

## Structure de $Cd_4P_2I_3$

PAR A. REBBAH, J. YAZBECK ET A. DESCHANVRES

Laboratoire de Cristallographie et Chimie du Solide, LA 251, ISMRA, Université de Caen,  
14032 Caen CEDEX, France

(Reçu le 11 juillet 1979, accepté le 1 février 1980)

### Abstract

$Cd_4P_2I_3$ ,  $M_r = 892.26$ , crystallizes in space group  $Pbca$  with eight formula units per cell of dimensions:  $a = 12.890$  (2),  $b = 12.725$  (2),  $c = 12.654$  (3) Å,  $V = 2075.57$  Å<sup>3</sup>,  $d_m = 5.74$  (3),  $d_c = 5.71$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 8$ . The structure was refined by anisotropic least-squares calculations, based on 2713 independent reflections recorded with an automatic four-circle diffractometer. The final  $R$  is 0.057 ( $R_w = 0.063$ ). The structure of  $Cd_4P_2I_3$  is characterized by the existence of  $P_2Cd_6$  groups with a P–P bond and of  $P_2Cd_2$  groups with a Cd–Cd bond. The cohesion of the structure is ensured by iodine atoms.

### I. Introduction

Plusieurs travaux antérieurs ont permis d'isoler une nouvelle famille de semi-conducteurs de formule générale  $M_4B_2X_3$  ( $M = Cd, Hg$ ;  $B = As, P$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). Jusqu'à présent, tous les composés connus étaient donnés isotypes et appartenant au groupe  $Pa3$ :  $Cd_4As_2(Br, I)_3$ – $Cd_4P_2(Cl, Br, I)_3$  (Suchow & Stemple, 1963);  $Cd_4P_2(Cl, Br, I)_3$  (Olekseyuk, Gam, Voroshilov, Slivka, Gerasimenko & Vysochanskii, 1978);  $Cd_4As_2Cl_3$  (Puff, Berg & Gotta, 1965; Puff & Berg, 1966),  $Hg_4As_2(Cl, Br, I)_3$  (Puff, Skrabs, Gotta & Blunck, 1965; Puff & Gotta, 1965*a,b*; Rodionov & Klokman, 1968) et  $Hg_4Sb_2I_3$  (Puff & Gotta, 1964).

Le diffractogramme de poudre de  $Cd_4P_2I_3$  étant entièrement différent de ceux des autres composés de la famille, il est à prévoir que ce composé n'est pas isotype, aussi nous avons entrepris son étude structurale.

### II. Partie expérimentale

Nous avons préparé  $Cd_4P_2I_3$  par transport en phase vapeur à partir des composés  $Cd_3P_2$ ,  $CdP_2$  et  $CdI_2$  dans la proportion 3/1/6 qui correspond à la composition totale  $Cd_4P_2I_3$ .

Tableau 1. Analyse chimique de  $Cd_4P_2I_3$

	Cd (%)	P (%)	I (%)
Théorique	50,39	6,94	42,66
Expérimental	51,12	6,99	42,41

Le mélange homogène, introduit dans une ampoule de quartz scellée sous vide, est placé en zone chaude (873 K). Les cristaux, de couleur orange, se forment en zone froide (673 K) au bout de 24 h. La densité des cristaux mesurée à 298 K dans le tétrachlorure de carbone par la méthode pycnométrique et l'analyse chimique, conduisent aux résultats consignés dans le Tableau 1 et dans le résumé.

#### 1. Caractéristiques cristallines

L'étude préliminaire de monocristaux de  $Cd_4P_2I_3$  à la chambre de précession montre que leurs mailles sont orthorhombiques. Les extinctions observées dans tous les cas sont celles du groupe  $Pbca$ . Ces caractéristiques cristallines sont en désaccord avec les données cristallographiques publiées par Suchow & Stemple (1963) et Olekseyuk *et al.* (1978), bien que les extinctions systématiques observées soient identiques. Les paramètres de la maille ainsi que leurs écarts types ont été déterminés par moindres carrés à partir de 25 réflexions indépendantes mesurées sur diffractomètre automatique.

