

## Structure cristalline de $\text{Be}_3\text{P}_2$

ABDALLAH EL MASLOUT,\* JEAN-PIERRE MOTTE,\* ALAIN COURTOIS,†  
JEAN PROTAS,† 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, France, and †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, France

Received December 10, 1974

$\text{Be}_3\text{P}_2$  est étudié par diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal et par diffraction des neutrons sur poudre. La maille est quadratique avec  $a = 10.22 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.39 \text{ \AA}$ , groupe  $I_{41/a}cd$ ,  $z = 32$ . La structure cristalline est affinée ( $R = 0.04$ ). Il s'agit d'une maille multiple de l'antifluorine lacunaire avec un ordre entre lacunes et atomes de beryllium. La nature de la liaison Be-P est discutée dans le modèle de Suchet.

$\text{Be}_3\text{P}_2$  is studied by X-ray diffraction from powder and crystal, and by neutron diffraction from powder. The cell is tetragonal with  $a = 10.22 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.39 \text{ \AA}$ , group  $I_{41/a}cd$ ,  $z = 32$ . The structure is refined ( $R = 0.04$ ). The cell is like a superstructure of antifluorine with ordering of vacancies and beryllium atoms. The nature of the chemical bond Be-P is discussed with Suchet's model.

Les phosphures du groupe  $M_3\text{P}_2$  ont généralement une structure antifluorine lacunaire où le quart des sites tétraédriques est inoccupé. L'établissement d'un ordre de ces lacunes entraîne un léger réajustement des positions atomiques qui conduit à la structure anti-bixbyite ou anti  $(\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$ . C'est le cas avec  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  (1), tandis que  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  et  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  présentent une distorsion quadratique de ce modèle (2-5). Quant à  $\text{Be}_3\text{P}_2$  il est décrit par Stackelberg et Paulus comme isotype de  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ , avec le paramètre  $a = 10.17 \text{ \AA}$  et le groupe d'espace  $Ia3$  (1). Cependant, leur indexation, faite à partir d'un cliché de poudre, repose sur la présence d'une raie faible (321) à la distance réticulaire de  $2.72 \text{ \AA}$ . Comme nous n'observons pas cette raie, même avec des temps d'exposition très longs, et que, par contre, nous en remarquons quelques autres, nous avons repris l'étude de la structure de  $\text{Be}_3\text{P}_2$  en utilisant à la fois les rayons X et les neutrons, la poudre et un monocristal.

### 1. Partie Experimentale

Stackelberg (1) a préparé  $\text{Be}_3\text{P}_2$  par passage d'hydrogène chargé de phosphore sur du beryllium à  $700^\circ\text{C}$ . Nos essais de synthèse à partir des éléments en ampoule scellée soumise à un gradient de température se sont révélés infructueux du fait de la violence de la réaction qui provoque l'explosion de l'ampoule. Pour obtenir  $\text{Be}_3\text{P}_2$  on fait agir successivement de petites quantités de phosphore sur Be à  $700^\circ\text{C}$  avec un broyage intermédiaire. En fin d'opération des monocristaux de  $\text{Be}_3\text{P}_2$  peuvent se former à la surface de la nacelle.

La quantité de phosphore ne doit pas être excédentaire pour éviter de contaminer le produit par des traces d'une phase plus phosphurée.

Le phosphure  $\text{Be}_3\text{P}_2$  est un produit ocre-brun, très sensible à l'humidité. Sa manipulation ne peut donc se faire qu'en boîte à gants.

Le diagramme de rayons X est obtenu à

TABLEAU I

l'aide d'un diffractomètre monté en transmission avec le rayonnement  $K_{\alpha}$  du molybdène, la poudre de phosphore étant placée entre deux fenêtres de beryllium qui la protègent de l'humidité.

L'étude des cristaux, qui ont généralement quelques dixièmes de mm et se présentent sous forme d'une pointe tétraédrique, se fait par les montages de Weissenberg et de précession, le produit étant placé dans un tube en verre de Lindemann.

Pour la diffraction des neutrons, l'échantillon pulvérulent est introduit 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, intervient un programme d'affinement des structures par une méthode de moindres carrés (Publication interne du Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie). Le contrôle est donné par le facteur de reliabilité R et par la somme des carrés des différences U:

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

ou  $I_o$  = intensité observée;  $I_c$  = intensité calculée; et  $K$  = facteur de normalisation.

