

## Sur les chalcogeno-iodures d'antimoine $SbXI$ ( $X = S, Se, Te$ ): Structures et spectroscopie Mössbauer de $^{121}Sb$

ALAIN IBANEZ, JEAN-CLAUDE JUMAS,  
JOSETTE OLIVIER-FOURCADE, ETIENNE PHILIPPOT,  
ET MAURICE MAURIN

*Laboratoire de Chimie Minérale C, Chimie des Matériaux E.R.A. 314,  
Université des Sciences et Techniques du Languedoc,  
Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France*

Received November, 29, 1982; in revised form February 28, 1983

The crystal structure of  $SbXI$  ( $X = Se, Te$ ) compounds has been determined by means of three-dimensional intensity data. The crystal structure of  $SbSeI$ , orthorhombic, space group  $Pnma$  with  $a = 8.698(2)$ ,  $b = 4.127(1)$ ,  $c = 10.412(2)$  Å, was refined at several temperatures (180 K,  $R = 0.021$ ; 293 K,  $R = 0.020$ ; 320 K,  $R = 0.023$ ) in correlation with the paraelectric structure of  $SbSI$  stable above 293 K. The crystal structure of  $SbTeI$ , triclinic, space group  $P\bar{1}$ , with  $a = 7.570(3)$ ,  $b = 7.159(3)$ ,  $c = 4.228(3)$  Å,  $\alpha = 107.22(5)$ ,  $\beta = 106.18(4)$ ,  $\gamma = 77.19(3)^\circ$  has been determined by symbolic addition method and refined to a final  $R$  value of 0.035. These structures are built up from infinite weakly linked ribbons  $(SbX_2)_n$ , of trigonal  $SbX_3$  with  $Sb-X$  bonds of 2.605(1), 2.795(1) Å ( $X = Se$ ), and 2.829(1), 2.953(1), 2.955(1) Å ( $X = Te$ ). The nature of  $Sb-X$  and  $Sb-I$  bonds is discussed in terms of the S, Se, Te substitution. Antimony-121 Mössbauer spectra have been recorded at liquid helium temperature. The data are discussed with regard to the stereochemical activity of the antimony (III) lone pair of electrons. For  $SbTeI$  the Mössbauer parameters are interpreted in terms of direct population of conduction bands by nonbonding electron pairs.

### Introduction

Les chalcogénohalogénures d'antimoine ou de bismuth sont connus depuis fort longtemps (1) et font l'objet actuellement de multiples travaux liés à leurs propriétés physiques remarquables.

Dans cette famille, les meilleurs exemples sont constitués par les deux phases suivantes:

$SbSI$ , photoconducteur à température ambiante ( $\lambda_{max} \sim 6300-6400$  Å) (2-4), ferroélectrique au dessous de sa température de Curie ( $\sim 293$  K) (5, 6), piézoélectrique et ferroélastique (7-9).

$Sb_5O_7I$  qui présente plusieurs formes polytotypes ferroélectriques et ferroélastiques (10).

L'interprétation de ces propriétés nécessite une connaissance détaillée et précise des structures cristallines. Ainsi E. Donges a étudié, à partir de données obtenues sur film par diffraction X sur monocristal, les structures des phases  $MXI$  ( $M = Sb, Bi$ ;  $X = S, Se, Te$ ; et  $Y = Cl, Br, I$ ) (11, 12) qui seraient isotypes, groupe d'espace  $Pnma$ . Quelques affinements ont été publiés plus récemment notamment pour  $SbSBr$  (13), ou  $SbSI$  dans les domaines paraélectriques

TABLEAU I  
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES AUX PHASES SbXI ( $X = S, Se, Te$ )

	SbSI	SbSeI	SbTeI
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Triclinique
Groupe d'espace	<i>Pnma</i>	<i>Pnma, Pn2<sub>1</sub>a</i>	<i>P1, P1<math>\bar{1}</math></i>
Paramètres	$a = 8,522(3) \text{ \AA}$ $b = 4,088(2)$ $c = 10,130(4)$	$a = 8,65 \text{ \AA}$ $8,698(2) \text{ \AA}$ $b = 4,16$ $4,127(1)$ $c = 10,38$ $10,412(2)$	$a = 7,570(3) \text{ \AA}$ $b = 7,159(3)$ $c = 4,228(3)$ $\alpha = 107,22(5)^\circ$ $\beta = 106,18(4)$ $\gamma = 77,19(3)$
Volume ( $\text{\AA}^3$ )	353	374	208
Z	4	4	2
Masse volumique calculée ( $\text{g/cm}^3$ )	5,28	5,82	6,01
Références	(15)	(12)	ce travail
Coefficient d'absorption linéaire ( $\text{cm}^{-1}$ ) ( $\text{MoK}\alpha \lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ )	169,9	259,8	210,7

(*Pnma*) et ferroélectriques (*Pn2<sub>1</sub>a*) (14–16), BiSbI (17), et BiSI (18).

L'intérêt porté à ce type de composé nous a conduit à étudier les phases SbXI ( $X = Se, Te$ ) dont nous présentons ici l'évolution structurale également caractérisée par spectroscopie Mössbauer de  $^{121}\text{Sb}$ .

## Partie expérimentale

### Préparation

Les composés SbSeI et SbTeI ont été préparés à partir du sélénure  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ou tellure  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  et iodure  $\text{SbI}_3$  mélangés en quantités stoechiométriques puis portés respectivement à 450 et 300°C, en tubes de verre scellés sous vide, pendant quelques jours.