#### 2. Enregistrement des intensités

La mesure des intensités a été réalisée à partir d'un cristal de dimensions  $0,08 \times 0,08 \times 0,2$  mm conduisant à un  $\mu R \approx 1$ . L'enregistrement du spectre a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre automatique CAD-4 Enraf-Nonius avec le rayonnement  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069$  Å) réfléchi par un monochromateur à lame de graphite. Les mesures ont été faites jusqu'à l'angle de Bragg  $\theta = 45^\circ$  avec un balayage  $\omega - 2\theta$  d'amplitude  $S = (1,00 + 0,35 \operatorname{tg} \theta)^\circ$  et une ouverture de compteur de  $(3,00 + 0,08 \operatorname{tg} \theta)$  mm. La vitesse de balayage a été ajustée de façon à obtenir ou à approcher  $\sigma(I)/I =$

0,020 pour un temps de mesure limité à 60 s. Le fond continu est déterminé en augmentant de 25% l'intervalle de balayage de part et d'autre de la réflexion. La mesure de trois réflexions de contrôle toutes les 6000 s a permis de vérifier la stabilité de l'enregistrement. Les réflexions ont été corrigées des phénomènes de Lorentz et polarisation. Nous n'avons pas appliqué de correction d'absorption. 2713 réflexions satisfaisant au test  $I \geq 3\sigma(I)$  ont été utilisées pour résoudre et affiner la structure.

### 3. Détermination de la structure

Les atomes d'iode et de cadmium ont été localisés par l'étude de la fonction de Patterson tridimensionnelle. La considération des sections de Harker a

Tableau 2. Coordonnées atomiques de  $Cd_4P_2I_3$  avec les facteurs de température équivalents

Site	x	y	z	$B_{eq}$ ( $\text{Å}^2$ )	
I(1)	8(c)	0,18122 (8)	0,42959 (8)	0,25292 (8)	1,38
I(2)	8(c)	0,24849 (9)	0,17600 (8)	0,43689 (8)	1,35
I(3)	8(c)	0,42516 (8)	0,24702 (9)	0,18276 (8)	1,32
Cd(1)	8(c)	0,2854 (1)	0,0735 (2)	0,0410 (1)	2,85
Cd(2)	8(c)	0,0928 (1)	0,0745 (1)	0,29681 (9)	2,03
Cd(3)	8(c)	0,0579 (1)	0,2902 (1)	0,0881 (1)	2,35
Cd(4)	8(c)	0,0178 (1)	0,4304 (1)	0,4053 (1)	1,99
P(1)	8(c)	0,1020 (3)	0,0982 (3)	0,0964 (3)	0,70
P(2)	8(c)	0,4524 (3)	0,4520 (3)	0,4469 (3)	0,77

Tableau 3. Distances interatomiques ( $\text{Å}$ ) et écarts types entre parenthèses

Code de notation: les atomes dont la notation porte en exposant les indices  $i$  ont respectivement les coordonnées:

(i) $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \bar{z}$	(v) $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, z$
(ii) $\bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$	(vi) $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$
(iii) $\frac{1}{2} - x, \bar{y}, \frac{1}{2} + z$	(vii) $\frac{1}{2} + x, y, \frac{1}{2} - z$
(iv) $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$	

P(2)—P(2 <sup>iv</sup> )	2,191 (6)	P(1 <sup>i</sup> )—Cd(4 <sup>vii</sup> )	2,675 (5)
P(2)—Cd(2 <sup>v</sup> )	2,526 (5)	P(1 <sup>i</sup> )—Cd(3 <sup>i</sup> )	2,510 (4)
P(2)—Cd(1 <sup>vi</sup> )	2,482 (5)	P(1 <sup>i</sup> )—Cd(2 <sup>i</sup> )	2,556 (3)
P(2)—Cd(3 <sup>vii</sup> )	2,507 (4)	P(1 <sup>i</sup> )—Cd(1 <sup>i</sup> )	2,486 (4)
		P(1 <sup>i</sup> )—Cd(4 <sup>iii</sup> )	2,635 (4)
Cd(1 <sup>vi</sup> )—P(2)	2,482 (5)	Cd(2 <sup>v</sup> )—P(1 <sup>v</sup> )	2,550 (3)
Cd(1 <sup>vi</sup> )—P(1 <sup>vi</sup> )	2,485 (4)	Cd(2 <sup>v</sup> )—P(2)	2,526 (5)
Cd(1 <sup>vi</sup> )—I(1 <sup>iii</sup> )	3,275 (3)	Cd(2 <sup>v</sup> )—I(2 <sup>v</sup> )	2,999 (3)
Cd(3 <sup>vii</sup> )—P(2)	2,507 (4)	Cd(4 <sup>vii</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )	2,675 (5)
Cd(3 <sup>vii</sup> )—P(1 <sup>vi</sup> )	2,533 (3)	Cd(4 <sup>vii</sup> )—I(1 <sup>vii</sup> )	2,907 (3)
Cd(3 <sup>vii</sup> )—I(2 <sup>i</sup> )	3,143 (3)	Cd(4 <sup>vii</sup> )—P(1 <sup>v</sup> )	2,562 (4)
Cd(3 <sup>vii</sup> )—I(1 <sup>vii</sup> )	3,117 (3)	Cd(4 <sup>vii</sup> )—I(3)	2,848 (3)
		Cd(4 <sup>vii</sup> )—Cd(4 <sup>iii</sup> )	3,015 (3)
I(1 <sup>vii</sup> )—Cd(4 <sup>vii</sup> )	2,907 (3)	I(2 <sup>i</sup> )—Cd(3 <sup>vii</sup> )	3,143 (3)
I(1 <sup>vii</sup> )—Cd(3 <sup>vii</sup> )	3,117 (3)	I(2 <sup>i</sup> )—Cd(2 <sup>i</sup> )	2,972 (3)
I(1 <sup>vii</sup> )—Cd(1 <sup>iii</sup> )	3,215 (3)		
I(3)—Cd(4 <sup>vii</sup> )	2,848 (3)		
I(3)—Cd(2 <sup>vii</sup> )	3,092 (3)		