## 2. Diffractométrie sur Poudre (Rayons X et Neutrons)

La diffraction X sur poudre ne révèle pratiquement qu'une maille quasi cubique, face centrée, de paramètre 5.10 Å. De plus, le calcul d'intensité montre un bon accord si l'on répartit 6 atomes de beryllium sur les 8 sites tétraédriques de cette petite maille. Les positions des atomes de phosphore et de beryllium sont alors les suivantes:

4 P en (000)

6 Be répartis sur les sites ( $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ ).

Cependant, le cliché de poudre (Tableau I) fait apparaître d'autres raies, extrêmement faibles, pour lesquelles des temps de pose très longs sont nécessaires. La plus importante de ces raies a une intensité relative de 15 par rapport à la raie la plus forte fixée à 1000. La présence de ces raies faibles traduit l'existence d'un empilement atomique de symétrie moins élevée.

<i>hkl</i>	<i>d</i>	Neutrons		RX	
		$I_o$	$I_c$	$I_o$	$I_c$
1 1 2	5.90	30	28	17	5
2 0 0	5.11	0	0	—	—
0 0 4	5.10				
2 0 2	4.75				
2 1 1	4.46	8	12	2	7
2 1 3	3.79			17	18
2 2 0	3.61	43	47		
2 0 4	3.61				
3 1 2	3.08				
1 1 6	3.08	85	88	—	—
2 1 5	3.04				
2 2 4	2.948				
2 0 6	2.830	179	164	1000	965
3 2 1	2.807	4	9	—	—
3 1 4	2.730	0	0	—	—
3 2 3	2.616	40	43	—	—
4 0 0	2.555				
0 0 8	2.549	154	146	235	229
4 0 2	2.478	0	0	—	—
4 1 1	2.461	6	6	—	—
3 3 2	2.344				
3 1 6	2.342	100	95	14	16
4 1 3	2.329				
3 2 5	2.328				
4 2 0	2.285				
4 0 4	2.284	0	0		
2 0 8	2.281				
4 2 2	2.230	0	0	—	—
4 1 5	2.118	0	0	—	—
4 2 4	2.085				
2 2 8	2.083	1	0	—	—
4 0 6	2.042				
4 3 1	2.034				
3 2 7	2.031				
2 1 9	2.030	6	8	—	—
3 1 8	2.001	0	0	—	—
5 1 2	1.967				
3 3 6	1.965				
1 1 10	1.962	16	17		
4 3 3	1.957				
4 2 6	1.896				
2 0 10	1.894				
5 2 1	1.890	1	2		
4 1 7	1.888				
5 1 4	1.865	0	0		
5 2 3	1.828				
4 3 5	1.827				
4 4 0	1.807	1000	997	513	558
4 0 8	1.804				
3 2 9	1.770	0	2		

TABLEAU 1 (continued)

$hkl$	$d$	Neutrons		RX	
		$I_o$	$I_c$	$I_o$	$I_c$
5 1 6	1.726				
3 1 10	1.724				
5 2 5	1.721	24	27	—	—
2 1 11	1.718				
6 0 0	1.703				
4 4 4	1.703	0	0	—	—
4 2 8	1.702				
0 0 12	1.699				
6 0 2	1.680	0	0	—	—
6 1 1	1.674				
4 3 7	1.673	0	3	—	—
4 1 9	1.672				
5 3 4	1.657	0	0	—	—
6 1 3	1.631	3	5	—	—
6 2 0	1.616				
6 0 4	1.616	0	0	—	—
2 0 12	1.612				
6 2 2	1.596				
4 0 10	1.594	2	2	—	—
5 4 1	1.591				
5 2 7	1.590				
5 1 8	1.575	0	0	—	—
5 3 6	1.558				
3 3 10	1.556				
5 4 3	1.554				
6 1 5	1.553	180	178	367	382
3 2 11	1.551				
6 2 4	1.540				
2 1 12	1.538				

Les rayons X mettent essentiellement en évidence l'empilement des atomes de phosphore sans pouvoir donner d'information importante sur la contribution cationique. D'où la nécessité d'une étude complémentaire, notamment par les neutrons pour lesquels les facteurs de diffusion nucléaires de P et Be ont des valeurs comparables (8):

$$f_P = 0.51 \cdot 10^{-12} \text{ cm}; \quad f_{\text{Be}} = 0.774 \cdot 10^{-12} \text{ cm}.$$

Les résultats du diagramme de diffraction par les neutrons sont donnés dans le Tableau I. Ces valeurs seront utilisées plus loin, après l'étude sur monocristal.