Les produits réactionnels se présentent alors sous forme de culots noirâtres au-dessus desquels poussent de nombreux monocristaux en forme d'aiguilles de

couleur rouge-noire pour SbSeI et noire pour SbTeI.

### Diffraction X

L'étude cristallographique préliminaire effectuée par diffraction X sur monocristal à l'aide de chambres de Weissenberg et de précession de Buerger a permis de déterminer les dimensions de maille et les groupes d'espace possibles. Ces valeurs ont été affinées par moindres carrés à l'aide des données des diagrammes de diffraction X sur poudre et sont rassemblées dans le tableau I. Nos résultats sont en bon accord avec ceux de Donges (12) en ce qui concerne SbSeI dont la symétrie orthorhombique (groupe d'espace *Pnma* ou *Pn2<sub>1</sub>a*) avec un volume de maille légèrement supérieur à celui de SbSI confirme une isotypie structurale possible avec ce composé. Pour SbTeI la mise en évidence d'une symétrie triclinique traduit pour ce composé une modification structurale et diffère sensible-

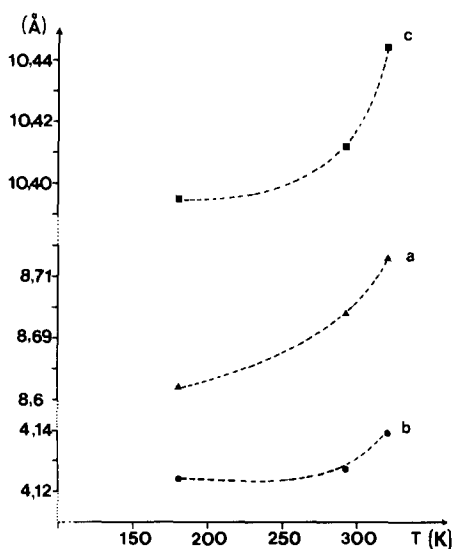


FIG. 1. Variations des paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  de la maille de SbSeI en fonction de la température.

ment des résultats publiés par Valitova *et al.* (19) qui donnaient une maille monoclinique de paramètres  $a = 14,549 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,232 \text{ \AA}$ ,  $c = 13,718 \text{ \AA}$ , et  $\beta = 81,20^\circ$  ( $V = 835 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ ).

Les études structurales ont été conduites à partir des mesures d'intensité enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène monochromatisée par une lame de graphite ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ). Dans le cas de SbSeI trois séries de mesures ont été effectuées à des températures différentes de 180, 293, et 320 K. Les variations observées pour les paramètres  $a$ ,  $b$ ,  $c$  de la maille cristallographique sont représentées sur la fig. 1 et les détails expérimentaux relatifs à ces divers enregistrements sont rassemblés dans le tableau II. Un programme de mesure tenant compte de la géométrie particulière en aiguilles de ces cristaux a été utilisé pour minimiser les effets dus à l'absorption. Les données ainsi enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation, et d'absorption.

### Spectroscopie Mössbauer de $^{121}\text{Sb}$

Les spectres Mössbauer de  $^{121}\text{Sb}$  ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre ELS-CINT A.M.E. 40 dont le vibreur à accélération constante est couplé avec un analyseur multicanaux PROMEDA. La source de rayons  $\gamma$ , d'activité nominale 0,5 mCi, est constituée par l'isotope  $^{121m}\text{Sn}$  dans une matrice de  $\text{BaSnO}_3$ . Source et échantillon sont refroidis à la température de 4,2 K dans un cryostat construit par Air Liquide. Les échantillons avec une concentration en antimoine d'environ  $15 \text{ mg/cm}^2$  sont préparés sous forme de poudre mélangée à de la graisse Apiezon. L'échelle des vitesses a été calibrée à partir du spectre standard de  $^{57}\text{Fe}$ , obtenu en utilisant une source  $^{57}\text{Co}$  et l'origine des vitesses définie par le spectre de InSb à 80 K. L'analyse des différents spectres a été effectuée à l'aide du programme de calcul décrit par Ruebenbauer et Birchall (20) utilisant le calcul de l'intégrale de transmission. La qualité de ces affinements est contrôlée par les tests  $\chi^2$  et "MISFIT" (21).

### Determination des structures

La structure de SbSeI a été affinée dans l'hypothèse d'une isotypie avec la forme paraélectrique de SbSI. Pour cela nous avons utilisé au départ les paramètres atomiques déterminés par Donges (11) pour SbSI dans le groupe d'espace  $Pnma$ . Les résultats de ces affinements effectués avec les trois séries de mesure à trois températures différentes (180, 293, et 320 K) sont rassemblés dans le tableau II. Contrairement à ce qui a été observé pour SbSI, aucune transition structurale n'a été mise en évidence dans le domaine de température étudié (180–320 K), le meilleur affinement étant obtenu dans le groupe d'espace  $Pnma$ . Les paramètres atomiques finals ainsi que les facteurs de température correspondants sont consignés dans le tableau III.

