O1	111,1 (2)
O1—In—O1	94,7 (1)	O1—P—O2	107,8 (2)
O1—In—O2	86,7 (1)	In—O1—P	132,0 (2)
O1—In—O2	78,5 (1)	In—O2—In	107,70 (7)
		In—O2—P	111,10 (7)

dans une configuration proche d'un plan, alors que l'ensemble des deux O2 liés au premier indium et des deux O1 liés au second indium est proche d'un plan perpendiculaire au précédent, l'angle dièdre des deux plans étant de 87,10°.

L'existence de paires In—In a déjà été mise en évidence dans d'autres composés de l'indium, notamment dans le sulfure InS (Schubert, Dörre & Günzel, 1954; Duffin & Hogg, 1966; Hogg & Duffin, 1966; Takarabe, Wakamura et Ogawa, 1983) et dans le sélénure InSe (Likforman, Carré, Etienne & Bachet,

différente de la distance P—O1. Dans le phosphate d'indium InPO<sub>4</sub> (Mooney, 1956), on observe au contraire des tétraèdres PO<sub>4</sub> réguliers avec des distances P—O de 1,56 Å. De ce fait, dans In<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, l'atome de phosphore est légèrement déplacé par rapport au centre du tétraèdre vers la base constituée par les trois atomes d'oxygène O1, en accord avec les angles O1—P—O1 111,1(2)° et O1—P—O2 107,8(2)° respectivement supérieurs et inférieurs à l'angle tétraédrique de 109,4°. Chaque atome O1 est lié à un atome d'indium alors que O2 est lié à trois atomes d'indium dont les positions sont reliées par la symétrie de l'axe ternaire, comme le montre la Fig. 3.

Les atomes d'indium forment des doublets parallèles aux vecteurs qui définissent la maille cristalline avec une distance In—In particulièrement courte 2,630(1) Å, si on la compare, par exemple, à la distance des atomes d'indium dans le métal lui-même 3,24 Å. Ils sont environnés par huit atomes d'oxygène, quatre O1 à une distance In—O1 de 2,084(3) Å et quatre O2 à une distance In—O2 de 2,476(1) Å, chacun des atomes d'oxygène appartenant à un tétraèdre PO<sub>4</sub> différent. La paire In—In est donc située à l'intérieur d'une cage formée par huit tétraèdres PO<sub>4</sub>.

L'ensemble constitué par les deux atomes O1 liés au premier In et les deux atomes O2 liés au deuxième In est

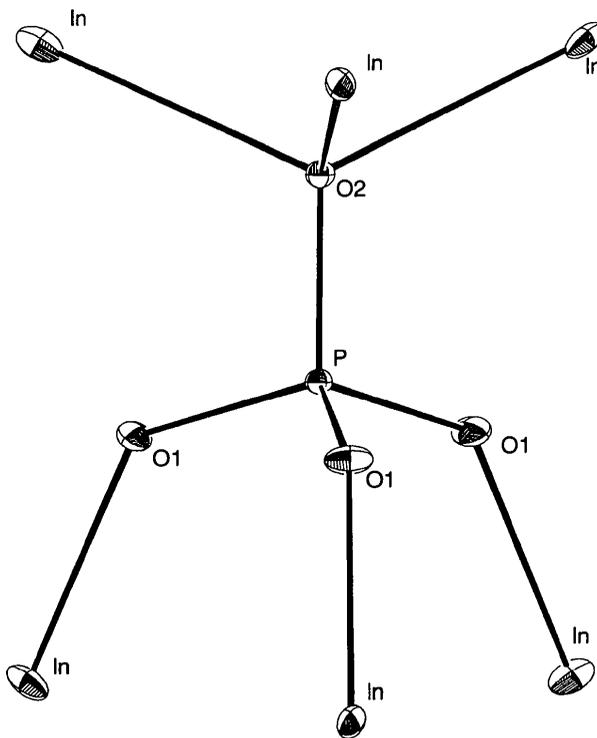


Fig. 3. *Tétraèdre PO<sub>4</sub> et liaisons O—In correspondantes.*

1975; Nagpal & Ali, 1976; Popovic, Tonejc, Grzeta-Plenkovic, Celustka & Trojko, 1976; Rigoult, Rimsky & Kuhn, 1980). Les 'monosulfure' et 'monosélénure' d'indium doivent donc être formulés préférentiellement In<sub>2</sub>S<sub>2</sub> et In<sub>2</sub>Se<sub>2</sub>.