### 3. Détermination des Paramètres et du Groupe d'Espace

La présence d'une macle dans de nombreux cristaux examinés a compliqué la détermina-

tion du groupe spatial et des paramètres. En supposant pour  $\text{Be}_3\text{P}_2$  une maille cubique, cette macle par meriedrie réticulaire se fait autour de la direction (111). L'étude cristallographique par les rayons X n'a pu aboutir qu'après avoir isolé un monocristal de taille convenable.

L'ensemble des réflexions observées sur les strates successives du réseau réciproque, aussi bien en montage de Weissenberg que de précession, imposent une symétrie quadratique de la maille avec un mode de réseau I et un rapport  $c/a$  très sensiblement égal à 2. Ce rapport peut être déterminé plus précisément à l'aide du cliché de poudre X où apparaissent, en montage Debye-Scherrer, un dédoublement aux grands angles, caractéristique d'une légère déformation quadratique.

A l'aide de ces résultats, nous pouvons indexer toutes les raies des diagrammes de diffraction (X et neutrons). Le Tableau I donne les distances réticulaires calculées avec les paramètres suivants:  $a = 10.22 \text{ \AA}$ ,  $c = 20.39 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 1.995$ . La densité mesurée 2.23 implique 32 unités formulaires par maille (densité calculée 2.25).

Cette indexation des diagrammes de poudre a guidé la recherche d'un groupe d'espace. L'ensemble des raies observées est compatible avec les conditions de réflexion de la classe  $4/mmm$ , et en particulier avec le groupe spatial  $I_{4_1/a}cd$ , choisi en première hypothèse, et dont la validité sera prouvée par les calculs d'intensité et l'étude complète de la structure.

### 4. Détermination de la Structure

#### 1. Répartition des Atomes de Phosphore: Étude aux Rayons X

La maille cristalline contient 32 motifs par unité asymétrique, soit 64 atomes de phosphore et 96 atomes de beryllium. Compte tenu de l'empilement des atomes de phosphore dans la pseudo maille cubique, ils doivent occuper les sites suivants du groupe d'espace  $I_{4_1/a}cd$ :

$$\begin{aligned} \text{Sites } 8 a & \text{ en } (0, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}) \\ 8 b & \text{ en } (0, \frac{1}{4}, \frac{5}{8}) \\ 16 c & \text{ en } (0, 0, 0) \\ 16 e & \text{ en } (x, 0, \frac{1}{4}) \quad x \sim 0 \\ 16 f & \text{ en } (x, \frac{1}{4} + x, \frac{1}{8}) \quad x \sim \frac{1}{4} \end{aligned}$$

TABLE II

Hypothèse	Positions des atomes de Be	R-RX	R-neutrons
1	32 $g_1$ , 32 $g_2$ , 32 $g_3$	0.13	0.26
2	32 $g_1$ , 32 $g_2$ , 32 $g_4$	0.13	0.26
3	32 $g_1$ , 32 $g_3$ , 32 $g_4$	0.12	0.11
4	32 $g_2$ , 32 $g_3$ , 32 $g_4$	0.12	0.11

avec  $x_{16e} = 0$  et  $x_{16f} = \frac{1}{4}$  la maille serait la maille CFC ( $\vec{a}/2, \vec{a}/2, \vec{c}/4$ ). Les calculs d'intensité aux rayons X donnent un bon accord avec cette hypothèse de répartition:  $R = 0.13$ .

## 2. Répartition des Atomes de Beryllium: Étude aux Neutrons

Les atomes de beryllium ont été placés dans les positions 32  $g$  (site général en  $x, y, z$ ) où nous avons le choix entre 3 sites tétraédriques sur les 4 suivants:

32  $g_1$  valeurs approximatives de  $x, y, z$ :  $\frac{1}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{16}$

32  $g_2$  valeurs approximatives de  $x, y, z$ :  $\frac{3}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{16}$

32  $g_3$  valeurs approximatives de  $x, y, z$ :  $\frac{3}{8}, \frac{3}{8}, \frac{1}{16}$

32  $g_4$  valeurs approximatives de  $x, y, z$ :  $\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{16}$

Les quatre manières d'occuper trois des 4 sites également possibles, compte tenu de toutes les réflexions permises par le groupe d'espace, donnent les facteurs de reliabilité R suivants (Tableau II). On observe d'emblée que le facteur R reste sensiblement le même pour les 4 hypothèses aux rayons X. D'autre part, on constate que les hypothèses sont équivalentes deux à deux.

