

Sur la Nature des Liaisons dans les Composés I-V*

PAR J. P. SUCHET

Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du C. N. R. S., Bellevue (S & O), France†

(Reçu le 22 mars 1960 et révisé le 30 juin 1960)

The work of Krebs has shown that homopolar bonds are commoner in mineral crystals than was formerly assumed, and Mooser & Pearson have suggested that they are an essential prerequisite for the appearance of semiconducting properties. In former papers the electronic rules for predicting semiconduction were generalized, and the notion of a compensated structure was introduced. The nature of bonds in the binary compounds of elements of the first and fifth columns of periodic table are considered here in the light of previous work; these compounds are almost all known to be semiconductors.

The consideration of partial covalent lattices, already proposed for the structure DO_3 and $B32$, is extended to the structure DO_{18} of $AsNa_3$ and to the structure of $AsLi$. In the first it is shown that interstitial 'molecules' of Na_2 exist, without bonds with the plane nets of type $B12$, and that in the second there are helical covalent chains of the type $A8$. The interatomic distances in these different structures serve as a foundation for the calculation of the atomic contributions of elements I and V to the bond lengths for different types of orbitals. It is first shown that these contributions vary regularly as a function of the formal charges which the covalent formulae assign to the chemical symbols of the elements, and secondly that they permit the establishment of conditions of stability for the different structures.

A simplification of the *Strukturbericht* classification is proposed for structures partially homopolar.

1. Introduction

Durant ces dernières années, l'intérêt manifesté précédemment par les physiciens pour les propriétés semiconductrices des éléments Ge et Si s'est étendu à de nombreux composés connus de longue date pour être des semiconducteurs, et les chimistes ont commencé à s'intéresser à la nature des liaisons dans leurs cristaux. On savait d'autre part que dans certains cas, les distances interatomiques s'écartent sensiblement de la somme des rayons ioniques. Ainsi, si nous utilisons les valeurs calculées pour ceux-ci par Goldschmidt, la contraction est de l'ordre de 4% pour PbS et $PbSe$, de 7% pour $PbTe$ et PbI_2 et de 8% pour les doubles couches $BiTe$ des composés Bi_2Te_3 et Bi_2Te_2S . Il était donc assez naturel d'établir un lien entre l'existence d'une fraction homopolaire dans les liaisons interatomiques et l'apparition de propriétés semiconductrices.

Krebs & Schottky (1954) ont rappelé à Innsbruck en 1953 que les caractéristiques essentielles des semiconducteurs, à savoir leur conductibilité propre et leur photoconductivité, sont dues aux électrons de valence des atomes intervenant dans la formation de leur réseau cristallin et que l'influence de ceux-ci reste déterminante lorsque le semiconducteur est dopé par des impuretés. Ces auteurs ont développé l'idée que la considération de liaisons partiellement homopolaires était possible dans la plupart des composés semicon-

ducteurs connus et permettait d'expliquer leur structure cristallographique. La question a été reprise en détail par Krebs à Amsterdam (1954) et dans une série d'articles ultérieurs (1955), (1956), (1957), qui ont montré l'influence du type d'orbitales atomiques utilisées sur le nombre de coordination des atomes constituant le réseau cristallin.

Mooser & Pearson (1956a) ont alors essayé de dégager une règle électronique simple reflétant un type de liaison particulier aux semiconducteurs, ayant en vue l'utilisation d'une telle règle pour la prédiction de la semiconductibilité. Observant que la différence d'électronégativité entre atomes constituant les composés binaires est généralement inférieure à l'unité, ce qui correspond d'après Pauling (1948) à un caractère ionique de 25% au plus, ils ont conclu que la semiconductibilité était essentiellement liée à l'existence d'un réseau continu de liaisons homopolaires, et suggéré que l'occupation de tous les niveaux électroniques s et p , qui est de règle dans le cas des éléments, pouvait n'être réalisée que pour un atome sur deux dans le cas des composés. L'application de cette règle à différents semiconducteurs connus a été précisée par ces auteurs à Rugby (1956b) et dans diverses publications ultérieures (1956c), (1957), (1958).

L'extension de cette règle aux familles de composés où la liaison n'est pas tétraédrique a été ensuite proposée par Suchet (1959), qui a également introduit la notion de 'réseau compensé' en généralisant certaines remarques de Krebs sur l'existence d'ions dans les sites interstitiels de réseaux homopolaires, et justifié les translocations électroniques nécessaires par

* Communication présentée au 5e Congrès International de Cristallographie, Cambridge 1960.

† Précédemment lié à la Cie Saint-Gobain, où cette étude a été commencée.

l'adoption systématique d'une notation covalente pure permettant d'établir des règles de filiation à partir de quelques composés binaires simples. Les règles du type de celle de Mooser & Pearson doivent alors être appliquées au réseau partiel covalent, leur vérification par l'ensemble du réseau ne pouvant qu'être accidentelle. Cette conception, qui s'est révélée intéressante dans le cas de la tellurobismuthite Bi_2Te_3 , sera mieux comprise dans la section 2, à propos des structures $D0_3$ (Li_3Bi) et $B32$ (NaTl).

Tableau 1. *Types de structure des composés I₃V*

Atomes V_B		N	P	As	Sb	Bi
Atomes I_A	Li	'Li ₃ N'	$D0_{18}$	$D0_{18}$	$\alpha D0_3$	$D0_3$
	Na			$D0_{18}$		$D0_{18}$
	K	$D0_{18}$	$D0_{18}$	$D0_{18}$	$D0_{18}$	
	Rb		$D0_{18}(?)$?		
	Cs		$B32$?		

Tableau 2. *Types de structure des composés I.V*

Atomes V_B		N	P	As	Sb	Bi
Atomes I_A	Li			'LiAs'	?	$\alpha L10$
	Na			'LiAs'	'LiAs'	L10
	K			'LiAs' (?)		
	Rb					
	Cs				?	