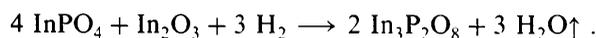
Dans le phosphate In<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> on observe une distance In—In de 2,630 Å, beaucoup plus courte que dans le sulfure (2,806 Å) et dans le sélénure (2,746 Å) précédents. Cette courte distance traduit la nature particulièrement covalente de la liaison In—In qui résulte du fait que les interactions entre la paire d'atomes d'indium et les tétraèdres PO<sub>4</sub> qui l'environnent présentent un caractère ionique beaucoup plus marqué que celui des liaisons In—S ou In—Se. La structure de In<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> peut alors être décrite comme constituée d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> formant le réseau anionique, l'électroneutralité étant assurée par des paires cationiques (In—In)<sup>4+</sup>, et sa formule s'écrit (In<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>4+</sup>(PO<sub>4</sub>)<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

On connaît des dihalogénures d'indium, comme le diiodure InI<sub>2</sub> (Beck, 1984) pour lesquels on pourrait supposer *a priori* une analogie avec les composés précédents, mais il n'en est rien. On n'observe dans InI<sub>2</sub> aucune paire In—In, pas davantage qu'un état divalent de l'indium, mais deux sortes d'ions indium y coexistent, In<sup>I</sup> monovalent et In<sup>III</sup> trivalent: In<sup>I</sup>In<sup>III</sup>I<sub>4</sub>.

#### 4. Conclusion

Le phosphate In<sub>3</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8</sub> se différencie nettement des autres phosphates d'indium par la présence de doublets In—In. Il constitue même à notre connaissance un premier exemple de phosphate métallique comportant des paires métal—métal.

Souignons enfin qu'on a pu réaliser sa préparation sous forme massive par réduction sous hydrogène à 673 K d'un mixte de composition 4 InPO<sub>4</sub>:1 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



#### References

- B. A. Frenz & Associates Inc. (1982). *SDP Structure Determination Package*. College Station, Texas, USA.
- Beck, H. P. (1984). *Z. Naturforsch. Teil B*, **39**, 310–313.
- Becker, P. J. & Coppens, P. (1975). *Acta Cryst.* **A31**, 417–425.
- Deichman, E. N., Tananaev, I. V., Ezhova, Zh. A. & Palkina, K. K. (1970). *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater* **6**(9), 1645; *Inorg. Mater* (Engl. Transl.) **6**, 1449–1452.
- Duffin, W. J. & Hogg, J. H. C. (1966). *Acta Cryst.* **20**, 566–569.
- Ensslin, F., Dreyer, J. & Lessmann, O. (1947). *Z. Anorg. Chem.* **254**, 315–318.
- Hogg, J. H. C. & Duffin, W. J. (1966). *Phys. Status Solidi*, **18**, 755–758.
- Johnson, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Likforman, A., Carré, D., Etienne, J. & Bachet, B. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 1252–1254.
- Mooney, R. C. L. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 113–117.
- Mooney-Slater, R. C. L. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1140–1146.
- Nagpal, K. C. & Ali, S. Z. (1976). *Indian J. Pure Appl. Phys.* **14**, 348–351.
- Popovic, S., Tonejc, A., Grzeta-Plenkovic, B., Celustka, B. & Trojko, R. (1976). *J. Appl. Cryst.* **12**, 416–420.
- Rigoult, J., Rimsky, A. & Kuhn, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 916–918.
- Schubert, K., Dörre, E. & Günzel, E. (1954). *Naturwissenschaften*, **41**, 448–449.
- Takarabe, K., Wakamura, K. & Ogawa, T. (1983). *J. Phys. Soc. Jpn*, **52**(2), 686–693.
- Walker, N. & Stuart, D. (1983). *Acta Cryst.* **A39**, 159–166.