L'affinement des coordonnées atomiques donne les valeurs portées dans le Tableau III. Le facteur de reliabilité final est  $R = 0.04$ .

TABLEAU III

Atome	$x$	$y$	$z$
P 1 (8a)	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{8}$
P 2 (8b)	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$
P 3 (16c)	0	0	0
P 4 (16e)	-0.002	0	$\frac{1}{4}$
P 5 (16f)	0.254	0.504	$\frac{1}{8}$
Be 1 (32g)	0.126	0.381	0.063
Be 2 (32g)	0.380	0.369	0.065
Be 3 (32g)	0.133	0.129	0.059

## 5. Discussion

Parmi les structures  $A_3B_2$ ,  $Be_3P_2$  ne constitue pas un nouveau type. Le cliché de  $Zn_3As_2$  (et  $Cd_3As_2$ ) en effet a été successivement indexé dans une maille cubique (CFC  $a = 5.89 \text{ \AA}$ ) (9) puis quadratique ( $a' = a/2, c' = 2a$ ) (10); l'étude sur monocristal (11, 12) a montré que  $Zn_3As_2$  était quadratique ( $I 41/a cd$ ;  $a = 11.78 \text{ \AA}$ ;  $c = 23.65 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 2.008$ ).

Mais l'étude structurale complète n'ayant pas été faite, il n'y a qu'une analogie formelle entre  $Zn_3As_2$  ( $Cd_3As_2$ ) et  $Be_3P_2$ .

Cependant, les travaux antérieurs montrent l'existence d'un anti-isotype de  $Be_3P_2$ : il s'agit du silicate de calcium et de manganèse  $Mn_6SiO_{12}$  (13, 14), très proche de la braunite  $Mn_7SiO_{12}$  (13).

$Be_3P_2$  n'est donc pas isotype de  $Mg_3P_2$ . Mais sans rompre tout à fait avec la structure anti-bixbyite,  $Be_3P_2$  se présente encore essentiellement comme un empilement cubique compact d'atomes de phosphore. Ce qui fait donc la différence avec la structure proposée par Stackelberg, ce n'est ni l'arrangement des anions, ni en définitive, les coordinences des atomes ou la distance Be-P, mais l'ordre entre les lacunes et les atomes de beryllium. La Fig. 1 montre la disposition des lacunes dans cette structure.

Pour caractériser la liaison Be-P on peut faire intervenir les grandeurs définies par Suchet: la charge effective  $q$  et l'ionicité cristalline  $\lambda$  (6, 7). Pour  $Be_3P_2$  les valeurs obtenues sont:  $q = 0.62$  et  $\lambda = 0.31$ .

En comparant  $Be_3P_2$  avec les antifuorines lacunaires  $A_3B_2$  dont Suchet a déterminé les paramètres  $\lambda$  et  $q$  (Tableau IV), on observe que le phosphore est ici nettement plus polarisé que dans les 3 autres phosphures; les valeurs trouvées correspondent plutôt à

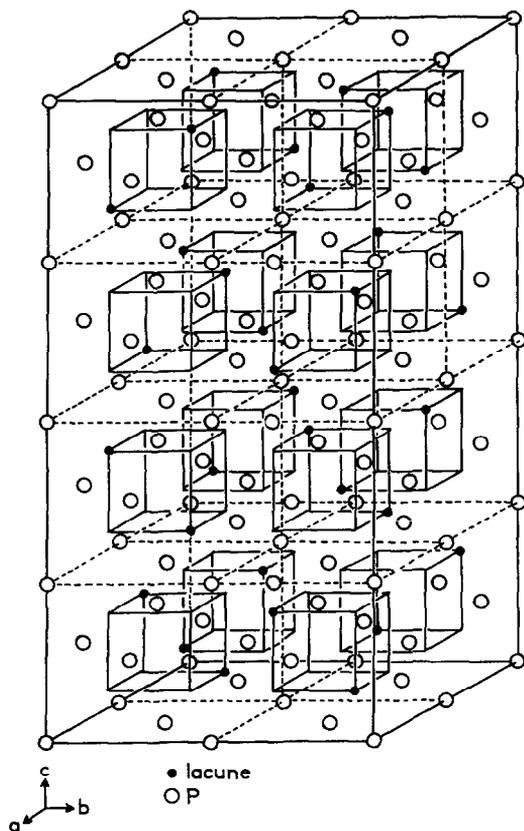


FIG. 1. Maille de  $\text{Be}_3\text{P}_2$  montrant l'arrangement des lacunes.