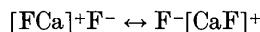
Nous nous proposons dans le présent article d'examiner successivement — à la lumière des travaux précédents — les diverses structures dans lesquelles cristallisent les composés binaires unissant les éléments des colonnes I_A (alcalins) et V_B de la classification périodique. L'intérêt de ces composés provient du fait que le caractère semiconducteur de la plupart d'entre eux a été récemment reconnu ou confirmé, notamment par Mooser & Pearson (1956*d*) pour Li_3Bi , par Sommer (1943) et par Miyazawa *et al.* (1952), (1952) pour Cs_3Sb , par Spicer (1958) pour Na_3Sb et K_3Sb et par Ougai *et al.* (1959) pour NaSb . Les Tableaux 1 et 2 indiquent, d'après Hansen (1958), les différents types de structure reconnus pour les composés de formules I_3V et $I.V$. Les symboles utilisés sont ceux du Strukturbericht. Nous rappellerons d'abord les travaux antérieurs très complets sur les structures $D0_3(\text{Li}_3\text{Bi})$ et $B32(\text{NaTl})$, puis nous examinerons plus longuement les structures 'Li₃N' et $D0_{18}(\text{Na}_3\text{As})$, et nous terminerons par les structures 'LiAs' et L10(AuCu).

2. Nature des liaisons dans les structures $D0_3$ et $B32$

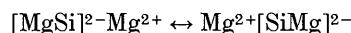
Le travail principal relatif à la structure de Li_3Bi est dû à Zintl & Brauer (1935*a*), qui trouvent une structure cubique à faces centrées avec des positions des atomes correspondant à celles précédemment identifiées dans l'alliage Cu_3Al et le composé BiF_3 . La structure des deux premiers est par conséquent anti-iso-

morphe de la structure $D0_3$. Ces auteurs déterminent une valeur de 2,90 Å pour la plus courte distance interatomique Li-Bi et concluent à l'existence d'un réseau ionique malgré la contraction que ce chiffre révèle.

Krebs (1955), (1956) remarque que dans la structure $C1$ de la fluorite, l'environnement tétraédrique de l'anion témoigne de l'existence de liaisons partiellement homopolaires, et envisage l'existence d'une résonance telle que :



ou bien



où la translocation électronique envisagée permet de retrouver pour les atomes entre crochets la formule électronique des atomes de carbone dans la structure $A4$ du diamant. Dans les cristaux mixtes formés par CaF_2 et YF_3 , des ions fluor s'insèrent dans des sites où ils sont environnés par d'autres ions fluor, en contradiction avec la règle de valence électrostatique de Pauling, et entraînent un élargissement du réseau. De même, les sites octaédriques libres de la structure $C1$ sont remplis dans la structure $D0_3$ de BiF_3 par des ions fluor, ce qui n'est explicable que si l'on y considère le sous-réseau $C1$ comme le support d'une charge positive. Passant alors à $\beta\text{Li}_3\text{Sb}$ et Li_3Bi , cet auteur suppose l'existence de réseaux $[\text{Li}_2\text{Sb}]^-$ et $[\text{Li}_2\text{Bi}]^-$ du type $C1$, le troisième atome de lithium s'insérant sous forme d'un ion Li^+ dans les sites interstitiels de ces réseaux.

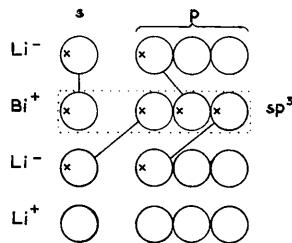


Fig. 1. Schéma de liaisons dans Li_3Bi (d'après Mooser & Pearson).

Mooser & Pearson (1956*b* et *c*) estiment aussi que la présence supplémentaire d'atomes de lithium dans les sites octaédriques, nécessaire à la neutralité du réseau, n'intervient pas dans le système de liaisons, et proposent le schéma de liaisons de la Fig. 1, où les cercles représentent les états quantiques s et p et les croix les électrons les occupant. On voit que les translocations électroniques proposées aboutissent à des formules électroniques identiques à celles de Mg_3Sn . On remarquera que ce schéma est inapplicable à Li_3Pb qui cristallise dans la même structure puisque l'un des états p du lithium y resterait vide. Le composé Li_3Pb a effectivement une conductibilité métallique.

Nous faisons des réserves sur ce schéma pour les deux raisons suivantes: d'une part les deux états p

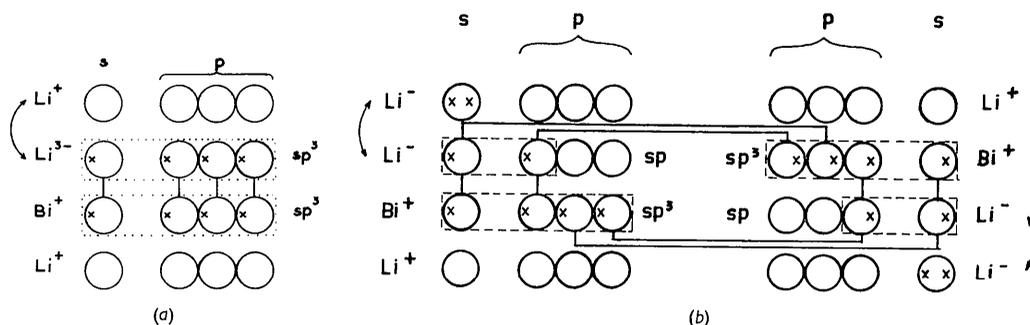


Fig. 2. (Schémas de liaisons dans Li_3Bi (avec résonance)).

inoccupés dans les atomes de lithium notés Li^- permettraient une conductibilité métallique, d'autre part il n'est tenu aucun compte du phénomène de résonance envisagé ci-dessus. Nous sommes alors conduits à écrire le schéma de la Fig. 2a, traduisant très exactement les vues de Krebs, où un atome de lithium est dépourvu de tout électron au niveau $n=2$, tandis que 4 électrons résonnent entre les deux autres atomes de lithium restants. Ce déplacement massif de 4 électrons est toutefois peu vraisemblable et nous pouvons finalement adopter celui de la Fig 2b où, pour plus de clarté, deux molécules sont représentées. Il suppose pour un atome de lithium des orbitales hybrides sp déformées en direction résonnant entre les 4 directions tétraédriques, ce qui n'est pas incompatible avec la considération usuelle de rayons covalents tétraédriques, imposée par la coordinance 4. Nous verrons à la section suivante l'intérêt de ce nouveau schéma.

