

Diagrammes structuraux et liaison chimique dans les composés $A^N B^{10-N}$

LOUIS PORTE

Laboratoire de Physico-Chimie Minérale 3, Université Claude Bernard Lyon I, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

Received May 26, 1982

Les diagrammes de Mooser–Pearson, de Simmons–St-John–Bloch, et de Zunger–Cohen, construits pour les composés $A^N B^{10-N}$, sont comparés. Le diagramme de Simmons–St-John–Bloch donne les meilleurs résultats; il permet de définir, dans le plan du diagramme, des zones de même structure cristallographique. Ce diagramme sert de base pour une description de la liaison chimique qui tienne compte, concurremment, des types de liaison, ionique, covalente, et métallique. La considération, en plus des types ionique et covalent, du type métallique de liaison—au sens de délocalisation électronique spatiale—est nécessaire pour décrire avec cohérence l'ensemble des structures cristallines des composés $A^N B^{10-N}$.

The Mooser–Pearson diagram, the Simmons–St-John–Bloch diagram, and the Zunger–Cohen diagram, drawn for $A^N B^{10-N}$ compounds, are compared. The best results are obtained by using the Simmons–St-John–Bloch diagram, where each crystalline structure is localized within the limits of characteristic zones of the map. On the basis of this diagram, a description of the chemical bonding taking account of the three main kinds of bonding, ionic, covalent, and metallic, is proposed. The consideration of the metallic bonding type—in the sense of a spatial electronic delocalization—concurrently with that of ionic and covalent types is necessary for a coherent description of all the crystalline structures displayed by $A^N B^{10-N}$ family compounds.

I. Introduction

La prédiction théorique des structures des composés solides est un problème difficile, puisque la différence énergétique entre deux structures compétitives—généralement de l'ordre du dixième d'électronvolt par atome—reste encore bien inférieure à la précision optimale des calculs de mécanique quantique. La difficulté peut être contournée par une approche semi-classique dont le but est la classification des différentes structures cristallines. Ceci revient en quelque sorte à retourner le problème posé car une bonne classification des struc-

tures doit correspondre au résultat d'une théorie prédictive correcte, et doit permettre de préciser ce que celle-ci devrait être. L'approche semi-classique repose sur la construction d'échelles phénoménologiques "estimant" différentes caractéristiques de liaison et de structure (électronégativité, taille des atomes ou des ions, nombre de coordination, etc.). Les coordonnées utilisées pour ces constructions doivent être suffisamment simples, et physiquement transparentes pour permettre une compréhension déductive et synthétique des structures et des propriétés caractéristiques des matériaux considérés. Dif-

férentes cartes structurales, construites dans l'esprit de ce type d'approche, ont permis d'obtenir un regroupement topologique des matériaux possédant une même structure cristallographique.

L'exemple classique d'approche simple de ce problème structural est fourni par la "première règle de Pauling" (1), qui relie le nombre de coordination d'un ion avec le rapport de son rayon au rayon des ions du polyèdre de coordination. Inutile d'insister sur les trop nombreuses exceptions dont souffre cette règle. Il est cependant possible d'obtenir une assez bonne discrimination structurale des matériaux à partir des rayons du cation et de l'anion pris comme coordonnées x et y du diagramme. La condition est de supprimer la restriction du modèle d'empilements de sphères dures—base de la règle de Pauling qui détermine les limites de zones structurales—et de tracer les limites des zones, optimisées de manière à minimiser les erreurs de classement (2). Cette approche ne présume pas de ce que doit être la loi reliant les coordonnées x et y ; par contraste avec les modèles basés sur des règles mathématiques, les modèles obtenus appartiennent, en essence, à la classe générale dite des "modèles Mendeleeviens."