TABLEAU IV

	$q$	$\lambda$
$\text{Mg}_3\text{P}_2$	1.23	0.62
$\text{Mg}_3\text{As}_2$	0.58	0.29
$\text{Mg}_3\text{Sb}_2$	-0.07	-0.03
$\text{Cd}_3\text{P}_2$	1.05	0.52
$\text{Cd}_3\text{As}_2$	0.63	0.31
$\text{Cd}_3\text{Sb}_2$	0.24	0.12
$\text{Zn}_3\text{P}_2$	1.11	0.55
$\text{Zn}_3\text{As}_2$	0.55	0.27
$\text{Zn}_3\text{Sb}_2$	0.0	0.0

celles des arséniures, sans atteindre celles des antimoniures où la liaison est à la limite de l'état métallique.

En outre, l'existence de lacunes, dans cette structure, devrait, si l'on faisait l'hypothèse

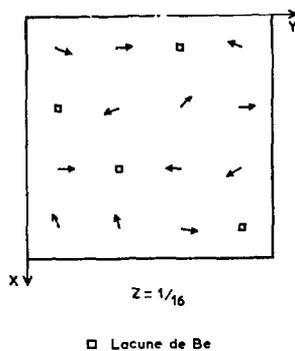


FIG. 2. Déplacements des atomes de beryllium par rapport aux positions idéales.

que les atomes de beryllium sont totalement ionisés, induire des déplacements atomiques notables pour assurer une répartition plus homogène des charges. Mais l'amplitude des déplacements dans  $\text{Be}_3\text{P}_2$  est très limitée. La Fig. 2 montre, pour la couche  $z = \frac{1}{16}$  les faibles déplacements des berylliums qui se font essentiellement vers les lacunes situées dans le même plan. C'est donc le caractère de liaisons dirigées qui s'oppose à la complète homogénéisation de la structure.

En somme, la faible ionicité cristalline, la forte contraction relative à la liaison Be-P (2.11 Å) et enfin le caractère dirigé de cette liaison, écartent donc, pour  $\text{Be}_3\text{P}_2$ , une structure essentiellement ionique.

## 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. M. V. STACKELBERG ET R. PAULUS, *Z. Phys. Chem. Ser. B.* **22**, 305 (1933).
2. R. JUZA ET K. BAR, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **28**, 427 (1935).
3. G. HAACKE ET G. A. CASTELLION, *J. Appl. Phys.* **35**, 2484 (1965).
4. J. BERAK ET Z. PRUCHNIK, *Rocz. Chem.* **42**, 1493 (1968).
5. M. V. STACKELBERG ET R. PAULUS, *Z. Phys. Chem. Ser. B.* **28**, 427 (1935).

6. J. P. SUCHET, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris (1961).
7. J. P. SUCHET ET F. BAILLY, *Ann. Chim.* **10**, 517 (1965).
8. G. E. BACON, *Acta Crystallogr.* **A25**, 391 (1969).
9. G. NATTA ET L. PASSERINI, *Gazz. Chim. Ital.* **58**, 541 (1928).
10. M. V. STACKELBERG ET R. PAULUS, *Z. Phys. Chem. Ser. B.* **28**, 427 (1935).
11. H. COLE, F. W. CHAMBERS, ET H. M. DUNN, *Acta Crystallogr.* **9**, 685 (1956).
12. S. WEGLOWSKI ET K. LUKASZEWICZ, *Bull. Acad. Polon. Science, Ser. Sci. Chim.* **16**, 177 (1968).
13. R. W. G. WYCKOFF, "Crystal Structures," 2nd ed. Interscience, New York.
14. J. L. DAMON, F. PERMINGEAT, ET J. PROTAS, *C.R. Acad. Sci.* **262**, 1671 (1966).
15. C. H. GOODMAN, *Nature* **187**, 590 (1960).