Pour la structure $B32$ de Cs_3Sb , le travail principal est dû à Jack & Wachtel (1957) qui, outre la détermination de la structure cristallographique et de la position des atomes, étudie la nature des liaisons interatomiques. Ces auteurs concluent à une structure identique à celle de $NaTl$ avec interpénétration des deux réseaux de type $A4$, le réseau Tl étant ici constitué par des atomes de caesium et d'antimoine — distants de 3,96 Å — en nombre équivalent, et le réseau Na par des atomes de caesium. Zintl & Woltersdorf (1935) ayant remarqué qu'une translocation électronique Na^+Tl^- confère à l'atome de thallium la possibilité de former avec les atomes identiques des liaisons tétraédriques, les auteurs précédents concluent dans les cas de Cs_3Sb à l'existence d'un réseau Cs^3-Sb^+ de type $B3$ dont les ions Cs^+ occupent les

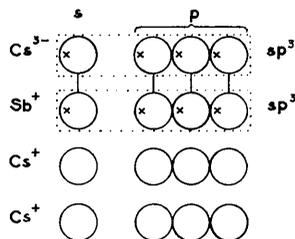


Fig. 3. Schéma de liaisons dans Cs_3Sb .

sites interstitiels. Nous représentons donc ce composé par le schéma de liaisons de la Fig. 3 et remarquons qu'il constitue un nouvel exemple de réseau compensé.

L'étroite relation qui existe entre la structure $D0_3$ de Li_3Bi et la structure $B32$ de Cs_3Sb est illustrée par la Fig. 4 que nous empruntons à l'intéressante étude de Wells (1958) de même que le Tableau 3 indiquant la répartition des atomes dans les sites tétraédriques des structures qui comportent une apparente coordinance de 8, telles que BiF_3 et $NaTl$.

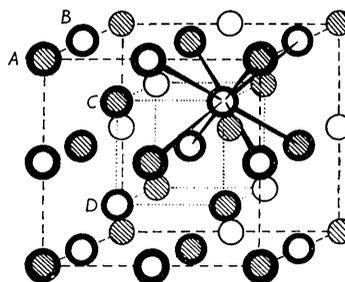


Fig. 4. Sites cristallographiques des structures $D0_3$ et $B32$ (d'après Wells).

Tableau 3. Répartition des atomes dans les sites de la Fig. 4.

Sites de la Fig. 4	A	B	C	D
Composés	$CsCl$	Cl	Cl	Cs
	BiF_3	F	F	Bi
	Li_3Bi	Li	Li	Bi
	$NaTl$	Na	Tl	Tl
	Cs_3Sb	Cs	Cs, Sb	Cs, Sb

Les distances interatomiques déterminées dans les composés qui cristallisent dans les deux structures précédentes, vont nous permettre de compléter en ce qui concerne les alcalins le tableau des contributions atomiques aux longueurs de liaison ou 'rayons' covalents tétraédriques de Pauling (1948). On peut en effet admettre que les rayons covalents du plomb et du bismuth sont égaux pour la coordinance 8, puisqu'ils le sont pour la coordinance 4 et qu'il s'agit du même type de liaison, avec résonance pivotante dans le

premier cas. La comparaison des distances atomiques dans Mg_2Pb et $[Li_2Bi]^-$ permet alors d'atteindre le rayon du lithium, et la série des composés I_2VI cristallisant dans la structure $C1$ donne ceux de Na, K et Rb. Après retouche de ces rayons, en tenant compte de la décroissance régulière qu'il est logique d'attendre en fonction du numéro atomique, on obtient :

$$Li_{IV}=1,35, Na_{IV}=1,70, K_{IV}=2,05, \\ Rb_{IV}=2,25, Cs_{IV}=2,55.$$

3. Nature des liaisons dans les structures ' Li_3N ' et DO_{18}

D'après l'étude de Zintl & Brauer (1935*b*), les deux tiers des atomes de lithium dans Li_3N forment un réseau hexagonal plan centré par les atomes d'azote, et la liaison entre les plans superposés est assurée par les atomes de lithium restants, équidistants des atomes d'azote de deux plans voisins. Dans la structure DO_{18} du composé Na_3As , l'étude de Brauer & Zintl (1937) révèle l'existence d'un réseau NaAs ayant la structure $B12$ du nitrure de bore, les deux atomes de sodium restants étant situés entre les couches successives, sur la normale au plan du réseau passant par l'atome d'arsenic. Krebs (1956), passant en revue les principales phases de Zintl, envisage pour ces deux structures l'existence de liaisons partiellement homopolaires et indique brièvement la possibilité d'une liaison par hybride sp^2 avec résonance $N-6Li$ dans la première, et sans résonance. $Na-3As$ dans la seconde.

L'existence de vides importants dans ces structures ne permet pas d'envisager des liaisons métalliques et nous remarquerons que les distances $Li-N$ et $Na-As$ dans les réseaux sont respectivement de 2,11 et 2,94 Å, ce qui représente des contractions de 9% et 7% par rapport aux sommes des rayons ioniques de Pauling. La forte contraction relative à Li_3N écarte donc une structure essentiellement ionique, bien que la différence d'électronégativités entre les éléments de ce composé soit de 2, correspondant à un caractère ionique de 60%. Puisque l'arrangement hexagonal plan des deux atomes dans ces deux structures impose la considération de réseaux partiels du type $A9$ ou $B12$, l'établissement des liaisons — avec ou sans résonance — par hybrides sp^2 y prend 6 électrons de valence sur les 8 disponibles dans la formule, et il convient de déterminer dans quels états quantiques se trouvent les deux derniers. Pour la structure DO_{18} , la proximité des deux atomes alcalins restants rend vraisemblable l'existence de 'molécules' interstitielles formées avec une liaison s . Pour la structure de Li_3N par contre, une telle hypothèse est impossible et nous devons considérer que l'atome de lithium situé entre deux plans successifs résonne entre les deux atomes d'azote de ces plans, son électron s étant excité dans un état p .

