

Synthèse et étude structurale de $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$

I. Kassama, M. Kheit, et A. Rebbah

Laboratoire de cristallographie et cristallogénèse, Institut de chimie, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène, B.P. 32, Dar-El-Beida, Alger, Algérie

Received June 25, 1993; in revised form January 4, 1994; accepted January 12, 1994

La structure du composé $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$ a été résolue et affinée avec 302 réflexions indépendantes ($R = 0.043$; $R_w = 0.052$). Les paramètres de maille sont: $a = 12,365(8)$ Å, groupe spatial $Pa3$, $Z = 8$, $D_m = 5,19(8)$ g/cm³. Les atomes de cadmium forment un empilement pseudo-cubique à faces centrées où la moitié des lacunes octaédriques est occupée par des groupements de deux atomes de phosphore déterminant avec les atomes de cadmium des groupements tétraédriques PCd_4 formés par le reste des atomes de phosphore. l'ensemble constitue la charpente de la structure caractérisée par des doublets P–P d'une longueur de 2,205 Å.

The crystal structure of $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$ has been solved and refined to $R = 0.043$ ($R_w = 0.052$) for 302 independent reflections. The unit cell parameters are $a = 12.365(8)$ Å, space group $Pa3$, $Z = 8$, and $D_m = 5.19(8)$ g/cm³. The Cd atoms were found to form pseudo-cubic—face-centered stacking, in which half of the octahedral sites are occupied by two P atoms (P–P) that form with Cd atoms tetrahedral groups PCd_4 . The structure of $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$ has been characterized by P–P bonds of length 2.205 Å. © 1994 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

L'étude du système ternaire $\text{II}_B\text{–V–VII}$ nous a précédemment conduit à la description des structures des composés semi-conducteurs dans la famille $M_4A_2X_3$: $\text{Cd}_4\text{As}_2\text{I}_3$ (1), $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{I}_3$ (2), et $\text{Hg}_4\text{As}_2\text{I}_3$ (3). Nous décrivons ici la structure cristalline d'un quatrième composé $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$, caractérisé lui aussi par une concentration en électrons de valence $\text{VEC} = 4,33$ et un rapport du nombre d'électrons de valence N_E au nombre d'anions N_A égal à 7,8.

D'après la règle de Grimm–Sommerfeld (4) et le critère de Pearson (5), $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$ est un composé polyanionique qui présente une structure tétraédrique déficitaire comme les autres composés de la famille, dont la structure repose essentiellement sur l'existence d'enchaînement octaèdres–tétraèdres de l'élément II_B , formant ainsi des colonnes suivant les quatre diagonales du cube. La superposition de ces colonnes détermine le squelette de cette famille de composés $M_4A_2X_3$.

PARTIE EXPERIMENTALE

1. Préparation

Les cristaux de la phase $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$ ont été préparés par transport en phase vapeur à partir des composés pris dans les proportions correspondant à la stoechiométrie recherchée soit:



Pratiquement on introduit le mélange dans une ampoule de verre scellée sous vide. Le mélange est placé en zone chaude (590 K), les cristaux se forment au bout de 20 heures en zone froide (584 K).

2. Données cristallographiques

Les cristaux de la phase $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$ se présentent généralement sous forme d'aiguilles de couleur marron, allongés parallèlement à l'axe [001]. Le réseau est cubique de paramètre $a = 12,365(8)$ Å. Les extinctions systématiques correspondent au groupe spatial $Pa3$.

Le Tableau I résume les données relatives à la description du cristal et à la mesure des intensités.

Les intensités ont été corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation, ainsi que de l'absorption avec le programme Difabs (6). Maximum et minimum d'absorption respectivement 1,991 et 0,412.

La structure a été résolue à l'aide de la chaîne de calcul SDP (Structure Détermination Package) par déconvolution de la fonction de Patterson qui a permis de localiser les atomes de cadmium.

Des synthèses de Fourier successives utilisant les signes de contribution de ces atomes aux facteurs de structure font apparaître l'ensemble de l'arrangement des sites.