TABLEAU II

DONNÉES EXPÉRIMENTALES CONCERNANT LES MESURES D'INTENSITÉ ET L'AFFINEMENT DES STRUCTURES DES PHASES SbXI ( $X = \text{Se}, \text{Te}$ )

	SbSeI			SbTeI
Mesures d'intensité				
Température (°K)	180,	293,	320	293
Dimensions du cristal (mm)	0,50 × 0,02 × 0,02			0,45 × 0,05 × 0,03
Volume du cristal (mm <sup>3</sup> )	2 × 10 <sup>-4</sup>			6,75 × 10 <sup>-4</sup>
Appareillage	Diffractomètre automatique NONIUS CAD 4			
Longueur d'onde (Å)	MoK $\alpha$ $\lambda = 0,71069$			
Mode de balayage	$\omega$ - $\theta$	$\omega$ - $\theta$	$\omega$ - $\theta$	$\omega$ - $\theta$
Largeur de balayage	1,20	1,20	1,20	1,20
Vitesse de balayage	Variable avec l'intensité			
Domaine angulaire (2 $\theta$ )	4-56	4-60	4-60	4-60
Stabilité des réflexions standards (%)	±3	±3	±3	±5
Nombre de réflexions mesurées	550	618	621	1218
Nombre de réflexions observées	326	291	296	986
Affinements: par moindres carrés avec matrice complète à l'aide du programme de calcul LINUS (22)				
Affinement isotrope				
Nombre de variables	10	10	10	13
Nombre de réflexions	326	291	296	986
$R = \sum  F_o  -  F_c  / \sum  F_o $	0,026	0,032	0,035	0,053
Affinement anisotrope				
Nombres de variables	19	19	19	28
R	0,021	0,020	0,023	0,035

Dans le cas de SbTeI la structure a été résolue à l'aide du processus d'addition symbolique (programme de calcul MULTAN (23)). L'analyse de la distribution statistique des modules des facteurs de structure normalisés  $E$  a permis de choisir le groupe d'espace centrosymétrique  $P\bar{1}$ . Le processus d'addition symbolique appliqué à 165 facteurs de structure normalisés de module supérieur à 1,20 conduit à un ensemble de 16 solutions parmi lesquelles celle retenue, au résidu le plus bas (4,62),

affecte à chaque valeur de  $E$  un signe. Une synthèse de Fourier tridimensionnelle utilisant comme coefficients ces valeurs de  $E$  munies de leurs signes fait apparaître trois pics d'intensités voisines correspondant aux trois atomes Sb ( $Z = 51$ ), Te ( $Z = 52$ ), et I ( $Z = 53$ ) attendus. A ce stade là, ces atomes ne peuvent être différenciés et le premier affinement a été conduit en leur affectant les facteurs de diffusion de l'antimoine ( $R = 0,054$ ).

Un calcul d'angles et distances intera-

TABLEAU III  
PARAMÈTRES FINALS POUR SbSeI ET SbTeI à 293 K (ECARTS-TYPES ENTRE PARENTHÈSES)

	SbSeI			SbTeI		
	Sb	Se	I	Sb	Te	I
<i>x</i>	0,1183(1)	0,8346(1)	0,5156(1)	0,75337(8)	0,09445(8)	0,63647(8)
<i>y</i>	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,51507(2)	0,25352(8)	0,20036(9)
<i>z</i>	0,1285(1)	0,0482(1)	0,8265(1)	0,1342(2)	0,1740(1)	0,4184(2)
<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )	1,92(3)	1,23(4)	1,69(3)	1,63(2)	1,37(2)	1,57(2)
[8π <sup>2</sup> ( <i>u</i> <sup>2</sup> )]						
<i>U</i> <sub>11</sub>	221(5)	147(6)	264(4)	135(3)	182(3)	213(3)
<i>U</i> <sub>22</sub>	256(5)	166(6)	184(4)	272(2)	161(2)	198(2)
<i>U</i> <sub>33</sub>	263(5)	162(7)	193(5)	216(3)	180(3)	196(3)
<i>U</i> <sub>12</sub>	0	0	0	-5(2)	-9(2)	-27(2)
<i>U</i> <sub>13</sub>	-29(4)	16(4)	-20(4)	37(3)	49(1)	54(1)
<i>U</i> <sub>23</sub>	0	0	0	85(3)	51(1)	58(3)

Le facteur de température anisotrope est de la forme  $\exp[-2\pi^2(h^2 a^{*2} U_{11} + k^2 b^{*2} U_{22} + l^2 c^{*2} U_{33} + hka^* b^* U_{12} + hla^* c^* U_{13} + klb^* c^* U_{23})] \times 10^4$ .

tomiques permet alors de les identifier compte tenu des données cristallographiques connues. Les résultats des divers affinements concernant cette structure sont rassemblés dans le tableau II, les paramètres atomiques finals et les facteurs de température correspondants dans le tableau III.

Dans tous ces calculs nous avons utilisé les facteurs de diffusion atomique proposés par "International Tables for X-Ray Crystallography" (24). Les listes des facteurs de structure observés et calculés sont disponibles au laboratoire sur simple demande.

Les angles et distances interatomiques les plus caractéristiques de ces structures sont rassemblés dans le tableau IV.

#### (a) Structure de SbSeI

Dans le domaine de température étudié (180–320 K) aucune modification structurale n'ayant été décelée la structure de SbSeI est analogue à celle présentée par SbSI dans sa forme paraélectrique stable au-dessus de 293 K.