La Fig. 5 indique le schéma de liaisons correspondant pour Li_3N et on remarquera l'analogie entre le

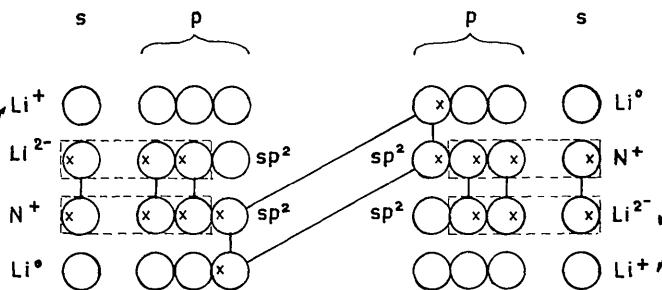


Fig. 5. Schéma de liaisons dans Li_3N (avec résonance).

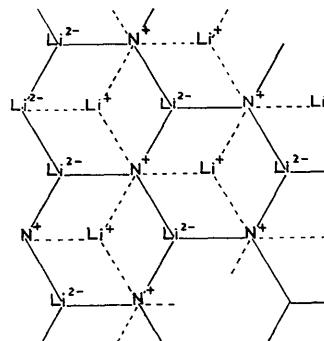
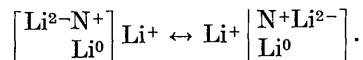


Fig. 6. Liaisons dans le plan du réseau Li_3N .

phénomène de résonance qui y est représenté pour la liaison par orbitales hybrides sp^2 avec celui qui est représenté sur la Fig. 2(a) pour la liaison par orbitales hybrides sp^3 . Un schéma simplifié tel que celui de la Fig. 1 est ici impossible, le nombre d'états quantiques de l'hybride sp^2 étant impair. La Fig. 6 précise ce phénomène de résonance (traits pleins — traits pointillés) dans le réseau plan considéré. Les translocations électroniques notées sur ces figures sont celles qui seraient nécessaires pour que nous retrouvions dans les atomes des réseaux partiels des formules électroniques comparables à celle du carbone dans la structure $A9$ du graphite (électrons π exceptés). Nous écrivons alors ces composés $[Na^{2-}As^{2+}]Na_2$ et $[LiNLi]^-Li^+$ ou plus exactement, pour ce dernier composé :



De même que dans la section précédente, nous allons utiliser les distances interatomiques des composés cristallisant dans ces structures pour calculer les contributions atomiques aux longueurs de liaison (rayons trigonaux plans) des éléments les constituant*. Les Tableaux 4 et 5 donnent les augmentations Δr comparées des rayons trigonaux et tétraédriques pour les éléments I et V. On trouve en moyenne, pour les éléments légers, des rapports $\Delta r_{III}/\Delta r_{IV}$ de 1,14 pour les premiers et de 0,83 pour les seconds. Si nous supposons

* Brauer & Zintl (1937) avaient tenté de calculer des rayons ioniques tels que P^{3-} complétant la table de Goldschmidt.

Tableau 4. *Augmentations comparées des rayons atomiques (alcalins).*

Atomes I _A	Composés I ₃ V (Structure D0 ₁₈)	Composés I ₂ VI (Structure C1)
Li		
Na	0,40	0,35
K	0,40	0,35
Rb		0,20
Cs		0,30

Tableau 5. *Augmentations comparées des rayons atomiques (groupe V).*

Atomes V _B	Composés I ₃ V (Structure D0 ₁₈)	Composés III V (Structure B3)
P		
As	0,07	0,08
Sb	0,16	0,18
Bi	0,07	0,10

alors que les rayons r_{III} et r_{IV} sont dans le même rapport, nous obtenons les valeurs du Tableau 6 auxquelles nous avons joint les rayons du carbone tirés des distances connues dans le graphite et le diamant ainsi que le rayon trigonal connu du bore. La distance Li-N dans Li₃N fournit le rayon trigonal de l'azote et l'on vérifie que la somme $B_{III} + N_{III}$ est de 1,45 Å, soit exactement la distance interatomique mesurée dans le nitrure de bore. Nous avons ainsi confirmation de l'identité des rayons atomiques pour les coordinations planes 3 et 6. Elle s'explique peut-être par la similitude du réseau cristallin plan dans les deux cas, alors que pour les coordinations trigonale pyramidale et octaédrique le réseau diffère complètement suivant qu'il y a ou non résonance.

Tableau 6. *'Rayons' atomiques covalents.*

Li _{III} = 1,54	B _{III} = 0,88	C _{III} = 0,71	N _{III} = 0,57
Li _{IV} = 1,35		C _{IV} = 0,77	N _{IV} = 0,70
Li _{mol} = 1,34			
Na _{III} = 1,94		P _{III} = 0,91	
Na _{IV} = 1,70		P _{IV} = 1,10	
Na _{mol} = 1,54		P _{élé} = 1,08	
K _{III} = 2,36		As _{III} = 0,98	
K _{IV} = 2,05		As _{IV} = 1,18	
K _{mol} = 1,86		As _{élé} = 1,25	
Rb _{III} = 2,50		Sb _{III} = 1,13	
Rb _{IV} = 2,25		Sb _{IV} = 1,36	
		Sb _{élé} = 1,43	
Cs _{III} = 2,91		Bi _{III} = 1,21	
Cs _{IV} = 2,55		Bi _{IV} = 1,46	
		Bi _{élé} = 1,55	

4. Nature des liaisons dans les structures 'LiAs' et L10

L'existence du composé KSb a été trouvée par Paravano (1915), celle de NaSb par Zintl & Dullenkopf (1932), qui lui attribuent une maille monoclinique contenant 16 atomes, et celle de LiAs par Tate & Schonfeld (1958). Le premier est connu de longue date pour

être un semi-conducteur utilisable dans les photocathodes. Le caractère semiconducteur du second est signalé par Ougai & Vigoutova (1959) qui proposent le schéma de liaisons reproduit Fig. 7. Une étude récente de Cromer (1959) donne la position des différents atomes dans les structures (identiques) de LiAs et NaSb, montre l'arrangement des atomes V en chaînes spiralées infinies parallèles à l'axe *b*, et conclut pour LiAs à des liaisons covalentes As-As et métalliques Li-As et Li-Li. Bien que la structure de KSb n'ait — à notre connaissance — jamais été déterminée, il est assez probable qu'elle est identique à celle des deux autres composés.