Une des premières tentatives réellement fructueuse de classification des structures revient à Mooser et Pearson (3). Le succès du diagramme de Mooser et Pearson (MP) fut de séparer les structures tétraédriques (nombre de coordination = 4) et les structures octaédriques (nombre de coordination = 6) dans les composés $A^N B^{8-N}$. Les coordonnées x, y du diagramme MP sont: la différence d'électronégativité de Pauling ($\chi_A - \chi_B$) et le nombre quantique principal moyen ($\bar{n} = \frac{1}{2}[n_A + n_B]$). Cette première utilisation d'une coordonnée de caractère quantique est à souligner.

Plus récemment, des coordonnées obtenues par la combinaison de rayons d'orbitales se sont révélées être très efficaces

pour la classification des structures. Simmons (4), Simmons et Bloch (5) ont développé une méthode pseudopotentielle de calcul permettant d'obtenir les rayons d'orbitales, et St-John et Bloch (6) ont pu, par une combinaison judicieuse de ces rayons, séparer toutes les structures (CsCl, NaCl, wurtzite, blende, graphite) qui existent dans la famille $A^N B^{8-N}$. Le diagramme de Simmons, St-John et Bloch (SSB) marque donc une amélioration très importante par rapport au diagramme MP ou même au diagramme du type Phillips-Van Vechten (7). D'autres diagrammes (x, y) ont été proposés depuis lors (2, 8-10); tous s'inspirent du diagramme SSB. On s'intéressera plus particulièrement au diagramme de Zunger et Cohen (10) (ZC) qui diffère seulement du diagramme SSB par la méthode d'obtention du rayon des orbitales. De façon générale tous les diagrammes classent correctement les structures des composés $A^N B^{8-N}$. La réussite est moins grande (mais intéressante tout de même) pour ce qui est de la classification des composés $A^N B^{P-N}$ (11, 12) (avec $P \neq 8$), qui sont pour la plupart des alliages métalliques. Une raison de cette moindre qualité peut sans doute être attribuée au fait que ces diagrammes comparent des composés n'ayant pas tous la même concentration en électron de valence (CEV). C'est une différence fondamentale d'avec les diagrammes des composés $A^N B^{8-N}$ (CEV = 8). Le nombre total d'électrons de valence est un paramètre important du comportement d'un composé et une analyse fine ne peut s'obtenir que pour des systèmes électroniques comparables, soit en toute rigueur pour des composés de même CEV.

Cette étude porte sur les composés possédant dix électrons de valence (CEV = 10); le système électronique de valence des composés $A^N B^{10-N}$ est plus complexe que celui des composés $A^N B^{8-N}$. Cependant l'élévation dans l'échelle des difficultés est minimale puisque les deux électrons sup-

plémentaires proviennent d'une sous-couche s du cation, sous-couche complète, intrinséquement plus stable que la sous-couche p , et qui ne devrait pas, à priori, introduire de profondes modifications. Il est logique, en regard du succès des diagrammes (x,y) dans le classement structural des composés $A^N B^{8-N}$, de proposer une approche similaire avec la famille complète des composés $A^N B^{10-N}$. Ceci fait l'objet du chapitre II, dans lequel les aptitudes au classement structural des diagrammes MP, SSB et ZC sont comparées. Dans le chapitre III on s'intéresse à la signification des coordonnées x et y en tant que paramètre d'évaluation de la nature de la liaison

chimique; on propose l'utilisation de ces diagrammes (x,y) pour une interprétation cohérente et unifiée de la liaison chimique dans les solides.

II. Diagrammes (x,y) pour les composés $A^N B^{10-N}$

II.1. Diagramme de Mooser et Pearson (MP)

La Fig. 1 montre l'essai de classification des composés $A^N B^{10-N}$ par diagramme MP. On a utilisé les valeurs d'électronégativité de Simmons et Bloch (5), un peu plus discriminantes que celles de Pauling. Une sép-