Les affinements ont été réalisés par la méthode des moindres carrés en matrice complète. Les facteurs de structure sont calculés à partir des facteurs de diffusion donnés par les tables internationales de cristallographie

TABLEAU 1

Données cristallographiques et conditions expérimentales d'enregistrement des intensités de diffraction relatives à Cd₄P₂Br₃

Dimensions du cristal	0,25 × 0,15 × 0,10 mm ³
Groupe d'espace	<i>P</i> 43
Paramètre de la maille (<i>T</i> = 294 K)	<i>a</i> = 12,365(8) Å ^a
Volume de la maille	<i>V</i> = 1890,7(7) Å ³
Densité calculée; <i>Z</i>	<i>D</i> _c = 5,27 g/cm ³ ; 8
Densité mesurée	<i>D</i> _m = 5,19(8) g/cm ³ ^b
Collecte des intensités	CAD4 Euraf-Nonius SCAN: ω-20, <i>h</i> > 0, <i>k</i> > 0, <i>l</i> > 0 MoKα (λ = 0,71069 Å)
Radiation (Sin θ) _{max}	0,5949
Reflexions standarts	3 réflexions avec σ(<i>I</i>)/ <i>I</i> < 0,03%
Reflexions enregistrées	1992
Reflexions avec <i>I</i> ≥ 4σ(<i>I</i>)	302
Coefficient d'absorption	μ(MoKα) = 216,811 cm ⁻¹
Correction d'absorption	Max = 1,991; min = 0,412
Facteurs de diffusion <i>f'</i> et <i>f''</i>	"Tables de cristallographie," 1974, Vol. IV
Coefficient d'extinction	<i>g</i> = 3,828 × 10 ⁻⁷
Résidus	<i>R</i> = 0,043, <i>R</i> _w = 0,052
G.O.F. (goodness of fit)	<i>S</i> = 1,110

^a Les paramètres de la maille ainsi que leurs écarts-types ont été affinés par moindres carrés à partir de 25 réflexions enregistrées sur le diffractomètre automatique.

^b La densité a été mesurée par picnométrie à 298 K dans le tétrachlorure de carbone.

(1974). Après plusieurs cycles d'affinement, les facteurs d'agitation anisotropes sont introduits pour tous les atomes.

Les Tableaux 2, 3, et 4 donnent respectivement les coordonnées atomiques et les facteurs de température équivalents, les facteurs d'agitation thermique anisotropes, les distances inter-atomiques et les angles de liaison. La charpente de cette structure (Fig. 1) met en évidence l'enchaînement des polyèdres Cd₆P₂. Une vue tridimensionnelle de la maille est illustrée par la Fig. 2.

TABLEAU 2
Coordonnées atomiques pour Cd₄P₂Br₃ et facteurs de température équivalents

Atome	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> _{eq} (Å ²)
Br	0,1870(1)	0,4350(1)	0,2610(1)	2,35(3)
Cd(1)	0,0318(1)	-0,0031(1)	0,25479(9)	2,80(3)
Cd(2)	0,2202(1)	<i>x</i>	<i>x</i>	2,94(1)
P(1)	0,1040(4)	<i>x</i>	<i>x</i>	1,92(3)
P(2)	0,4485(3)	<i>x</i>	<i>x</i>	1,59(3)

Note. Les écarts-types sont donnés entre parenthèses. *B*_{eq} = 4/3 β_{ij}a_j (Å²).

TABLEAU 3

Facteurs d'agitation thermique anisotropes (× 10³) de Cd₄P₂Br₃ avec des écarts-types entre parenthèses

Atome	β(1,1)	β(2,2)	β(3,3)	β(1,2)	β(1,3)	β(2,3)	β _{eq} (Å ²)
Br	2,12(7)	2,37(6)	2,58(7)	-0,11(5)	-0,23(5)	-0,16(5)	2,35(3)
Cd(2)	2,83(6)	3,52(6)	2,03(5)	-0,46(6)	0,20(4)	0,65(5)	2,80(3)
Cd(1)	2,95(4)	β(1,1)	β(1,1)	-0,42(5)	β(1,2)	β(1,2)	2,94(1)
P(1)	1,9(1)	β(1,1)	β(1,1)	0,4(2)	β(1,2)	β(1,2)	1,92(4)
P(2)	1,6(1)	β(1,1)	β(1,1)	0,1(1)	β(1,2)	β(1,2)	1,59(3)

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE ET DISCUSSION

L'arrangement des atomes se décrit aisément: Les atomes de cadmium constituent un empilement cubique à faces centrées déformé dont les sites octaédriques sont occupés soit par les atomes de brome soit par des ensembles de deux atomes de phosphore P(2) constituant ainsi la particularité de la structure, c'est à dire la liaison anion-anion.