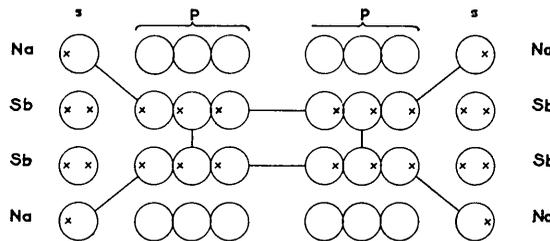


Fig. 7. Schéma de liaisons dans NaSb (d'après Ougai & Vigoutova).

Les valeurs des distances interatomiques I-V dans LiAs et NaSb correspondent à des contractions relativement faibles de 1% et 3% par rapport aux sommes de rayons ioniques de Pauling, de sorte que le caractère homopolaire — et a fortiori métallique — de leur liaison nous paraît peu probable. La nature des liaisons V-V ressort des données du Tableau 7: les liaisons covalentes sont vraisemblables, et la valeur des angles dans LiAs est très proche des valeurs correspondantes dans le sélénium et le tellure dont les atomes forment également des chaînes spiralées. Nous pouvons donc conclure à des liaisons diagonales 'rectangulaires' par orbitales p^2 et nous remarquons que celles-ci supposent une translocation électronique V- pour arriver à la formule électronique d'un élément VI. Nous suggérons dans ces conditions l'existence d'un réseau com-

Tableau 7. *Distances et angles de liaison entre atomes V (structure L10).*

<i>n</i>	Cristal	Distance inter-atomique	Angle de liaison	Type de liaison
	élément As	2,50 Å	97°	trigonale pyramidale (p^3)
4	LiAs	2,45	105° 9'	digonale rectangulaire (p^2)
		2,47	108° 28'	
	élément Se	2,32	105° 30'	digonale rectangulaire (p^2)
	élément Sb	2,86	96°	trigonale pyramidale (p^3)
5	NaSb	2,86	?	digonale rectangulaire (p^2)
		2,84		
	élément Te	2,86	102° 36'	digonale rectangulaire (p^2)

pensé dont les alcalins forment les ions interstitiels, le composé s'écrivant $[V]^{-I^+}$ et son schéma de liaisons étant donné par la Fig. 8*. Il est probable, dans ces conditions, que LiAs est un semiconducteur, la conductibilité élevée signalée par Cromer étant peut-être due à l'utilisation d'un échantillon insuffisamment pur ou écarté de la composition stœchiométrique.

La structure L10 du composé NaBi a été étudiée par Zintl & Dullenkopf (1932) qui ont conclu à une structure A2 déformée avec une maille quadratique centrée. Le nombre de coordination des atomes est

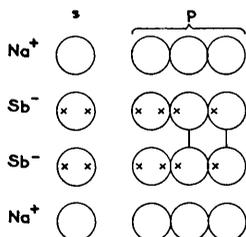


Fig. 8. Schéma de liaisons dans NaSb.

de 8 et la distance Na-Bi de 3,44 Å. Zintl & Brauer (1935a) ont ensuite trouvé que le composé α LiBi cristallisait dans la même structure avec une distance Li-Bi égale à 3,19 Å.

Les distances interatomiques ci-dessus coïncident sensiblement avec les sommes du rayon du bismuth pour la coordination 8 et des rayons métalliques du sodium et du lithium (3,42 et 3,08). Par ailleurs, le nombre d'électrons disponible sur les atomes de lithium n'est pas suffisant pour permettre l'établissement de liaisons tétraédriques avec résonance. Nous pouvons donc prédire que les composés cristallisant dans cette structure ont une conductibilité métallique.

La structure dans laquelle cristallise le composé CsSb n'a — à notre connaissance — pas encore été étudiée.

Si, comme dans les sections précédentes, nous nous intéressons aux contributions atomiques aux longueurs de liaison, nous constatons sur la Tableau 7 que les moyennes des rayons de deux atomes successifs dans la structure 'LiAs' sont légèrement inférieures aux rayons de ces atomes dans les éléments arsenic et antimoine malgré la fixation fictive d'un électron supplémentaire dans la charge formelle.

5. Formule électronique et 'rayons' covalents

L'article classique de Lewis (1916) distingue deux types de liaison chimique pour les composés polaires d'une part et non-polaires d'autre part. Cette dernière liaison toutefois, lorsque les atomes de la molécule ou du cristal ne sont pas tous identiques, n'est plus parfaitement symétrique au point de vue des charges

électriques et peut donner une certaine polarité positive à l'atome donneur et une polarité négative à l'atome accepteur A^x-D^{x+} . Pauling, considérant l'exemple bien connu de l'oxyde de triméthylamine R_3NO , où l'on est conduit à attribuer une charge +1 à l'atome d'azote et une charge -1 à l'atome d'oxygène, appelle 'charges formelles' les exposants qui apparaissent ainsi dans une formule électronique obtenue en partageant également les électrons communs entre les deux atomes liés. On notera de cette manière l'oxyde ci-dessus $R_3N^+O^-$, les radicaux ammonium N^+H_4 , sulfate $S^{2+}O_4^-$ et l'on remarquera que, dans les deux derniers cas, la somme des charges formelles constitue bien une charge réelle dans les ions $[NH_4]^+$ et $[SO_4]^{2-}$. Nous sommes alors prêts à considérer la liaison polaire de ces ions à des ions de signe opposé tels que $[NH_4]^+Cl^-$ suivant la notation proposée par Ketelaar (1958) pour les composés 'onium' et dont nous nous sommes inspirés pour la conception des 'réseaux compensés' (Suchet 1959).

