

Phosphures ternaires de lithium.

II. Structure cristalline de LiBeP

ABDALLAH EL MASLOUT*, JEAN-PIERRE MOTTE*, ALAIN COURTOIS†, ET CHARLES GLEITZER*

*Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au CNRS No. 158, Service de Chimie Minérale A, Université de Nancy I, Case Officielle No. 140 54037 Nancy Cedex et

†Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe Associée au C.N.R.S. No. 162, Université de Nancy I Case Officielle No. 140 54037 Nancy Cedex

Received December 10, 1974

Cette structure est établie par diffraction sur poudres des rayons X et des neutrons. La maille est quadratique avec $a = 3.617 \text{ \AA}$ et $c = 6.032 \text{ \AA}$, groupe d'espace $P4/n\ mm$, $z = 2$. Un affinement jusqu'à $R = 0.06$ conduit aux positions atomiques. Les liaisons sont discutées et la structure, du type anti PbFCl, située dans la classification de Flahaut des composés MXY .

This structure is determined with X rays and neutron diffraction. The cell is tetragonal with $a = 3.617$ and $c = 6.032 \text{ \AA}$, group $P4/n\ mm$, $z = 2$. The refinement gives $R = 0.06$. The bonds are discussed and the structure, anti-PbFCl type, is replaced in the Flahaut's classification of MXY compounds.

Dans un premier mémoire nous avons décrit la préparation et quelques propriétés de phosphures ternaires de lithium, dont LiBeP (1). A ce stade, le diagramme de diffraction des rayons X de ce phosphure avait été indexé dans le système quadratique à partir de certaines analogies avec Be_3P_2 . Cependant, la présence de deux atomes légers rendait nécessaire une étude complémentaire par diffraction des neutrons. L'ensemble des résultats obtenus par les rayons X et les neutrons permet maintenant d'établir la structure de LiBeP.

1. Partie Experimentale

La préparation de LiBeP a été détaillée antérieurement (1, 2). Rappelons brièvement qu'il s'agit de l'action de Li_3P sur Be_3P_2 à 660°C . Le diagramme de diffraction des rayons X est obtenu à l'aide d'un diffractomètre monté en transmission, avec le rayonnement MoK, la poudre de phosphure étant entre deux fenêtres de beryllium qui le protègent ainsi de l'humidité.

Pour la diffraction des neutrons, l'échantillon est placé dans un tube étanche en vanadium. Les conditions opératoires sont: fente d'admission de 1 mm; moniteur à 300 000 coups.

A partir des intensités mesurées, nous utilisons un programme d'affinement des structures par une méthode de moindres carrés (publication interne du Laboratoire de Minéralogie & Cristallographie de l'Université de Nancy I). Le contrôle est donné par le facteur de reliabilité R et par la somme des carrés des différences U :

$$R = \sum_{hkl} |KI_o - I_c| / (\sum_{hkl} KI_o); \quad U = \sum_{hkl} |(KI_o - I_c)^2|$$

I_o = intensité mesurée; I_c = intensité calculée; K = facteur de normalisation.

2. Etude aux Rayons X

Le diagramme de diffraction de LiBeP, schématisé sur la Fig. 1, montre une analogie avec celui de Be_3P_2 (7). Compte tenu des facteurs de diffusion, les rayons X ne mettent guère en évidence que l'empilement des atomes

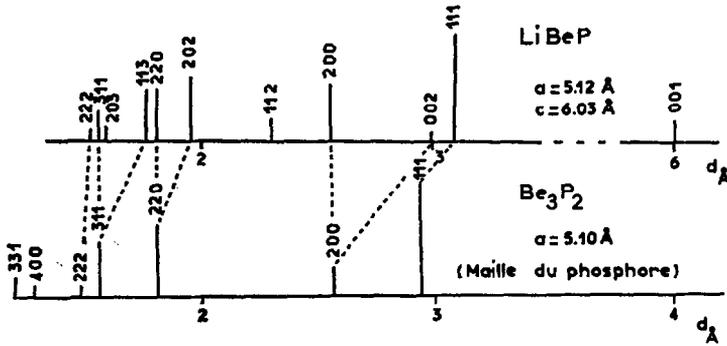


FIG. 1. Diagrammes de diffraction des rayons X par LiBeP et par Be_3P_2 en poudres.