En se limitant aux interactions les plus fortes constituées par les liaisons Sb–Se (tableau IV) la structure de SbSeI peut être

décrite à partir de bandes infinies (SbSe)<sub>n</sub> se développant selon la direction [0 1 0], axe d'allongement du cristal. Ces bandes, représentées sur la fig. 2, sont formées par des doubles chaînes de pyramides SbSe<sub>3</sub>. Chacune d'entre elles, partage deux som-

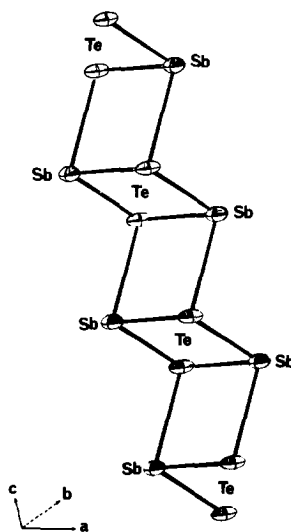


FIG. 2. Bande (SbX)<sub>n</sub>, rencontrée dans les structures des phases SbXI (X = Se, Te). La figure représente le cas X = Te.

TABLEAU IV

ANGLES (°) ET DISTANCES (Å) CARACTÉRISTIQUES  
DES STRUCTURES DES PHASES SbXI ( $X = S, Se, Te$ )

<b>SbSI paraélectrique (<math>Pnma</math>) (15)</b>			
Sb-S	2,464(3)	2 S-Sb-S	84,48(7)
-2S	2,689(2)	S-Sb-S	98,94(8)
-2I	3,112(1)	2 S-Sb-I	82,87(5)
-2I	3,802(1)	I-Sb-I	82,13(5)
		2 S-Sb-I	88,09(5)
		2 S-Sb-I	164,87(6)
<b>SbSI ferroélectrique (<math>Pn2_1a</math>) (16)</b>			
Sb-S	2,471(2)	S-Sb-S	83,1(1)
-S	2,634(4)	S-Sb-S	85,8(1)
-S	2,761(5)	S-Sb-S	98,80(8)
-I	3,051(1)	S-Sb-I	83,85(9)
-I	3,187(1)	S-Sb-I	81,6(1)
-I	3,747(1)	I-Sb-I	82,08(4)
-I	3,858(2)	S-Sb-I	90,7(1)
		S-Sb-I	113,08(5)
		S-Sb-I	166,07(5)
		S-Sb-I	163,25(6)
<b>SbSeI (<math>Pnma</math>)</b>			
Sb-Se	2,605(1)	2 Se-Sb-Se	85,85(3)
-2Se	2,795(1)	Se-Sb-Se	95,18(5)
-2I	3,141(1)	2 Se-Sb-I	81,92(3)
-2I	3,823(1)	I-Sb-I	82,14(4)
		2 Se-Sb-I	90,08(3)
-Se	3,856(2)	2 Se-Sb-I	166,30(4)
<b>SbTeI (<math>P\bar{1}</math>)</b>			
Sb-Te	2,829(1)	Te-Sb-Te	88,56(2)
-Te	2,953(1)	Te-Sb-Te	88,62(2)
-Te	2,955(1)	Te-Sb-Te	91,33(3)
-I	3,220(1)	Te-Sb-I	82,68(2)
-I	3,223(1)	Te-Sb-I	82,62(2)
-I	3,821(1)	I-Sb-I	81,97(2)
-I	3,823(1)	Te-Sb-I	92,73(2)
		Te-Sb-I	92,70(2)
-Sb	3,721(1)	Te-Sb-I	170,26(3)
		Te-Sb-I	170,25(3)

mets avec deux pyramides voisines pour former une chaîne  $(SbSe_2)_n$ , tous les atomes d'antimoine étant situés du même côté par rapport au plan formé par les atomes de sélénium. La bande résulte alors de la réunion de deux chaînes identiques, chaque pyramide d'une chaîne partageant ces trois sommets Se avec deux pyramides adjacentes de la chaîne voisine (fig. 2). Dans ces bandes les atomes d'antimoine sont alterna-

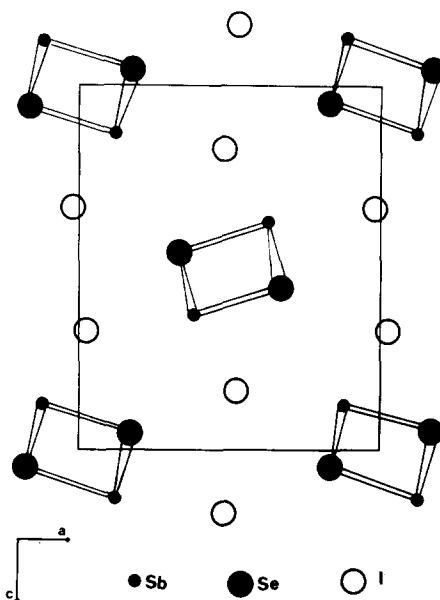


FIG. 3. Projection de la structure de SbSeI sur le plan (010).

tivement placés de part et d'autre du plan formé par les atomes de sélénium (fig. 2). Il faut également noter qu'il existe dans cette structure deux types de bande: celles qui se projettent aux sommets du plan ( $a, c$ ) et dont le plan formé par les atomes de sélénium est parallèle au plan (103); celles qui se projettent au centre du plan ( $a, c$ ) et dont le même plan est parallèle au plan (10 $\bar{3}$ ) (fig. 3).

La cohésion de la structure est alors assurée par l'intermédiaire des atomes d'iode situés entre ces bandes qui interviennent dans des interactions plus faibles  $Sb \dots I \dots Sb$  et par une liaison faible  $Sb \dots Se$  entre deux bandes de type différent.