Les quatre premiers atomes voisins du phosphore de type 2 forment un tétraèdre légèrement déformé constitué par trois atomes de cadmium Cd(2) et un atome de phosphore P(2) situé à une distance de 2,20 Å correspondant à une liaison covalente. Cette valeur est comparable à celles observées dans d'autres combinaisons poly-anioniques Cd₄P₂I₃ (2), Hg₉P₅I₆ (7), et Cd₇P₄Cl₆ (8). Les

TABLEAU 4

Distances interatomiques (Å) et angles de liaisons (°)

Distances interatomiques (Å)			
Br-Cd(2) ^{III}	2,818(2)	(3x) Cd(2)-P(1)	2,455(2)
Br-Cd(2) ^{VII}	3,062(2)	(3x) Cd(2)-P(2)	2,481(1)
(3x) Br-Cd(2)	2,733(2)	(3x) Cd(1)-P(1)	2,490(3)
	P(2)-P(2)	2,205(5)	
Angles de liaisons (°)			
Cd(2) ^{III} -Br-Cd(2) ^{VII}	107,01(07)	Br ^I -Cd(1)-Br ^V	89,71(05)
Cd(2) ^{III} -Br-Cd(1) ^I	113,31(08)	Br ^I -Cd(1)-P(1) ^I	125,47(06)
Cd(2) ^{VII} -Br-Cd(1) ^I	105,35(06)	Br ^V -Cd(1)-Br ^{IX}	89,71(06)
Br ^{III} -Cd(2)-Br ^X	81,43(04)	Cd(2) ^I -P(1)-Cd(2) ^V	119,32(08)
Br ^{III} -Cd(2)-P(1) ^I	116,28(12)	Cd(2) ^I -P(1)-Cd(1) ^I	84,75(05)
Br ^{III} -Cd(2)-P(2) ^{II}	95,49(10)	Cd(2) ^V -P(1)-Cd(2) ^{IX}	119,32(08)
Br ^X -Cd(2)-P(1) ^I	104,88(06)	Cd(2) ^V -P(1)-Cd(2) ^I	94,75(17)
Br ^X -Cd(2)-P(2) ^{II}	91,24(05)		
Br ^I -Cd(2)-P(2) ^{II}	145,87(13)		
Cd(2) ^{II} -P(2)-Cd(2) ^{VII}	107,70(12)		
Cd(2) ^{II} -P(2)-Cd(2) ^I	111,19(13)		
Cd(2) ^{VII} -P(2)-Cd(2) ^I	111,19(13)		

Note. Code de symétrie: I, 1/2 + *x*, 1/2 + *y*, 1/2 + *z*; II, 1/2 + *x*, 1/2 - *y*, *z*; III, *x*, 1/2 + *y*, 1/2 - *z*; IV, 1/2 - *x*, *y*, 1/2 + *z*; V, *z*, *x*, *y*; VI, 1/2 + *z*, 1/2 - *x*, *y*; VII, *z*, 1/2 + *x*, 1/2 - *y*; VIII, 1/2 - *z*, *x*, 1/2 + *y*; IX, *y*, *z*, *x*; X, 1/2 + *y*, 1/2 - *z*, *x*; XI, *y*, 1/2 + *z*, 1/2 - *x*; XII, 1/2 - *y*, *z*, 1/2 + *x*. Les écarts-types sont entre parenthèses.