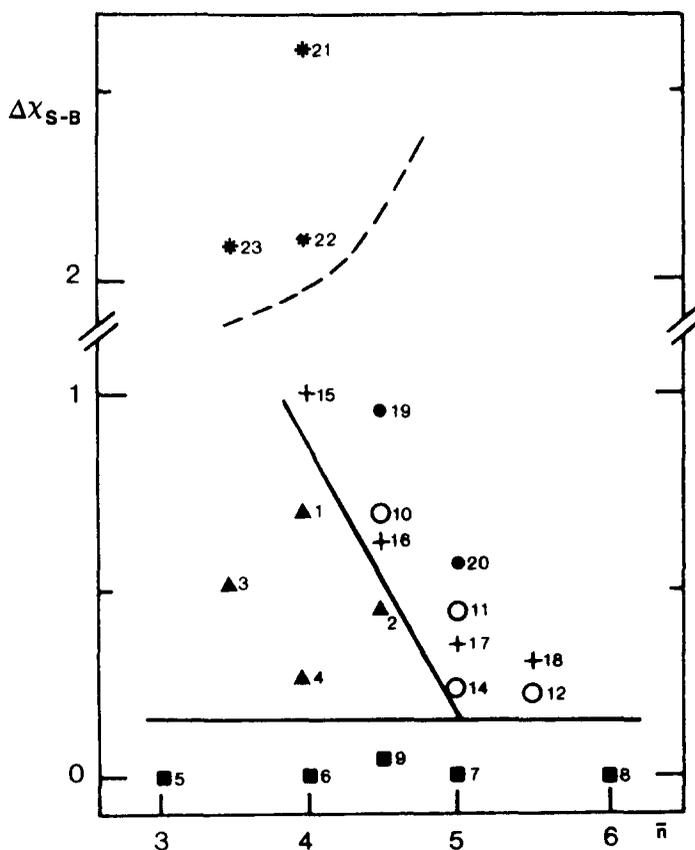


FIG. 1. Diagramme de Mooser-Pearson, pour les composés $A^N B^{10-N}$. $\Delta\chi_{SB} = \chi_A - \chi_B$, différence des électronégativités de Simmons-Bloch. $\bar{n} = (n_A + n_B)/2$, nombre quantique principal moyen. Symboles graphiques et numérotation (cf. Fig. 2).

aration entre structures orthorombique-type GeS, rhomboédrique et cubique, s'obtient si seuls les binaires IV-VI (chalcogénures de Pb, Ge et Sn) et les éléments du groupe V sont considérés (13). Mais l'incorporation de la seconde série de composés $A^N B^{10-N}$ —binaires III-VII: halogénures de Tl et d'In—rencontre des difficultés. Une certaine confusion structurale est manifeste pour toute une zone où les structures NaCl, CsCl et orthorombique—type TII, s'enchevêtrent (Fig. 1). Le positionnement de certains composés est difficilement explicable; c'est le cas par exemple pour InI (n.17) qui, ayant même \bar{n} que SnTe (n.14) et PbSe (n.11), tous deux de type NaCl, et un $\Delta\chi$ compris entre $\Delta\chi$ (SnTe) et $\Delta\chi$ (PbSe), adopte une structure orthorombique plutôt que la structure NaCl. Le diagramme MP manque en cet endroit de "pouvoir de résolution". Comme le cas de InI le laisse entrevoir, les coordonnées utilisées manquent de finesse pour rendre compte de toutes les différences. Par exemple, l'utilisation du nombre quantique principal comme coordonnée revient à gommer les différences de comportement entre sous-couches s et p le long d'une même période. Ceci est un traitement un peu rude et nous allons voir que les coordonnées des diagrammes SSB ou ZC sont au contraire basées sur ces différences entre sous-couches s et p .

II.2. Diagramme de Simmons, St-John et Bloch (SSB)

G. Simmons a utilisé la méthode pseudo-potentielle de résolution de l'équation de Schrödinger aux fins d'étudier l'influence des structures électroniques des atomes ou des ions sur les structures moléculaires ou cristallines des composés (4-6). Le potentiel utilisé possède l'avantage de rendre l'équation de Schrödinger monoélectronique exactement calculable; les fonctions propres ont une forme hydrogénoïde avec le nombre quantique principale n entier, mais

un nombre quantique orbital \hat{l} non entier. Les valeurs propres sont données par l'équation:

$$E_{(n,l)} = -Z^2/2(n + \hat{l}(l) - l)^2$$

où Z est la charge de coeur, et $(\hat{l}(l) - l)$ est le défaut quantique (\hat{l} paramètre dépendant de l). Le défaut quantique peut être évalué en ajustant cette équation aux données expérimentales de spectroscopie atomique. Le rayon correspondant au maximum des fonctions propres peut alors être obtenu d'après:

$$r_l = \hat{l}(l)[\hat{l}(l) + 1]/Z.$$

On peut ainsi, pour chaque orbitale de valence s ou p déterminer un rayon r_s ou r_p .