On peut ainsi décrire les liaisons dans les composés en se référant à des liaisons covalente et ionique idéales, dont l'existence réelle est évidemment impossible, et en leur donnant un caractère 'intermédiaire'. Il faut alors envisager pour chaque composé un schéma covalent idéal où les paires électroniques communes sont partagées également entre les atomes liés, chacun se trouvant avoir la formule électronique correspondant au type d'orbitales intervenant dans la liaison (sp^2 , sp^3 , p^3 , etc. . . .), d'où une notation utilisant les charges formelles M^m-X^{m+} . On doit envisager simultanément un schéma ionique idéal où l'atome électro-négatif X complète au détriment de son partenaire l'occupation des mêmes états quantiques que dans la formule précédente, acquérant ainsi les formules électroniques s^2p^4 , s^2p^6 , p^6 , etc. . . ., d'où une notation utilisant les charges ioniques $M^{n+}X^{n-}$. Le nombre $c = m + n$ d'électrons de valence 'nomades', c'est-à-dire, échangés par les partenaires lorsqu'on passe d'un schéma à l'autre, n'est autre que celui des états quantiques participant aux orbitales de la liaison covalente, et représente également la coordination

Tableau 8. Différents types de liaison iono-covalente.

Type d'orbitales utilisées dans le schéma covalent	Coordination de base $c = m + n$	Principale structure cristallogr.	Désignation des liaisons	Exemples
sp^2	3	B12	trigonale plane	[NaAs]
sp^3	4	B3	tétraédrique	InSb, ZnS, [CsSb] ²⁻
sp/sp^3	2/4*	C1	tétr./cub.	Mg ₂ Sn, [Li ₂ Bi] ⁻
p^3	3	B29	trigonale pyramidale	SnS, [BiTe] ⁺
p^3	3*	B1	ocraédrique	PbS, α TlI

* J. A. Ougai & T. N. Vigoutova ont bien voulu nous donner leur accord sur ce nouveau schéma.

* Doublée par le phénomène de résonance.

de base (doublée en cas de résonance). Le Tableau 8 rappelle les différents cas possibles.

Nous avons vu dans les sections précédentes que l'on pouvait calculer des 'rayons' atomiques covalents dans les composés semiconducteurs après étude de la nature de leurs liaisons. Il nous a paru intéressant de chercher s'il existait une relation entre ces rayons et

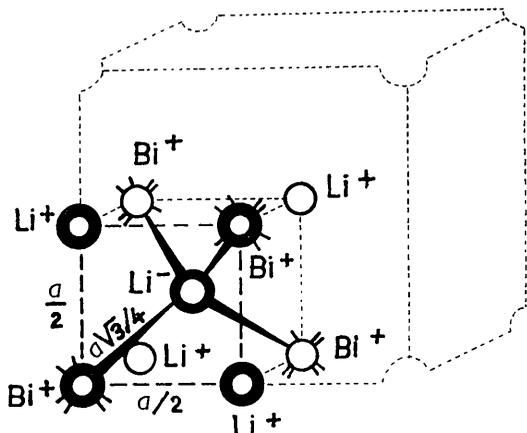


Fig. 9. Relations géométriques dans la structure $D0_3$.

la charge formelle des atomes correspondants dans les formules électroniques covalentes. Les Figs. 10 et 11 montrent que cette relation existe en général pour les éléments des groupes I et V et que le rayon varie qualitativement dans le même sens que la charge formelle. Nous avons pris comme état neutre de l'atome celui qui correspond à des liaisons trigonales pyramidales (orbitales p^3) pour le groupe V, et celui qui correspond à des liaisons s pour le groupe I (molécules Li_2 , Na_2 et K_2 présentes dans leur spectre d'émission, d'après Herzberg (1950).

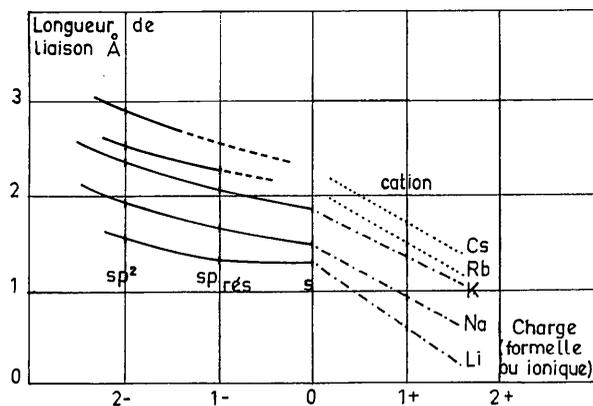


Fig. 10. Variation du rayon covalent en fonction de la charge formelle (alcalins).

Dans un but de comparaison, la relation similaire a été tracée en pointillé pour les rayons ioniques d'après Pauling. On remarquera que la contribution ato-

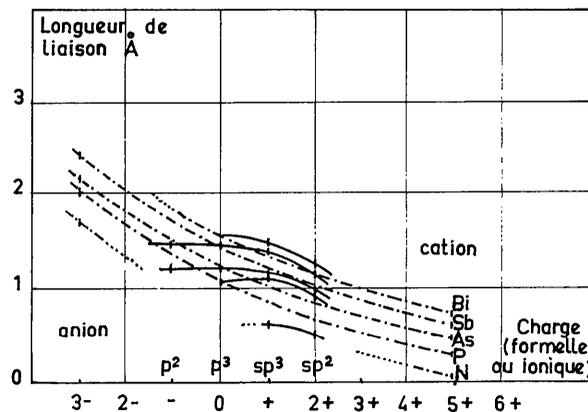


Fig. 11. Variation du rayon covalent en fonction de la charge formelle (groupe V).

mique à la longueur de liaison est moins sensible que le rayon ionique aux variations de la formule électronique au voisinage de la neutralité. On voit d'autre part que les rayons métalliques des alcalins, correspondant à la structure $A2$ (cube centré), sont légèrement inférieurs aux rayons trigonaux plans et correspondraient à une charge formelle de 1,8 —.

6. Conditions de stabilité des diverses structures I-V

Les conditions de stabilité des structures ioniques se ramènent souvent à des conditions géométriques où interviennent les rayons ioniques. Nous essaierons de montrer dans cette section que des conditions analogues peuvent être écrites à partir des contributions atomiques calculées ci-dessus pour les structures à caractère homopolaire.