Tableau 4. Angles de liaisons ( $^\circ$ )

Code de notation: cf. le Tableau 3.

Cd(1 <sup>vi</sup> )—P(2)—Cd(2 <sup>v</sup> )	104,0 (1)	Cd(4 <sup>vii</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )—Cd(3 <sup>i</sup> )	90,1 (1)
Cd(2 <sup>v</sup> )—P(2)—P(2 <sup>iv</sup> )	104,3 (2)	Cd(3 <sup>i</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )—Cd(1 <sup>i</sup> )	109,0 (1)
Cd(1 <sup>vi</sup> )—P(2)—P(2 <sup>iv</sup> )	105,3 (2)	Cd(4 <sup>vii</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )—Cd(2 <sup>i</sup> )	149,5 (1)
Cd(1 <sup>vi</sup> )—P(2)—Cd(3 <sup>vii</sup> )	116,6 (2)	Cd(2 <sup>i</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )—Cd(1 <sup>i</sup> )	108,0 (1)
		Cd(4 <sup>iii</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )—Cd(4 <sup>vii</sup> )	69,2 (1)
		Cd(4 <sup>iii</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )—Cd(2 <sup>i</sup> )	83,5 (1)
P(1 <sup>vi</sup> )—Cd(1 <sup>vi</sup> )—I(1 <sup>iii</sup> )	88,0 (1)	P(1 <sup>v</sup> )—Cd(2 <sup>v</sup> )—I(2 <sup>v</sup> )	122,6 (1)
P(1 <sup>vi</sup> )—Cd(1 <sup>vi</sup> )—P(2)	167,7 (1)	P(1 <sup>v</sup> )—Cd(2 <sup>v</sup> )—P(2)	145,0 (1)
P(2)—Cd(1 <sup>vi</sup> )—I(1 <sup>iii</sup> )	101,9 (1)		
P(2)—Cd(3 <sup>vii</sup> )—I(1 <sup>vii</sup> )	85,6 (1)	I(1 <sup>vii</sup> )—Cd(4 <sup>vii</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )	109,2 (2)
I(2 <sup>i</sup> )—Cd(3 <sup>vii</sup> )—I(1 <sup>vii</sup> )	85,22 (5)	P(1 <sup>i</sup> )—Cd(4 <sup>vii</sup> )—I(3)	114,3 (2)
I(3)—Cd(3 <sup>vii</sup> )—P(1 <sup>vi</sup> )	158,4 (2)	I(3)—Cd(4 <sup>vii</sup> )—I(1 <sup>vii</sup> )	91,79 (5)
P(1 <sup>vi</sup> )—Cd(3 <sup>vii</sup> )—I(2 <sup>i</sup> )	89,4 (2)	P(1 <sup>v</sup> )—Cd(4 <sup>vii</sup> )—P(1 <sup>i</sup> )	110,2 (1)
Cd(4 <sup>vii</sup> )—I(1 <sup>vii</sup> )—Cd(1 <sup>iii</sup> )	130,82 (6)	Cd(2 <sup>i</sup> )—I(2 <sup>v</sup> )—Cd(3 <sup>vii</sup> )	44,0 (5)
Cd(3 <sup>vii</sup> )—I(1 <sup>vii</sup> )—Cd(1 <sup>iii</sup> )	82,47 (5)	Cd(2 <sup>vii</sup> )—I(3)—Cd(4 <sup>vii</sup> )	108,7 (5)
Cd(3 <sup>vii</sup> )—I(1 <sup>vii</sup> )—Cd(4 <sup>vii</sup> )	94,43 (5)		

facilité la détermination des sites. Des synthèses de Fourier successives utilisant les signes des contributions de ces atomes aux facteurs de structure, confirment la détermination de ces sites et font apparaître l'ensemble de l'arrangement; quelques cycles d'affinement isotrope par moindres carrés avec une matrice complète conduit à une valeur de résidu cristallographique  $R$  de 10%.