#### (b) Structure de SbTeI

La structure de SbTeI, représentée en projection, sur la fig. 4, peut être décrite selon le même schéma en ce qui concerne la formation des bandes  $(SbTe)_n$ , à partir de pyramides  $SbTe_3$ , qui se développent selon la direction  $[0\ 0\ 1]$  (fig. 2).

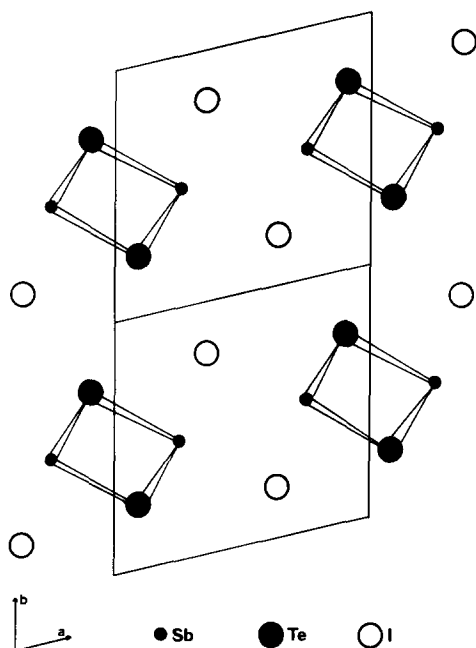


FIG. 4. Projection de la structure de SbTeI sur le plan (001).

Cependant dans le cas de SbTeI il n'existe plus qu'un seul type de bande (fig. 4) dont le plan d'atome de tellure est parallèle au plan (3 1 0). La cohésion entre celles-ci est également sensiblement modifiée puisqu'elle n'est plus assurée que par l'intermédiaire des atomes d'iode dans des interactions Sb . . . I . . . Sb faibles et par une interaction Sb . . . Sb (3,721 Å) résultant de l'existence d'un seul type de bande (fig. 4).

### (c) Environnement des atomes d'antimoine

Dans ces composés SbXI ( $X = S, Se, Te$ ) l'environnement des atomes d'antimoine est très comparable.

Il comprend trois atomes  $X$ , situés à des distances inférieures ou voisines de la somme des rayons ioniques (2,64 Å pour Sb-S; 2,78 Å pour Sb-Se, et 3,01 Å pour Sb-Te) (25) qui forment avec l'antimoine une pyramide triangulaire. Ces interactions

Sb- $X$  sont les plus fortes et assurent l'essentiel de l'ossature de ces structures. A ces trois atomes  $X$  il faut également ajouter quatre atomes d'iode situés à des distances nettement supérieures à la somme des rayons ioniques (2,96 Å) (25). Les deux plus proches forment avec les trois atomes  $X$  une pyramide à base carrée. La liaison Sb- $X$  axiale est la plus courte (2,464 Å pour SbSI, 2,605 Å pour SbSeI, et 2,829 Å pour SbTeI). Les deux atomes d'iode les plus éloignés sont situés à l'opposé de la liaison Sb- $X$  la plus courte dans un plan approximativement perpendiculaire au plan équatorial de la pyramide (fig. 5). L'influence de la paire électronique non liée  $E$  de l'antimoine III se manifeste selon une direction voisine opposée à la liaison Sb- $X$  la plus courte, compte tenu de la présence des deux atomes d'iode les plus éloignés et des valeurs des angles  $X-Sb-X$ ,  $X-Sb-I$ , et  $I-Sb-I$  (tableau IV). Son activité stéréochimique semble réduite pour ce type de composés et notamment lorsque  $X = Te$ .

Ce type d'environnement pour l'antimoine dérivant de la pyramide à base carrée a déjà été rencontré

- dans la série des sulfures notamment pour les phases  $Sr_3Sb_4S_9$  (26),  $NaSbS_2$  (27),  $FeSb_2S_4$  (28),  $Sn_4Sb_6S_{13}$  (29), ou  $Li_xSb_{6-x}S_9$ ,  $LiSbS_2$  (30);
- dans la série des sulfo-iodures pour l'étain (II) dans  $Sn_2SbS_2I_3$  (31).

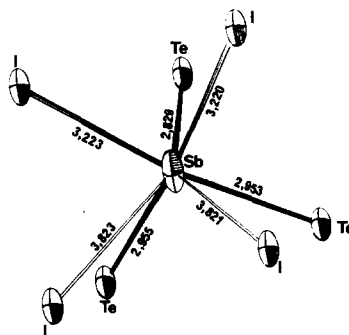


FIG. 5. Environnement de l'antimoine dans la structure de SbTeI.

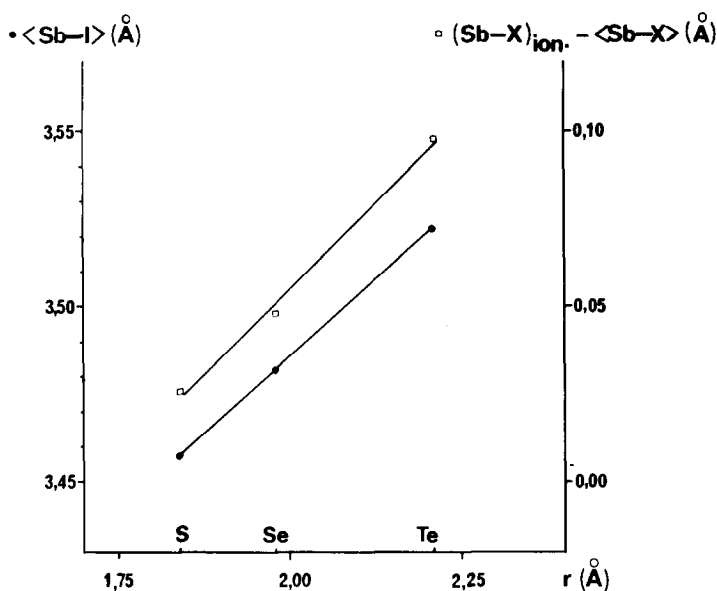


FIG. 6. Variations des longueurs des liaisons Sb-I et Sb-X des phases SbXI ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) en fonction du rayon ionique de l'élément X.