Soit un composé A_3X cristallisant dans la structure $D0_3(Li_3Bi)$. Désignons par A^+ , A_{IV} et X_{VIII} les valeurs du rayon ionique et des rayons covalents pour les coordinances 4 et 8. Le caractère distinctif de cette structure est la présence d'ions interstitiels dans les sites octaédriques et il est probable que le système de liaisons y serait perturbé si les électrons de l'ion interstitiel étaient trop rapprochés de ceux des atomes voisins. La maille cubique de paramètre a peut être décomposée en huit petits cubes d'arête $a/2$ centrés chacun par un atome de lithium du réseau partiel covalent et ayant alternativement à leurs sommets les atomes X et les ions A interstitiels (Fig. 9). Les atomes A et X du réseau covalent étant supposés au contact suivant une diagonale de ces cubes, nous avons

$$a/3/4 = A_{IV} + X_{VIII} \quad (6.1)$$

D'autre part, le logement de l'ion interstitiel sera assuré si les deux inégalités suivantes sont satisfaites:

$$A^+ \leq X_{VIII} \text{ suivant l'autre diagonale} \\ \text{(toujours vérifié)}$$

$$A^+ \leq a/2 - X_{VIII} \text{ suivant l'arête.}$$

La seconde s'écrit, en remplaçant a par sa valeur tirée de (6.1):

$$A^+ \leq (2/\sqrt{3})A_{IV} + ((2 - \sqrt{3})/\sqrt{3})X_{VIII}. \quad (6.2)$$

L'étude de cette condition suppose que nous connaissions les rayons covalents des éléments V pour la coordinance 8. Ceux-ci peuvent être obtenus facilement par interpolation à partir des rayons similaires des éléments IV (calculés à l'aide des distances interatomiques dans la série $Mg_2Ge-Mg_2Sn-Mg_2Pb$) et des éléments VI (calculés à l'aide des distances dans la série A_2Se-A_2Te où A est un alcalin). On trouve $As_{VIII}=1,30$, $Sb_{VIII}=1,50$, $Bi_{VIII}=1,56$ et le Tableau 9 donne pour divers composés I_3V la distance libre le long de l'arête pour le rayon A^+ de l'ion interstitiel, et le rapport de cette distance à A^+ (chiffre de droite en caractère italiques). On voit que la structure DO_3 n'est stable que lorsque l'ion A^+ a trois fois la place de se loger. Ceci confirme la perturbation qu'apporterait aux orbitales du réseau covalent le rapprochement des ions interstitiels.

Tableau 9. Conditions de stabilité de la structure DO_3 .

Atomes V	P	As	Sb	Bi
Atomes I				
Li ($Li^+=0,60$)	1,75/2,92	1,76/2,93	1,79/2,98	1,80/3,00
Na ($Na^+=0,95$)	2,16/2,27	2,16/2,28	2,19/2,31	2,20/2,32

Tableau 10. Distances caractéristiques dans la structure DO_{18} .

Composé	$c/4$	$A_{mol} + \frac{1}{2}X_{III}$	A_{III}
Li_3P	1,89	1,79	1,54
Li_3As	1,95	1,83	1,54
Li_3Sb	2,08	1,90	1,54
Na_3P	2,20	1,99	1,94
Na_3As	2,24	2,03	1,94
Na_3Sb	2,37	2,10	1,94
Na_3Bi	2,41	2,14	1,94
K_3As	2,55	2,35	2,36
K_3Sb	2,67	2,42	2,36
K_3Bi	2,73	2,46	2,36

Considérons maintenant la structure DO_{18} et désignons par A_{mol} le rayon covalent des alcalins pour la liaison s dans les molécules A_2 . Nous allons chercher ici, comme précédemment, la condition pour que les molécules interstitielles A_2 puissent s'insérer dans le réseau. Le long de l'axe c , la quantité $c/4$ correspond

tantôt à A_{III} , tantôt à $A_{mol} + \frac{1}{2}X_{III}$. En fait, le Tableau 10 montre que l'on a toujours:

$$c/4 > A_{mol} + \frac{1}{2}X_{III} \geq A_{III}. \quad (6.3)$$

Il est normal que l'empilement des réseaux plans de type $B12$ soit assez lâche puisqu'il n'existe aucune liaison — covalente ou ionique — le long de l'axe c dans notre modèle. La seconde inégalité montre d'autre part que les atomes sont plus serrés sur les droites XAA_X que sur les droites AAA et le Tableau 11 fournit la distance libre $A_{III} - \frac{1}{2}X_{III}$ et le rapport du rayon A_{mol} à cette distance (chiffre de droite en caractères italiques). On voit que la structure DO_{18} n'est stable que lorsque ce rayon n'excède pas de plus de 30% la distance que lui laisserait l'empilement normal des réseaux de type $B12$ et — chose plus curieuse — lorsqu'il ne lui est pas non plus inférieur.

Il est assez difficile de trouver une condition de stabilité pour la structure $B32$, dans laquelle ne cristallise de façon certaine qu'un seul des composés qui nous intéressent ici. Pour les structures 'LiAs' et $L10$, on peut remarquer que les chaînes spiralées présentes dans les cristaux de sélénium et de tellure disparaissent avec la structure cubique du polonium pour $n=6$, et que l'on ne doit donc pas s'attendre à l'existence d'un réseau partiel [Bi]- dans la première.

7. Conclusions

Nous espérons avoir montré, en prenant l'exemple des composés I-V, l'intérêt que présente l'étude de la nature des liaisons dans les cristaux dont la conductibilité électrique n'est pas du type métallique.

Les résultats obtenus ici montrent en premier lieu la possibilité de définir des contributions atomiques aux longueurs de liaison, ou 'rayons' covalents, dépendant de la nature des orbitales utilisées. De même que les rayons ioniques dépendent des charges réelles des atomes, les rayons covalents dépendent des charges formelles que l'on est conduit à attribuer à ceux-ci dans une notation covalente cohérente.