St-John et Bloch (6) ont montré que, correctement combinés, ces rayons pouvaient fournir les coordonnées d'un diagramme (x,y) discriminant toutes les structures cristallines des composés $A^N B^{8-N}$ (Ref. (6), Fig. 2). Ces coordonnées, R_σ^{AB} et R_π^{AB} , sont obtenues selon:

$$R_\sigma^{AB} = R_\sigma^A - R_\sigma^B = (r_s^A + r_p^A) - (r_s^B + r_p^B),$$

$$R_\pi^{AB} = R_\pi^A + R_\pi^B = (r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B).$$

La Fig. 2 montre le diagramme SSB obtenu avec les coordonnées R_σ , R_π pour les composés $A^N B^{10-N}$. Le rapport du nombre de types structuraux au nombre total de composés est plus de quatre fois plus grand dans la famille $A^N B^{10-N}$ que dans la famille $A^N B^{8-N}$. On dénombre seulement seize composés $A^N B^{10-N}$ qui se répartissent en cinq types structuraux: CsCl, NaCl, orthorombique—type TII, orthorombique—type GeS, rhomboédrique; de plus SnO (n.23) et PbO (n.22) d'une part, TlF (n.21) d'autre part, adoptent des structures orthorombiques originales. Cette prolifération de structures ne facilite pas un classement structural. La répartition des points, Fig. 2, autorise cependant un découpage du plan en régions structurales. Bien que le

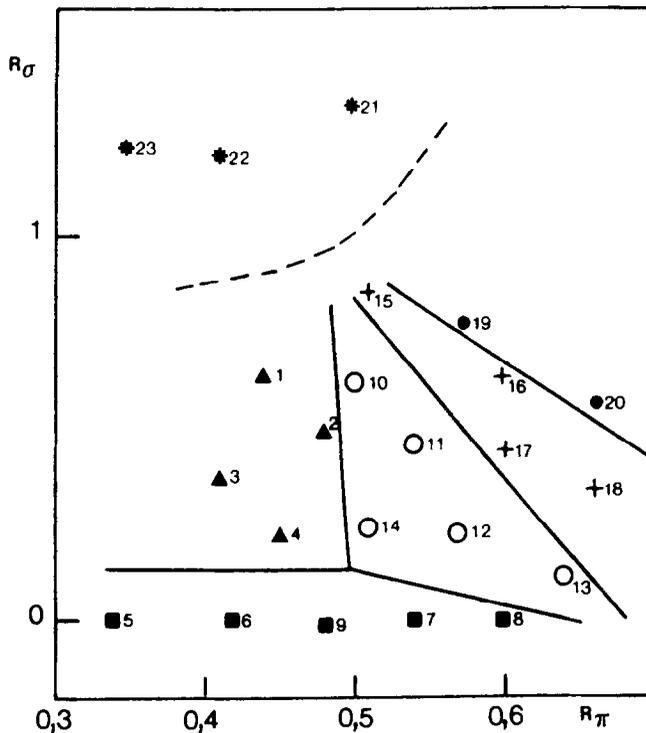


FIG. 2. Diagramme de Simmons-St-John-Bloch, pour les composés $A^N B^{10-N}$. $R_\sigma = (r_s^A + r_p^A) - (r_s^B + r_p^B)$; $R_\pi = (r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B)$. Structures: \blacktriangle , orthorhombique type-GeS: 1 SnS, 2 SnSe, 3 GeS, 4 GeSe; \blacksquare , rhomboédrique: 5 P, 6 As, 7 Sb, 8 Bi, 9 GeTe; \circ , NaCl: 10 PbS, 11 PbSe, 12 PbTe, 13 PbPo, 14 SnTe; $+$, orthorhombique type-TII: 15 InCl, 16 InBr, 17 InI, 18 TII; \bullet , CsCl: 19 TlCl, 20 TlBr; $*$, autres orthorhombiques: 21 TlF, 22 PbO, 23 SnO.