Le remplacement du soufre par le sélénium ou le tellure provoque un allongement des liaisons Sb-I comme le montre la fig. 6 qui représente leurs variations moyennes en fonction du rayon ionique de l'élément chalcogénure associé. L'augmentation du caractère ionique de ces liaisons Sb-I est corrélativement associée à une augmenta-

tion du caractère covalent de la liaison Sb-X. Celui-ci peut être mesuré en faisant la différence entre, somme des rayons ioniques des ions  $\text{Sb}^{3+}$  et  $\text{X}^{2-}$  et longueurs moyennes des liaisons Sb-X observées. Les variations de cette quantité en fonction du rayon ionique du chalcogène, également représentées sur la fig. 6, illustrent cette évo-

TABLEAU V  
DONNÉES MÖSSBAUER RELATIVE AUX PHASES SbXI ( $X = \text{S, Se, Te}$ )

Phases	T (K)	$\delta^a$	$eQV_{zz}^b$ (mm/sec)	$\Gamma^c$	$\eta^d$	A (%) <sup>e</sup>	$\chi^2$	M
SbSI	4,2	-6,714(7)	6,9(2)	1,451(3)	—	31	2.49	0.11
SbSeI	4,2	-6,930(8)	7,6(2)	1,33(2)	—	23	1.86	0.13
SbTeI	4,2	-6,373(7)	-8,5(3)	1,44(2)	0,47(2)	27	2.48	0.40
InSb	80	0.0 <sup>f</sup>	0.0	1,26(2)	—	14	1.84	0.49

<sup>a</sup> Déplacement chimique.

<sup>b</sup> Éclatement quadripolaire.

<sup>c</sup> Largeur de raie à mi-hauteur.

<sup>d</sup> Paramètre d'asymétrie =  $V_{xx} - V_{yy}/V_{zz}$ .

<sup>e</sup> Absorption.

<sup>f</sup> -8.73 mm/sec relativement à  $\text{Ba}^{121}\text{Sn}(\text{Sb})\text{O}_3$ .



lution. La substitution S, Se, Te entraîne donc comme on pouvait le penser des modifications dans la distribution électronique autour de l'antimoine intéressantes à caractériser par une autre méthode propre à l'état solide: la spectroscopie Mössbauer.

(d) *Spectroscopie Mössbauer de  $^{121}\text{Sb}$*

Les spectres Mössbauer obtenus à 4,2 K se présentent sous forme d'une large bande d'absorption asymétrique (fig. 7) traduisant une interaction quadripolaire qui conduit à l'éclatement du pic d'absorption en un diagramme à huit composantes (transition  $5/2 \rightarrow 7/2$ ). Comme c'est généralement le cas avec l'antimoine les spectres ne sont pas résolus. Les différents paramètres Mössbauer sont rassemblés dans le tableau V. Ils sont en accord avec les données de la littérature et complètent utilement les études antérieures (32-34). Les déplacements chimiques négatifs, relativement à InSb, sont caractéristiques de l'antimoine III. D'autre part, étant de même grandeur que ceux reportés pour les phases  $\text{Sb}_2\text{X}_3$  (33, 35), il est raisonnable de penser que les variations de densité électronique  $s$  au niveau du noyau d'antimoine sont étroitement liées à la nature des liaisons Sb-X. Dans la série SbXI le déplacement chimique très voisin lorsque  $X = \text{S}$  ou  $\text{Se}$  augmente sensiblement lorsque  $X = \text{Te}$  pour lequel la liaison Sb-Te a un caractère covalent plus marqué. Cette augmentation du déplacement chimique traduit une diminution de densité électronique  $s$  au niveau du noyau compte tenu de la valeur négative du terme  $\delta R/R$  pour l'antimoine. L'évolution de l'interaction quadripolaire mesurée par le terme  $eQV_{zz}$  est également caractéristique de cette série. L'éclatement quadripolaire positif et voisin lorsque  $X = \text{S}$  ou  $\text{Se}$  peut être interprété en tenant compte de la présence de la paire électronique non liée de l'antimoine III active stéréochimiquement. En effet le terme  $eQ$  étant négatif dans le cas du noyau d'antimoine, la composante