TABLEAU I

| hkl | d_{obs} | d_{calc} | I_{obs} |
|-------|------------------|-------------------|------------------|
| 001 | 6.03 | 6.03 | <i>m</i> |
| 101 | 3.11 | 3.10 | <i>FF</i> |
| 002 | 3.02 | 3.02 | <i>m</i> |
| 110 | 2.559 | 2.558 | <i>F</i> |
| 102 | 2.318 | 2.316 | <i>m</i> |
| 112 | 1.948 | 1.950 | <i>F</i> |
| 200 | 1.808 | 1.808 | <i>m</i> |
| 103 | 1.757 | 1.757 | <i>m</i> |
| 113 | 1.579 | 1.580 | <i>f</i> |
| 211 | 1.562 | 1.562 | <i>m</i> |
| 202 | 1.551 | 1.551 | <i>f</i> |

de phosphore; celui-ci doit donc être voisin dans ces deux phosphures. Or dans Be_3P_2 l'empilement du phosphore est pseudocubique à faces centrées, avec $a = 5.10 \text{ \AA}$ (9); d'où l'indexation donnée sur la figure et dans le Tableau I avec: $a = 5.12 \text{ \AA}$; $c = 6.03 \text{ \AA}$; et $c/a = 1.075$. Cette déformation quadratique

peut être attribuée à l'introduction de lithium dans les lacunes de Be_3P_2 .

La densité mesurée est de 1.98; avec 4 motifs par maille, la densité calculée est de 1.97.

3. Etude aux Neutrons

Avec ceux-ci, les facteurs de diffusion ne désavantagent plus les cations (8): $f_{\text{P}} = 0.51 \times 10^{-12} \text{ cm}$; $f_{\text{Be}} = 0.774 \times 10^{-12} \text{ cm}$; et $f_{\text{Li}} = -0.21 \times 10^{-12} \text{ cm}$. Le diagramme obtenu (Tableau IV) fait apparaître, par rapport aux rayons X, deux raies supplémentaires qui s'indexent dans la maille ci-dessus avec les indices 003 et 221.

Nous disposons ainsi, au départ, d'une maille antifuorine déformée de paramètres a_o et c_o . Il est intéressant d'envisager cette maille comme multiple de la maille quadratique construite sur la maille *F* initiale comme l'indique la Fig. 2. Cette maille, de volume moitié et de paramètres $a_1 = a_o(2)^{1/2}/2$

TABLEAU II

| Hypothèse | Site du lithium | Site du beryllium | Site du phosphore | Facteur de reliabilité R Neutrons | Observations |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 1 | $2a$ | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | 0.95 | Li en site tetra, Be en site octa |
| 2 | $2b$ | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | 0.95 | |
| 3 | $2a$ | $2b$ | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | 0.37 | Li et Be en sites tetra |
| 4 | $2b$ | $2b$ | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | 0.37 | |
| 5 | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | $2a$ | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | 0.35 | Li en site octa, Be en site tetra |
| 6 | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | $2b$ | $2c(Z = \frac{1}{2})$ | 0.35 | |

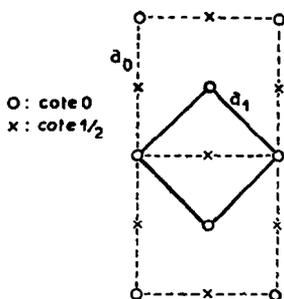
TABLEAU III

| | | | |
|---------|-------------------|-------------|------------|
| $x = 0$ | $y = \frac{1}{2}$ | $z = 0.341$ | Li en $2c$ |
| $x = 0$ | $y = 0$ | $z = 0$ | Be en $2a$ |
| $x = 0$ | $y = \frac{1}{2}$ | $z = 0.781$ | P en $2c$ |

TABLEAU IV

DIAGRAMME DE POUDDRE (NEUTRONS)
DE Li Be P

| hkl | I_{obs} | I_{calc} |
|-------|-----------|------------|
| 001 | 100 | 104.1 |
| 101 | 46 | 53.0 |
| 002 | 5 | 4.1 |
| 110 | 9 | 8.9 |
| 111 | 22 | 21.1 |
| 102 | — | — |
| 003 | 1 | 1.0 |
| 112 | 62 | 62.6 |
| 200 | 25 | 23.0 |
| 103 | 5 | 6.1 |
| 021 | 43 | 36.0 |
| 113 | — | — |
| 211 | 84 | 82.6 |
| 202 | — | — |

FIG. 2. Relation entre les mailles cubique déformée F et quadratique centrée I .

et $c_1 = c_0$ implique un mode de réseau centré. Cependant, l'indexation obtenue exclut ce mode de réseau.