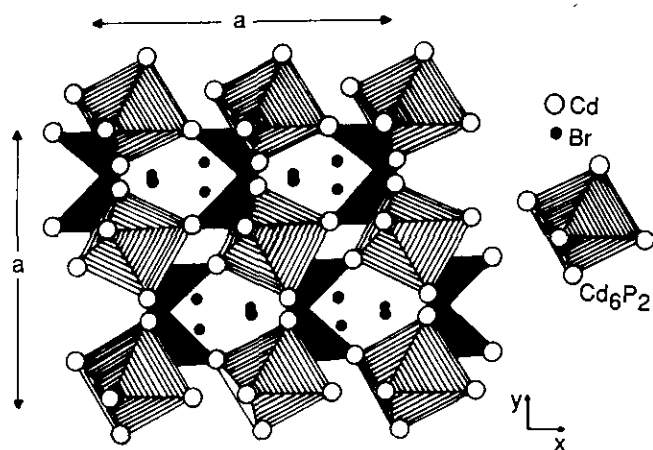


FIG. 1. Projection de la maille de $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$ dans le plan (001) schématisant les files de groupements Cd_6P_2 .

distances $\text{Cd}(2)\text{--P}(2)$ égales à 2,48 Å sont aussi comparables aux distances Cd--P qui varient de 2,47 Å dans Cd_3PCl_3 (9) à 2,56 Å dans $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{I}_3$.

Les deux tétraèdres correspondant à une même liaison P--P forment un groupement P_2Cd_6 . Les différents groupements liés les uns aux autres par les atomes de brome et de cadmium déterminent des files parallèles aux trois axes de la maille comme le montre la Fig. 1.

Les atomes de phosphore $\text{P}(1)$ ne forment pas de doublets P--P comme les atomes $\text{P}(2)$, ils se sont éloignés du centre des sites octaédriques et se sont rapprochés des sites tétraédriques où ils sont liés à un atome de cadmium de type $\text{Cd}(1)$ à une distance de 2,49 Å et à trois atomes de cadmium de type $\text{Cd}(2)$ appartenant à trois groupements différents P_2Cd_6 , à une distance $\text{Cd}(2)\text{--P}$ de 2,45 Å.

Une représentation idéalisée de cette structure (Fig.

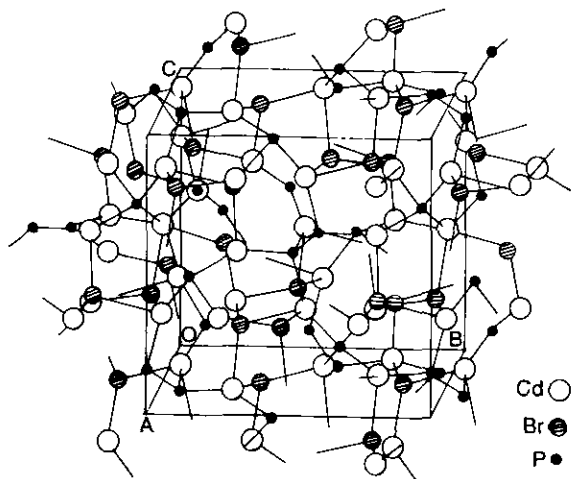


FIG. 2. Vue tridimensionnelle de la maille de $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$.

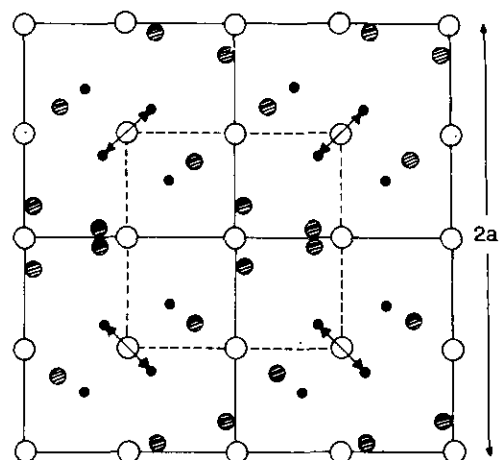


FIG. 3. Projection dans le plan $z = 0$ de la structure idéalisée de $\text{Cd}_4\text{P}_2\text{Br}_3$.