nombre de points de certaines régions soit très réduit, ce découpage n'est pas dénué de signification. En effet de nombreux composés de la famille $A^N B^{10-N}$ possèdent des transitions de phases et l'on peut dire—sans préjuger des mécanismes de transition—que le découpage est correct si chaque ligne sépare des structures cristallographiques effectivement mises en jeu lors d'une transition de phases. C'est bien ce que l'on peut vérifier: SnS (n.1), SnSe (n.2) orthorhombiques et GeTe (n.9) rhomboédrique deviennent cubiques NaCl à haute température (14, 15); SnTe (n.14), PbS (n.10), PbSe (n.11), PbTe (n.12), cubiques NaCl, deviennent orthorhombiques sous forte pression (14, 16). De même TII (n.18) orthorhombique devient cubique CsCl en augmentant la température ou la pre-

ssion (17), InI (n.17) possède très vraisemblablement une transition de phase aux alentours de 470K (18). Le chlorure d'indium mérite un commentaire; selon les déterminations structurales les plus récentes (19) ce composé peut exister dans deux phases: la phase α -InCl a une structure unique, dérivée de la structure NaCl, tandis que la phase β -InCl, stable au dessus de 390K, est de type TII-orthorhombique (20). Par ailleurs une structure cubique a également été proposée (21). Dans le diagramme SSB, InCl (n.15) est situé dans une région de convergence de plusieurs limites de zones cristallographiques, et cette position critique semble bien aller de pair avec un polymorphisme important.

Les zones structurales définies par le diagramme SSB sont globalement compatibles

avec le caractère de filiation entre les structures. Ainsi les structures rhomboédrique et orthorombique-GeS peuvent se déduire de la structure cubique NaCl par de simples déplacements relatifs des cations et des anions. De même la structure orthorombique—TII, où le cation a un nombre de coordination de 7, peut être décrite comme une structure intermédiaire entre les structures NaCl (nombre de coordination = 6) et CsCl (nombre de coordination = 8). Cette description est tout à fait en agrément avec la position de la zone structurale orthorombique—TII, coincée entre les zones structurales NaCl et CsCl dans le diagramme SSB. La classification structurale obtenue possède une cohérence d'ensemble indéniabie.

II.3. Diagramme de Zunger et Cohen (ZC)

Le diagramme ZC est construit avec les mêmes paramètres R_σ et R_π que le diagramme SSB. C'est sur la façon d'obtenir les rayons r_l que les deux approches divergent. Zunger et Cohen (10) construisent des potentiels qui ne contiennent ni données empiriques, ni paramètres ajustables. A la différence de l'approche SSB, les rayons r_l sont obtenus sans paramétrisation. Zunger (11) a fourni une étude systématique, sur le classement de tous les composés binaires, qui démontre les qualités du diagramme ZC. La Fig. 3 montre le diagramme (R_π , R_σ) obtenu pour les composés $A^N B^{10-N}$, avec les rayons des orbitales atomiques r_s et r_p calculées par Zunger et Cohen. On constate immédiatement que la disposition relative des structures cristallines ressemble à celle de la Fig. 2. Cependant un essai de découpage du plan en zones structurales, calqué sur le découpage de la Fig. 2, démontre une faiblesse au niveau de la distinction entre les halogénures d'indium (structure orthorombique—TII) et les chalcogénures de plomb (structure NaCl). Il est à remarquer que le diagramme MP

(Fig. 1) ne permet pas non plus la discrimination de ces mêmes composés.