On doit donc considérer que le mode de réseau I n'est plus tout à fait réalisé, c'est-à-dire que le noeud au centre de la maille ne se déduit pas d'un noeud à l'origine par la translation

$$t = \frac{1}{2}(\mathbf{a}_1 + \mathbf{b}_1 + \mathbf{c}_1).$$

Dans ces conditions, la seule façon de passer d'un noeud à l'origine au noeud situé presque au centre de la maille est de disposer d'un miroir de type n perpendiculaire à l'axe 4, d'où le groupe d'espace: $P4/nmm$ (No. 129). Après affinement les paramètres de cette maille sont: $a = 3.617 \text{ \AA}$; et $c = 6.032 \text{ \AA}$ ($c/a = 1.66, z = 2$).

Hypothèses de Structure

Dans le passage de la maille antifuorine à la maille réelle de LiBeP nous pouvons dénombrer 2 sortes de sites: (a) Sites tétraédriques localisés en $2a$ ($0, 0, 0$), $2b$ ($0, 0, \frac{1}{2}$); (b) sites octaédriques localisés en $2c$ ($0, \frac{1}{2}, Z$) avec deux possibilités pour la maille idéale $Z = \frac{1}{4}$ et $Z = -\frac{1}{4}$. Nous connaissons déjà les positions des atomes de phosphore qui sont, à priori, celles qu'ils occupaient dans l'empilement antifuorine, c'est-à-dire en $2c$ ($0, \frac{1}{2}, Z; Z = -\frac{1}{4}$).

Nous avons alors le choix entre les hypothèses de structure résumées par le Tableau II qui donne les facteurs de reliabilité R pour chaque hypothèse. Les facteurs R de ce tableau sont relatifs au cliché Neutrons.

Les hypothèses sont équivalentes deux à deux: elles correspondent aux solutions symétriques par rapport à un miroir $z = \frac{1}{4}$.

On remarque également que les hypothèses 1 et 2 où le beryllium est en site octaédrique sont nettement à rejeter, ce qui s'explique étant donné la petite taille de ce cation.

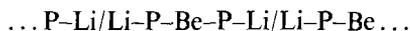
D'autre part, sans être satisfaisantes, les hypothèses restantes sont sensiblement équivalentes, avec cependant une légère amélioration lorsque le lithium est placé en site octaédrique.

Affinement de la Structure

A partir de ces données et à l'aide du programme d'affinement des structures cristallines sur poudre, nous avons cherché parmi ces hypothèses celle qui donnait le meilleur accord. Les hypothèses 3 ou 4 améliorent légèrement l'accord mais le facteur R ne descend pas en-dessous de 0.32. Les hypothèses 5 ou 6, en revanche, convergent vers les valeurs indiquées dans le Tableau III ($R = 0.06$). Les intensités calculées sont données au Tableau IV.

4. Description de la Structure

La Fig. 3 représente la maille élémentaire de LiBeP. Les atomes de beryllium sont aux centres des tétraèdres BeP_4 partageant des arêtes; ces polyèdres constituent un feuillet entouré, de part et d'autre, par des couches de lithium. La séquence de périodicité des couches est:



Coordonnées et Distances

Le phosphore est coordonné par 9 cations: 4Be^{2+} et 5Li^+ . La Fig. 3 représente cet entourage avec les distances interatomiques anion-cation.

Le beryllium s'entoure d'un tétraèdre régulier de phosphore, la distance Be-P étant de 2.24 Å.

Le lithium se trouve dans un octaèdre de phosphore, mais n'en occupe pas le centre: il est déplacé le long de l'axe quaternaire de l'octaèdre du côté opposé aux atomes de beryllium, si bien qu'il faut considérer le lithium comme lié uniquement à 5 phosphores constituant une pyramide à base carrée comme le montre la Fig. 4.

Les distances interatomiques dans LiBeP (en Å) sont les suivantes: P-4 Be, 2.24; P-4 Li d'une même couche, 2.66; P-1 Li d'une couche voisine, 2.66; P-P dans une même couche, 3.62; P-P entre 2 couches, 3.68; Be-Be, 2.56.