3) placerait l'atome de cadmium $\text{Cd}(1)$ au centre d'un octaèdre constitué par six atomes de brome avec des distances Cd--Br égales à 3,09 Å. Les distances $\text{Cd}(1)\text{--Br}$ observées (Tableau 4) mettent en évidence une distorsion importante de l'octaèdre résultant du rapprochement de l'atome $\text{Cd}(1)$ de trois atomes de brome $\text{Cd}(1)\text{--Br} = 2,73$ Å et d'un atome de phosphore $\text{P}(1)$.

Les atomes $\text{Cd}(2)$ sont situés au centre d'un octaèdre déformé constitué par deux atomes de phosphore et quatre atomes de brome; la déformation de l'octaèdre semble liée à la proximité d'un atome $\text{Cd}(1)$.

Les atomes de brome, situés dans un octaèdre constitué par quatre atomes $\text{Cd}(2)$ et 2 atomes $\text{Cd}(1)$, sont notablement excentrés; les distances Cd--Br varient de 2,73 à 3,06 Å.

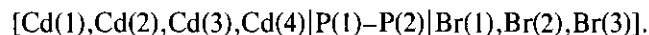
CONCLUSION

Cette structure isotype de celles des autres composés semi-conducteurs de la famille $M_4A_2X_3$ est formée par

une charpente d'octaèdres P₂Cd₆ déterminant des files parallèles aux trois axes de la maille.

L'inter-connexion des files selon les trois directions est assurée par les tétraèdres PCd(2)₃Cd(1); déterminant ainsi des cavités occupées par des atomes de brome qui assurent la cohésion de la structure.

Il n'y a aucune liaison Br-Br ou P-Br, dans cette structure; les seules liaisons anion-anion sont donc les liaisons P(2)-P(2). Le nombre moyen de ces liaisons par motif Cd₄P₂Br₃ est donné par le schéma suivant:



Où on a une liaison anion-anion pour 5 anions (2 atomes de phosphore et 3 atomes de brome). Le caractère poly-anionique de ce composé est bien décrit à partir de la formule classique (10):

$$A-A = 8 - N_E/N_A.$$

En effet l'atome de phosphore P(2) donne une liaison, on en déduit que le nombre moyen de liaisons anion-anion par anion dans le motif Cd₄P₂Br₃ est:

$$A-A = 1/5 = 0.2.$$

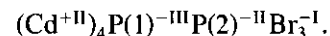
Or le rapport du nombre d'électrons de valence au nombre d'anions du motif est:

$$N_e/N_A = 7.80.$$

Ce qui vérifie bien la formule classique, où on a donc:

$$A-A = 8 - 7.8 = 0.2.$$

Si l'on admet en raison des liaisons anion-anion concernant la moitié des atomes de phosphore, que chaque atome de phosphore P(2) est au degré d'oxydation (-II), et que chaque atome de phosphore P(1) non engagé dans un doublet est au degré d'oxydation (-III). L'équilibre des charges de la structure peut être représenté par la formule:



REFERENCES

1. J. Gallay, G. Allais, et A. Deschanvres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 2274 (1975).
2. A. Rebbah, J. Yazbeck, et A. Deschanvres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1747 (1980).
3. Ph. Labbe, A. Ledesert, B. Raveau, and A. Rebbah, *Z. Kristallogr.* **187**, 117 (1989).
4. H. G. Grimm and A. Sommerfeld, *Z. Kristallogr.* **36**, 36 (1926).
5. W. B. Pearson, *Acta Crystallogr.* **17**, 1 (1964).
6. A. C. T. North, D. C. Philips, and F. S. Matheros, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 351 (1968).
7. A. Ledesert, A. Rebbah, et Ph. Labbe, *Z. Kristallogr.* **192**, 223 (1990).
8. A. Rebbah, J. Yazbeck, et A. Deschanvres, *Rev. Chim. Mines.* **17**, 96 (1980).
9. A. Rebbah, J. Yazbeck, et A. Deschanvres, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 1744 (1980).
10. E. Parthe, "Cristallochimie des structures tétraédriques." Gordon & Breach, New York, 1972.