Cette différence entre diagrammes SSB et ZC peut étonner car leurs performances avec les autres familles de composés sont tout à fait comparables. Les structures cristallines des composés $A^N B^{8-N}$, en particulier, sont tout aussi bien discriminées par le diagramme ZC (Réf. (11), Fig. 19) que par le diagramme SSB (Réf. (6), Fig. 2).

Zunger a proposé de remplacer, pour la famille $A^N B^{10-N}$, le diagramme (R_π , R_σ) par un diagramme R_π^{-1} fonction de $(r_p^B - r_p^A)$ (11). La raison de ce choix est que dans la plupart des composés $A^N B^{10-N}$ le cation est un atome lourd (Pb, Tl) pour lequel le niveau électronique s de valence est nettement plus lié que le niveau p . Les électrons s formeraient alors une paire électronique chimiquement inactive et il n'y aurait pas de raison de prendre les rayons r_s en considération. Notons tout d'abord qu'un essai de diagramme (R_π^{-1} , $(r_p^B - r_p^A)$) englobant tous les binaires $A^N B^{10-N}$ n'est pas plus concluant que le diagramme de la Fig. 3. De plus l'image d'électrons s formant une paire électronique inerte ne résiste pas à l'analyse de la structure électronique des bandes de valence, en particulier pour les binaires III–VII (22). Les structures de bandes démontrent, au contraire, l'existence d'un mélange entre les électrons s du cation et p de l'anion. L'évolution caractéristique de ce mélange d'un composé à un autre prouve un comportement spécifique des électrons s dans chaque binaire $A^N B^{10-N}$ (18, 22). Nous allons montrer que la différence entre les diagrammes SSB et ZC provient de la façon dont cette spécificité des électrons s est prise en compte dans le calcul des rayons r_s . Deux éléments du calcul ZC sont à considérer à cet égard: le calcul est non paramétrique, et, non relativiste. Avec les éléments lourds de la sixième période les effets relativistes sur les électrons des couches les plus externes ne sont plus négligeables; leur influence sur la différence

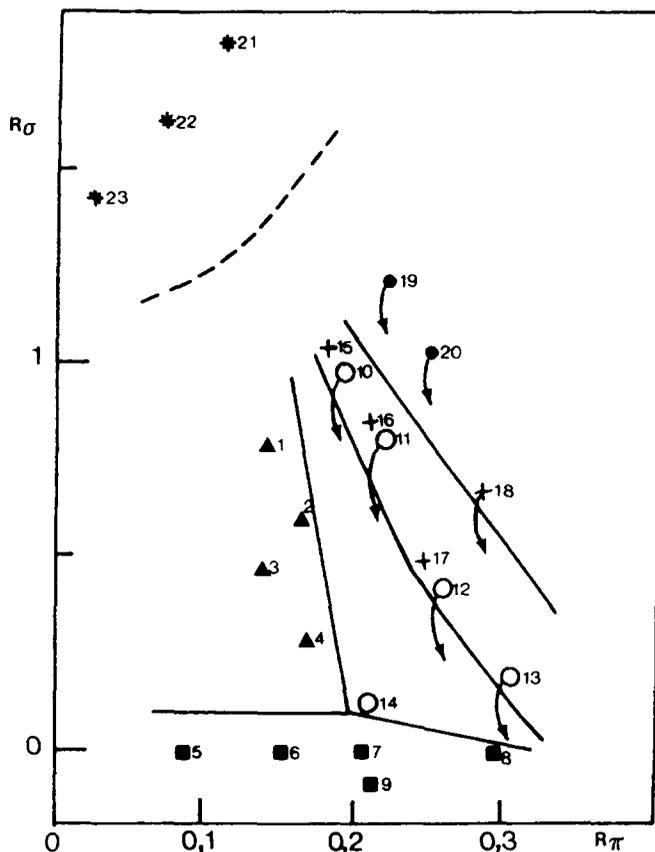


FIG. 3. Diagramme de Zunger-Cohen, pour les composés $A^N B^{10-N}$. Symboles graphiques et numérotation (cf. Fig. 2).

de comportement chimique entre les éléments des cinquième et sixième périodes est maintenant bien établie (23). Puisque les effets relativistes contribuent à augmenter l'énergie des orbitales $6s$, $6p$ ou, inversement, à diminuer leurs rayons, les valeurs de rayons ZC de la sixième période sont obtenues en excès par rapport aux rayons des périodes précédentes. Pour tenir compte des effets relativistes dans le diagramme ZC il faut donc corriger les rayons ZC du plomb et du thallium, ainsi que les paramètres R_π , R_σ de leurs composés.