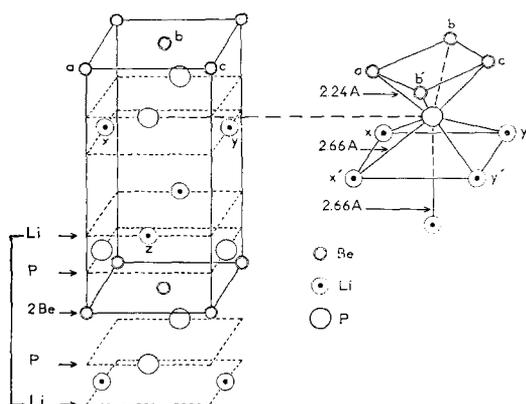


FIG. 3. Maille élémentaire de LiBeP et environnement du phosphore.

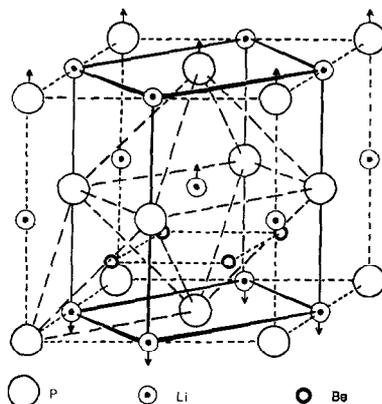


FIG. 4. Maille de LiBeP (trait continu) inscrite dans une maille antifluorine.

5. Discussion

L'interprétation de cette structure est facilitée lorsque l'empilement est décrit dans une maille comparable à celle de l'anti-fluorine (Fig. 4).

Mais l'introduction d'atomes de beryllium, de petite taille, dans les sites tétraédriques provoque une contraction de ces tétraèdres P_4 . Les atomes de lithium, plus gros, ne pouvant se loger dans de tels tétraèdres, passent alors en sites octaédriques. Des comportements analogues se retrouvent dans LiFeP (4) et dans KMnP (3).

D'autre part, une étude générale de Flahaut est parue sur les ternaires à 2 anions MXY de structures type PbFCl ou anti Fe_2As (6). Dans la classification de cet auteur les critères sont le rapport c/a et le paramètre de position de l'atome M , avec les résultats suivants: type PbFCl : $c/a < 2$, $v(M) < 0.23$; type anti Fe_2As : $c/a > 2$, $v(M) > 0.25$. Les premiers sont essentiellement ioniques et stoechiométriques, les seconds covalents et non stoechiométriques. On note également que les composés M_2X , de type Fe_2As , se rattachent à la 1ère catégorie, avec cependant $v(x)$ nettement supérieur (0.27 à 0.33).

Dans le cas de LiBeP, nous avons $c/a = 1.66$ et $v(\text{P}) = 0.22$ ($v(\text{P}) = 0.22$ correspond à la structure image de celle déterminée dans le miroir $z = 0$). C'est-à-dire que LiBeP entre

dans la catégorie des composés du type PbFCl.

Ce résultat est compatible avec le caractère stoechiométrique de LiBeP, et avec sa description selon des feuillettes $|\text{BeP}|_n$ séparés par une double couche de lithium; l'épaisseur d'un feuillet est ici de 2.64 Å soit 44% de la hauteur de la maille. Il faut cependant noter que dans le plan des coordonnées c/a et $v(M)$, LiBeP se trouve, par rapport aux composés du type PbFCl, sensiblement en bordure de cet ensemble. Ceci peut tenir à 2 raisons: le caractère moins électronégatif du phosphore et le fait qu'il s'agit en réalité d'un composé du type anti-PbFCl.

Remerciements

Les auteurs remercient M. P. Meriel, Ingénieur au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, pour avoir

réalisé les diagrammes de diffraction des neutrons, et pour l'intérêt qu'il a manifesté à cette étude.

Bibliographie

1. A. EL MASLOUT, J. P. MOTTE, ET C. GLEITZER, *J. Solid State Chem.* **7**, 250 (1973).
2. A. EL MASLOUT ET C. GLEITZER, *C.R. Acad. Sci.* **271**, 1177 (1970).
3. L. LINOWSKY ET W. BRONGER, in "Intern. Conf. on Sol. Comp. of Trans. Elem.", Geneve (1973).
4. R. JUZA ET K. LANGER, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **361**, 59 (1968).
5. F. S. GALASSO, in "Structure and Properties of Inorganic Solids," Pergamon Press, New York (1970).
6. J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **9**, 124 (1974).
7. A. EL MASLOUT, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1974).
8. G. E. BACON, *Acta Crystallogr.* **A25**, 391 (1969).
9. A. EL MASLOUT, Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques, Nancy (1974).