Les facteurs de diffusion atomiques que nous avons utilisés sont ceux calculés par Cromer & Waber (1965). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées à tous les atomes en utilisant les valeurs de Cromer (1965).

Un calcul de  $R$  tenant compte de tous les atomes en les affectant d'un facteur d'agitation thermique anisotrope conduit à une valeur finale de  $R = 0,057$ , l'indice pondéré étant alors égal à  $R_w = 0,063$  ( $w = 1/\sigma^2$  avec  $\sigma$  déduit des mesures faites par le diffractomètre).\*

Les valeurs finales des coordonnées atomiques sont groupées dans le Tableau 2. Les principales distances interatomiques et angles de liaisons sont données dans les Tableaux 3 et 4.

### 4. Description de la structure

La Fig. 1 représente la projection sur le plan  $ab$  de la structure de  $Cd_4P_2I_3$ ; le rectangle délimite la zone  $0 \leq x \leq \frac{1}{2}, 0 \leq y \leq \frac{1}{2}$ . Dans cette structure, nous retrouvons le groupement  $P_2Cd_6$  (Fig. 2) analogue aux groupements  $As_2Cd_6$  déjà rencontrés [ $Cd_4As_2I_3$ , Gallay, Allais & Deschanvres (1975) et  $Cd_2AsCl_2$ ]. Les atomes de phosphore P(2) sont liés par une liaison covalente de 2,19 Å. La disposition relative de ces groupements est la même que celle qui est décrite dans la

\* Les listes des facteurs de structure et des paramètres thermiques anisotropes ont été déposées au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35132: 17 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, Angleterre.

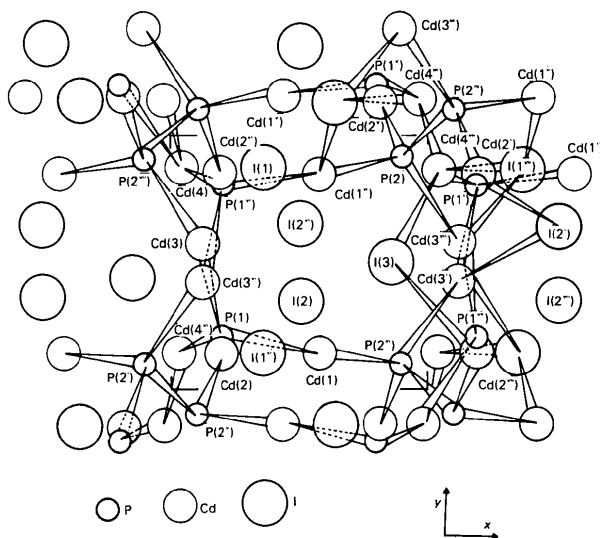


Fig. 1. Projection de la structure de  $Cd_4P_2I_3$  le long de  $c$  montrant l'entourage des divers atomes.

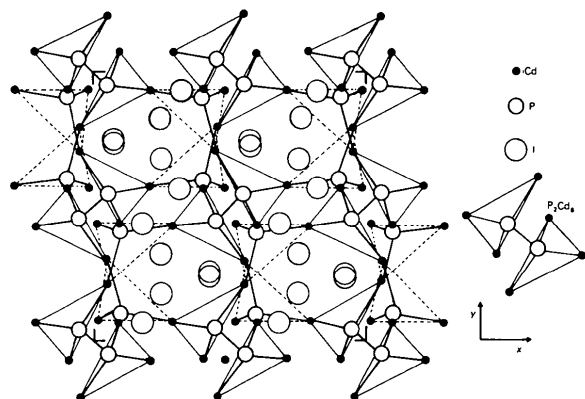


Fig. 2. Projection de la structure de  $Cd_4P_2I_3$  sur le plan  $z = 0$ , schématisant les groupements  $P_2Cd_6$ .

structure orthorhombique de  $FeS_2$  du type  $\beta HgO_2$  (Wyckoff, 1963).