Le paramètre $R_\sigma^{AB} = (r_s^A + r_p^A) - (r_s^B + r_p^B)$ est à diminuer avec r_s^A et r_p^A , mais le paramètre $R_\pi^{AB} = (r_s^A - r_p^A) + (r_s^B - r_p^B)$ est très peu affecté car les corrections sur r_s^A et r_p^A se compensent. Cette correction revient

donc à diminuer un peu les paramètres R_σ des chalcogénures de plomb et des halogénures de thallium dans la Fig. 3 (la petite flèche montre l'effet approximatif de la correction). La nouvelle distribution des points ainsi obtenue ressemble beaucoup à la distribution du diagramme SSB, Fig. 2. Les chalcogénures de plomb en particulier se distinguent maintenant d'avec les halogénures d'indium. A première vue ce résultat peu surprendre et paraître assez fortuit; il est cependant tout à fait logique car dans la détermination des rayons SSB les effets relativistes sont implicitement inclus du fait de la paramétrisation sur les données de spectroscopie atomique. Il démontre au contraire que les paramètres de ces diagrammes reflètent assez précisément la

réalité physique. Le diagramme ZC révèle une petite insuffisance simplement parce que les paramètres sont obtenus avec une méthode négligeant un effet de deuxième ordre. Il se trouve que l'effet relativiste, tout en restant faible dans l'absolu, prend avec les éléments lourds un poids relatif suffisant pour induire des changements significatifs dans certains composés $A^N B^{10-N}$. L'existence même des composés $A^N B^{10-N}$ est conditionnée à la stabilisation du cation dans l'état de valence ($N - 2$); le cation possède l'état de valence I dans les binaires $A^{III} B^{VII}$ et l'état de valence II dans les binaires $A^{IV} B^{VI}$. Lorsqu'on descend dans les groupes III, ou IV, la stabilité de l'état de valence I relativement à III, ou de l'état II relativement à IV, augmente. Le phénomène de stabilisation des états de valence ($N - 2$) dans les éléments les plus lourds s'explique par l'influence des effets relativistes sur les orbitales de valence (23); de façon indirecte la différence entre diagramme ZC et diagramme SSB met en relief cette importante particularité.

III. La liaison chimique dans les composés $A^N B^{10-N}$

La structure cristallographique des composés traduit la façon dont les électrons, et plus spécialement les électrons de valence qui assurent les liaisons entre atomes, se répartissent dans l'espace du solide. Aborder le problème de la description spatiale des électrons dans le solide c'est aborder le problème de la liaison chimique. Les différents modèles de liaison chimique qui représentent bien des tentatives de positionnement des électrons de valence dans l'espace du solide sont établis en faisant référence à des structures cristallographiques caractéristiques: dans le modèle ionique (structure NaCl de référence) les électrons sont localisés sur les atomes; dans le modèle covalent (structures tétraédriques) les électrons sont localisés sur les liaisons in-

teratomiques; dans le modèle métallique (structures compactes) les électrons sont délocalisés dans tout l'espace.