Nous voyons en second lieu la simplification qu'apporte dans certaines structures la considération d'un réseau compensé. Si l'on laisse de côté les structures métalliques typiques, telles que les assemblages compacts à coordinance 12 cubique $A1$ et hexagonal $A3$ et l'assemblage cubique à coordinance 8 $A2/B2$, la classification adoptée par le Strukturbericht s'applique assez mal aux structures où les liaisons sont partiellement homopolaires.

Tableau 11. Conditions de stabilité de la structure DO_{18} .

Atomes V	N	P	As	Sb	Bi
Atomes I					
Li ($Li_{mol}=1,34$)	1,26/1,06	1,09/1,23	1,05/1,28	0,98/1,37	0,94/1,42
Na ($Na_{mol}=1,54$)	1,66/0,93	1,49/1,03	1,45/1,06	1,38/1,12	1,34/1,15
K ($K_{mol}=1,86$)	2,08/0,89	1,91/0,97	1,87/0,99	1,80/1,03	1,76/1,06

Tableau 12. Classement de quelques structures dérivées des structures simples

Liaison	Orbitales	Structures de base		Structures dérivées		
		Normales	Déformées	Substituées	Lacunaires	Compensées
Tétraédrique	hybride sp^3	A4/B3		E1, H2 ₅ , H2 ₆	'In ₂ Te ₃ ' C13, E3	B32
	id. résonance	C1		C1b, E9d	D5 ₂ , D5 ₃ , D5 ₉	D0 ₃
Trigonale plane	hybride sp^2	A9/B12				D0 ₁₈
	id. résonance	(~ 'Li ₃ N')				
Trigonale pyramidale	pure p^3	A7/B29				C33
	id. résonance	(A0)/B1	B8 B9		C6 C19	L20
Digonale rectangulaire	pure p^2	A8	'αTII', ...	F5 ₆		'LiAs'

Nous proposons de faire dériver celles-ci de quelques réseaux simples dont le nombre est limité par celui des types d'orbitales atomiques utilisables. Le Tableau 12 indique pour ces structures de base les notations du Strukturbericht relatives aux éléments et aux composés binaires, et distingue les structures normales et déformées. Les structures dérivées sont classées ensuite en structures substituées (ternaires et au-delà), lacunaires et compensées. La notation (A0) se réfère à la structure idéale de la maille cubique simple. Les structures C33 et L20 sont celles de [BiTe]₂⁺Te²⁻ et [Tl]²⁻Mg²⁺, ce dernier composé ayant d'ailleurs une conductibilité métallique malgré son réseau partiel covalent. Nous espérons que ce simple canevas contribuera à clarifier les liens entre de nombreuses structures.

References

- BRAUER, G. & ZINTL, E. (1937). *Z. Phys. Chem. B*, **37**, 323.
- CROMER, D. T. (1959a). *Acta Cryst.* **12**, 36.
- CROMER, D. T. (1959b). *Acta Cryst.* **12**, 41.
- HANSEN, M. (1958). *Constitution of Binary Alloys*. New York: McGraw Hill.
- HERZBERG, G. (1950). *Molecular Spectra and Molecular Structure*. New York: Van Nostrand.
- KREBS, H. (1954). *Physica*, **20**, 1125.
- KREBS, H. (1955). *Z. Anorg. Chem.* **278**, 82.
- KREBS, H. (1956). *Acta Cryst.* **9**, 95.
- KREBS, H. (1957). *Z. Elektrochem.* **61**, 925.
- KREBS, H. & SCHOTTKY, W. (1954). *Halbleiterprobleme*, I, 25. Braunschweig: Vieweg.
- JACK, K. H. & WACHTEL, M. M. (1957). *Proc. Roy. Soc. A*, **239**, 46.
- KETELAAR, J. A. A. (1958). *Chemical Constitution*. Amsterdam: Elsevier.
- LEWIS, G. N. (1916). *J. Amer. Chem. Soc.* **38**, 762.
- MIYAZAWA, H. & FUKUHARA, S. (1952). *J. Phys. Soc. Japan*, **7**, 645.
- MIYAZAWA, H., NOGA, K., CHIKAZUMI, S. & KOBAYASCHI, A. (1952). *J. Phys. Soc. Japan*, **7**, 647.
- MOOSER, E. & PEARSON, W. B. (1956a). *Phys. Rev.* **101**, 1608.
- MOOSER, E. & PEARSON, W. B. (1956b). Rep. Meeting Semiconductors, *Phys. Soc., Rugby*.
- MOOSER, E. & PEARSON, W. B. (1956c). *J. Electronics Control*, **1**, 629.
- MOOSER, E. & PEARSON, W. B. (1956d). *Phys. Rev.* **101**, 492.
- MOOSER, E. & PEARSON, W. B. (1957). *J. Chem. Phys.* **26**, 893.
- MOOSER, E. & PEARSON, W. B. (1958). *J. Phys. Chem. Solids*, **7**, 65.
- UGAI, J. A. & VIGOUTOVA, T. N. (1959). *Fiz. Tviord. Tela*, **1**, 1786.
- PARRAVANO, N. (1915). *Gazz. Chim. Ital.* **45**, 485.
- PAULING, L. (1948). *The Nature of The Chemical Bond*. Ithaca (N. Y.): Cornell.
- SOMMER, A. (1943). *Proc. Phys. Soc.* **55**, 145.
- SPICER, W. E. (1958). *Phys. Rev.* **112**, 114.
- SUCHET, J. P. (1959). *J. Phys. Chem. Solids* **12**, 74.
- TATE, R. E. & SCHONFLED, F. W. (1958). *J. Met.*, cités par CROMER.
- WELLS, A. F. (1958). *Solid State Physics*, **7**, 425 (éd. par Seitz & Turnbull). New York: Acad. Press.
- ZINTL, E. & BRAUER, G. (1935a). *Z. Elektrochem.* **41**, 297.
- ZINTL, E. & BRAUER, G. (1935b). *Z. Elektrochem.* **41**, 102.
- ZINTL, E. & DULLENKOPF, W. (1932). *Z. Phys. Chem. B*, **16**, 183.
- ZINTL, E. & WOLTERS DORF, G. (1935). *Z. Elektrochem.* **41**, 876.