principale  $V_{zz}$  du gradient de champ électrique est négative. Ceci traduit un excès de densité électronique  $p$  selon cette direction qui est sans doute celle où se manifeste l'influence de la paire électronique non liée de l'antimoine III. Dans le cas où  $X = \text{Te}$  la valeur négative de  $eQV_{zz}$  conduit par contre à une valeur positive de  $V_{zz}$  qui traduit alors une déficience en électrons  $p$  selon la direction de  $V_{zz}$ . Elle peut être expliquée par une participation plus importante des orbitales  $5p$  de l'antimoine dans la formation des liaisons Sb-Te que dans celle des liaisons Sb-Se ou Sb-S comme cela a également été observé pour d'autres tellures d'antimoine comme  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (35) ou  $\text{Nb}_3\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (36). Les variations des deux paramètres relatifs au déplacement chimique et à l'éclatement quadripolaire sont apparemment contradictoires si on les interprète en tenant compte uniquement des variations de densité électronique dues à la formation de liaisons chimiques Sb-X plus ou moins covalentes. Aussi dans le cas où  $X = \text{Te}$  la formation de liaisons Sb-Te plus covalentes ne s'accompagne pas d'une plus grande activité stéréochimique de la paire électronique non liée ( $eQV_{zz}$  négatif) et la diminution de densité électronique  $s$  au niveau du noyau mesurée par le déplacement chimique est par ailleurs peu importante. Il est donc permis de supposer que dans ce cas les électrons  $5s$  de l'antimoine sont partiellement délocalisés dans les bandes de conduction formées par recouvrement d'orbitales  $d$  du tellure et de l'iode comme cela a également été mis en évidence pour d'autres phases d'éléments porteurs de paires électroniques non liées comme  $\text{CsSnBr}_3$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_6\text{Sb}_4\text{Br}_{24}$  (37), ou  $\text{Tl}_4\text{SnS}_3$  (38).

### Conclusion

L'étude structurale des phases SbXI ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) a donc permis de montrer que ces composés ont des structures monodimensionnelles bâties à partir d'enchaîne-

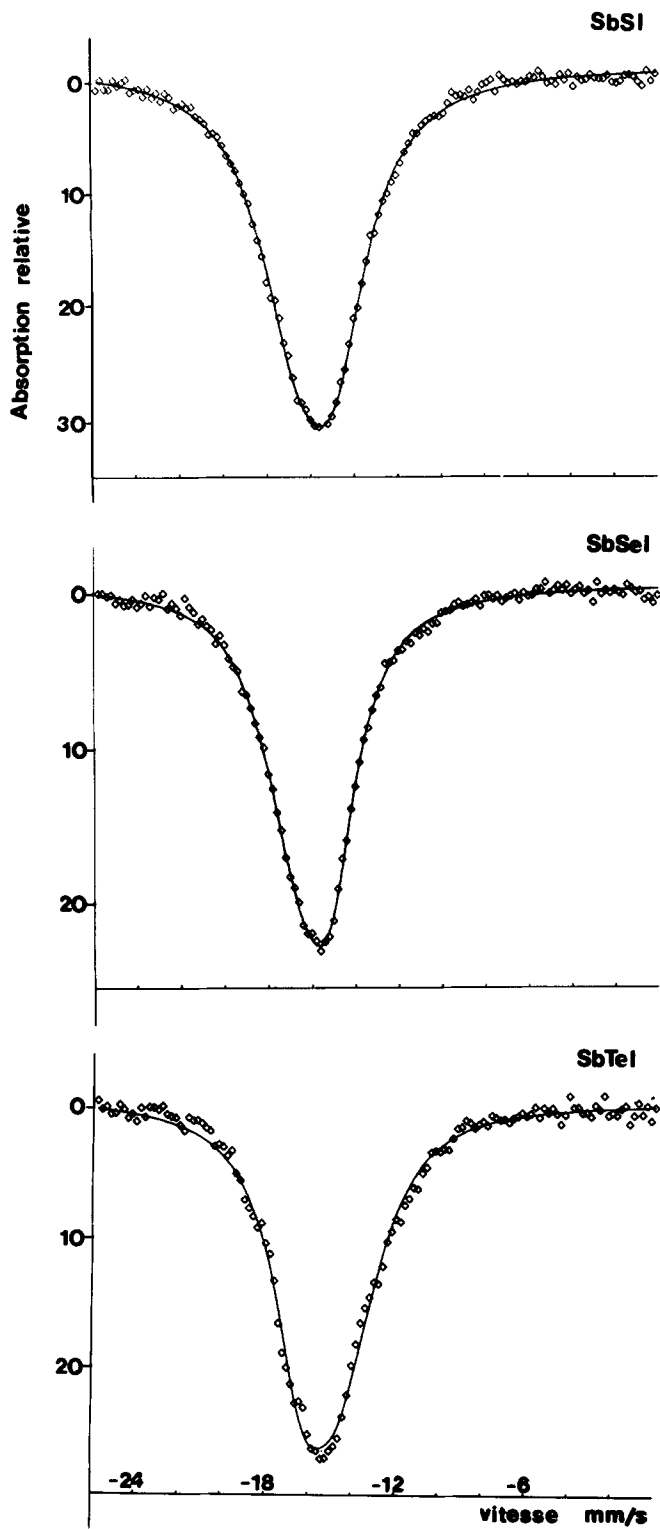


FIG. 7. Spectres Mössbauer de  $^{121}\text{Sb}$  des phases  $\text{SbXI}$  ( $X = \text{S, Se, Te}$ ) enregistrés à 4,2 K. Le spectre calculé est tracé en trait plein, les  $\diamond$  représentent les points expérimentaux.

ments de pyramides  $SbX_3$ . Ceux-ci expliquent parfaitement la cristallisation en aiguille de ces trois composés.