Parmi les différents atomes de cadmium, seuls les atomes  $Cd(4)$  n'entrent pas dans de tels groupements. Ils forment avec les atomes  $P(1)$  un plan  $P_2Cd_2$  caractérisé par la présence d'une liaison  $Cd-Cd$  (3,02 Å) égale à la somme des rayons covalents. Les atomes de phosphore  $P(1)$  sont liés à trois atomes de cadmium des groupements  $P_2Cd_6$ .

Les atomes de phosphore  $P(1)$  ne forment pas de liaisons  $P-P$  comme les atomes  $P(2)$ , mais ils relient trois groupements  $P_2Cd_6$ . Ces atomes sont pentacoordinés; les distances  $Cd-P(1)$  varient de 2,49 à 2,67 Å.

Les quatre premiers voisins d'un atome  $P(2)$  forment un tétraèdre légèrement déformé constitué par trois atomes de cadmium et un atome de phosphore  $P(2)$ . La distance  $P(2)-P(2)$  est la plus courte de la structure (2,19 Å), les distances  $Cd-P(2)$  sont sensiblement constantes: 2,48–2,53 Å.

Les atomes  $Cd(1)$  et  $Cd(2)$  sont tricoordinés; ils sont entourés par deux atomes de phosphore  $P(1)$  et  $P(2)$  à des distances variant de 2,48 à 2,56 Å et par un atome d'iode  $I(1)$  à des distances variant de 3,00 Å [ $Cd(2)-I(1)$ ] à 3,27 Å [ $Cd(1)-I(1)$ ].

Les quatre premiers voisins d'un atome  $Cd(3)$  forment un tétraèdre très distordu constitué par deux atomes de phosphore et par deux atomes d'iode. Les distances  $Cd(3)-P$  et  $Cd(3)-I$  valent respectivement: 2,51–2,53 Å et 3,12–3,14 Å.

Les atomes  $Cd(4)$  ont cinq plus proches voisins: deux atomes de phosphore  $P(1)$ , deux atomes d'iode  $I(1)$  et  $I(3)$ , et un atome de cadmium  $Cd(4)$ . La liaison  $Cd(4)-Cd(4)$  est une des caractéristiques de cette structure.

Les atomes  $I(1)$  sont tricoordinés; ils forment un pont entre les deux tétraèdres constitutifs d'un groupement  $P_2Cd_6$  et assurent une liaison avec le cadmium  $Cd(4)$  d'un groupement  $P_2Cd_6$ .

Les atomes  $I(2)$  et  $I(3)$  n'ont que deux plus proches voisins. Les premiers [ $I(2)$ ] forment un pont entre les deux tétraèdres d'un groupement  $P_2Cd_6$ . Les seconds [ $I(3)$ ] relient l'atome  $Cd(4)$  d'un groupement  $P_2Cd_2$  à un cadmium  $Cd(2)$  du motif  $P_2Cd_6$  suivant. Les distances  $Cd-I$  s'échelonnent de 2,85 à 3,27 Å. Il n'y a aucune liaison  $I-I$  ou  $P-I$ ; les plus courtes distances valent respectivement 4,04 et 4,55 Å.

La comparaison des structures de  $Cd_4As_2I_3$  (Gallay, Allais & Deschanvres, 1975) et de  $Cd_4P_2I_3$  montre que les anions ont conservé leurs positions relatives et que les positions des atomes de cadmium ont subi des modifications donnant naissance à une liaison covalente  $Cd(4)-Cd(4)$ .

### Références

- CROMER, D. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 17–23.  
 CROMER, D. T. & WABER, J. T. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 104–109.  
 GALLAY, J., ALLAIS, G. & DESCHANVRES, A. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2274–2276.  
 OLEKSEYUK, I. D., GAM, N. S., VOROSHILOV, Y. V., SLIVKA, V. Y., GERASIMENKO, V. S. & VYSOCHANSKII, Y. M. (1978). *Russ. J. Inorg. Chem.* **23**(11), 1624–1627.  
 PUFF, H. & BERG, J. (1966). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **343**, 259–267.  
 PUFF, H., BERG, J. & GOTTA, H. (1965). *Naturwissenschaften*, **52**, 452.  
 PUFF, H. & GOTTA, H. (1964). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **333**, 280–290.  
 PUFF, H. & GOTTA, H. (1965a). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **341**, 217–224.  
 PUFF, H. & GOTTA, H. (1965b). *Z. Anorg. Allg. 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.  
 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: Wiley-Interscience.