Le remplacement S, Se, Te provoque une augmentation du caractère ionique des liaisons Sb-I et parallèlement une augmentation du caractère covalent des liaisons Sb-X. La distribution électronique au niveau de l'antimoine ainsi modifiée est caractérisée par spectroscopie Mössbauer de  $^{121}Sb$ . Les divers paramètres Mössbauer confirment l'évolution structurale mise en évidence: augmentation du déplacement chimique avec la covalence de la liaison Sb-X et diminution de l'interaction quadri-polaire  $eQV_{zz}$  avec la perte d'activité de la paire électronique non liée de l'antimoine III. Dans le cas où  $X = Te$  celle-ci s'accompagne d'une délocalisation possible des électrons 5s de l'antimoine dans les bandes de conduction. Cette dernière hypothèse nous a conduit à envisager l'étude du comportement électrique et optique de ces diverses phases qui fera l'objet d'une prochaine publication.

## References

1. R. SCHNEIDER, *Ann. Phys. Lpz.* **110**, 150 (1860).
2. R. NITSCHKE ET W. J. MERZ, *J. Phys. Chem. Solids* **13**, 154 (1960).
3. R. KERN, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 249 (1962).
4. G. HARBEKE, *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 957 (1963).
5. E. FATUZZO, G. HARBEKE, W. J. MERZ, R. NITSCHKE, H. ROETSCHI, ET W. RUPPEL, *Phys. Rev.* **127**, 2036 (1962).
6. T. MORI ET H. TAMURA, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 1247 (1964).
7. K. HAMANO, T. NAKAMURA, Y. ISHIBASCHI, ET T. OYANE, *J. Phys. Soc. Japan* **20**, 1886 (1965).
8. D. BERLINCOURT, H. JAFFE, W. J. MERZ, ET R. NITSCHKE, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 61 (1964).
9. I. TATSUZAKI, K. ITOH, S. UEDA, ET Y. SHINDO, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 198 (1966).
10. V. M. FRIDKIN, R. NITSCHKE, K. NORCHAGINA, N. A. KOSOGONOV, R. MAGOMADOV, A. I. RODIN, ET K. A. VERKHOVSKAYA, *Phys. Status Solidi A* **54**, 231 (1979).
11. E. DONGES, *Z. Anorg. Chem.* **263**, 112 (1950).
12. E. DONGES, *Z. Anorg. Chem.* **263**, 280 (1950).
13. G. D. CHRISTOFFERSON ET J. D. MCCULLOUGH, *Acta Crystallogr.* **12**, 14 (1959).
14. A. KIKUCHI, Y. OKA, ET E. SAWAGUCHI, *J. Phys. Soc. Japan* **21**, 1846 (1967).
15. K. ITOH, K. OGUSU, Y. SHIOZAKI, ET K. TOYODA, *Ferroelectrics* **7**, 79 (1974).
16. K. ITOH, H. MATSUNAGA, ET E. NAKAMURA, *J. Phys. Soc. Japan* **41**, 1679 (1976).
17. G. P. VOUTSAS ET P. J. RENTZEPEREIS, *Z. Kristallogr.* **152**, 109 (1980).
18. W. HAASE-WESSEL, *Naturwissenschaften* **60**, 474 (1973).
19. N. R. VALITOVA, B. A. POPOVKIN, A. V. NOVOSELOVA, ET L. A. ASLANOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **9**(12), 2222 (1973).
20. K. RUEBENBAUER ET T. BIRCHALL, *Hyperfine Interact.* **7**, 125 (1979).
21. I. J. GRUVERMAN ET C. W. SEIDEL, "Mössbauer Effect Methodology," Plenum Press, New York/London (1970).
22. P. COPPENS ET W. C. HAMILTON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **24**, 71 (1970).
23. P. MAIN, Dept. of Physics, University of York (1980).
24. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, p. 71, The Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
25. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
26. G. CORDIER, C. SCHWIDETZLEY, ET H. SCHAFFER (en cours de parution).
27. K. VOLK ET H. SCHAFFER, *Z. Naturforsch.* **33**, 827 (1978).
28. M. J. BUERGER ET TH. HAHN, *Amer. Mineral.* **40**, 226 (1950).
29. J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *Acta Crystallogr. Sect. B* **36**, 2940 (1980).
30. J. OLIVIER-FOURCADE, L. IZGHOUTI, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Minér.* **18**, 207 (1981).
31. J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 91 (1980).
32. J. D. DONALDSON, A. KJESHUS, D. G. NICHOLSON, ET J. T. SOUTHERN, *Acta Chem. Scand. A* **29**, 220 (1975).
33. A. YU. ALEKSANDROV, D. I. BALTRUNAS, L. M. BELYAEV, I. S. LYUBUTIN, ET V. A. LYAKHOVITSKAYA, *Sov. Phys. Crystallogr.* **17**, 281 (1972).
34. T. A. KHIMICH, V. F. BELOV, O. K. ZHUKOV, V.

- A. YURIN, L. N. KORABLIN, M. N. SHIPKO, A. N. LOBAHCEV, ET V. I. POPOLITOV, *Sov. Phys. Solid State* **13**, 1265 (1971).
35. T. BIRCHALL ET B. DELLA VALLE, *Chem. Commun.*, 675 (1970).
36. J. D. DONALDSON, A. KJEKSHUS, D. G. NOCHOLSON, ET J. T. SOUTHERN, *Acta Chem. Scand. A* **28**, 866 (1974).
37. J. D. DONALDSON, R. M. A. GRIMSEU, ET S. J. CLARK, *J. Phys. Colloq. C2* **40**, 389 (1979).
38. J. C. JUMAS, S. DEL BUCCHIA, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid. State Chem.* **41**, 50 (1982).