Cette description classique de la liaison chimique, qui relie des types de liaisons à des types structuraux bien définis, n'a plus guère d'utilité dès que l'on s'écarte des cas types. Ceci peut être illustré avec le cas de la structure GeS-orthorombique. La règle de Hume-Rothery peut servir de base à une approche covalente: dans les composés, ou éléments covalents, possédant une moyenne de M électrons de valence par atome, le nombre de plus proches voisins est $8-M$. On obtient ainsi la structure tétraédrique covalente dans les binaires $A^N B^{8-N}$ ($M = 8/2$). Le nombre de plus proches voisins se réduit à trois ($8-10/2$) dans les binaires $A^N B^{10-N}$ ($M = 10/2$). On considère qu'il ne reste alors que trois liaisons covalentes, le quatrième sommet du tétraèdre étant occupé par les deux électrons supplémentaires. La structure qui résulte correspond à l'arrangement en couches du type GeS-orthorombique. Cependant la structure GeS peut également s'interpréter comme une distorsion de la structure ionique NaCl: les sous-réseaux anioniques et cationiques sont légèrement déplacés l'un par rapport à l'autre. On conçoit aisément, sur ce seul exemple, que ce genre d'approche ne puisse nous éclairer sur la nature des liaisons chimiques. Bien sûr il n'y a pas des liaisons chimiques mais une liaison chimique et notre approche doit d'abord essayer de rendre compte de cette unicité.

Les différentes échelles d'ionicité (Pauling, Phillips, . . .) vont bien dans ce sens puisqu'elles traitent sur un même plan liaison ionique et liaison covalente. Cependant si le seul critère d' "iono-covalence" permet une assez bonne description de la liaison chimique dans les composés $A^N B^{8-N}$ (cf. Phillips (7)) il n'en va plus ainsi avec les composés $A^N B^{10-N}$ (18).

Dans les échelles d'ionicité, une valeur du caractère ionique $F_i = 1$ signifie une liai-

son ionique pure tandis qu'à l'autre bout de l'échelle une valeur $F_i = 0$ est couramment associée à une liaison covalente pure. On peut cependant remarquer avec Lucovsky et White (24) qu'une valeur $F_i = 0$ peut aussi s'interpréter comme une liaison métallique pure. Liaison métallique et liaison covalente correspondent toutes les deux à des transferts de charges nuls, mais se différencient au niveau de la distribution des électrons dans l'espace; en un sens la liaison métallique est une liaison covalente qui a perdu ses directions privilégiées. Une condition pour qu'un composé soit covalent est: posséder une paire d'électrons de valence par liaison. Il faut huit électrons de valence par couple d'atomes pour avoir un composé binaire de structure tétraédrique covalente; il faudrait 12 électrons de valence pour que la structure NaCl puisse devenir covalente. Cette condition n'est, bien sûr, pas remplie et on doit admettre que dans cette structure une paire électronique assure en moyenne plus qu'une liaison entre deux atomes. Il y a alors délocalisation des électrons et la liaison prend un certain caractère de liaison métallique. Dans les composés à 10 électrons de valence le concept de résonance des liaisons (1) a ainsi

été utilisé pour décrire cette contribution de liaison métallique (24, 25).

La liaison chimique dans les solides doit, de façon générale, être décrite avec un modèle qui traite sur un même plan théorique les liaisons ionique, covalente et métallique. Cette description peut se concevoir au travers de diagrammes ternaires, covalent-ionique-métallique (26), d'un type analogue à celui schématisé Fig. 4. Les diagrammes MP, SSB ou ZC, peuvent être assimilés à des ébauches, plus ou moins élaborées de tels diagrammes. Dans le diagramme MP, l'axe y ($\Delta\chi = \chi_A - \chi_B$) est une mesure du caractère ionique, alors que l'axe x ($\bar{n} = \frac{n_A + n_B}{2}$) est une mesure du caractère métallique puisqu'il y a tendance générale à l'augmentation du caractère métallique avec le nombre quantique principal. Chelikowsky et Phillips (27) ont noté, par ailleurs, la relation entre les paramètres (R_σ , R_π) du diagramme SSB et les paramètres ($\Delta\chi$, \bar{n}) du diagramme MP. Il transparaît, d'après la définition des paramètres R_σ et R_π des diagrammes SSB ou ZC, que R_σ correspond à une mesure du caractère covalent-ionique et R_π à une mesure du caractère covalent-métallique. En

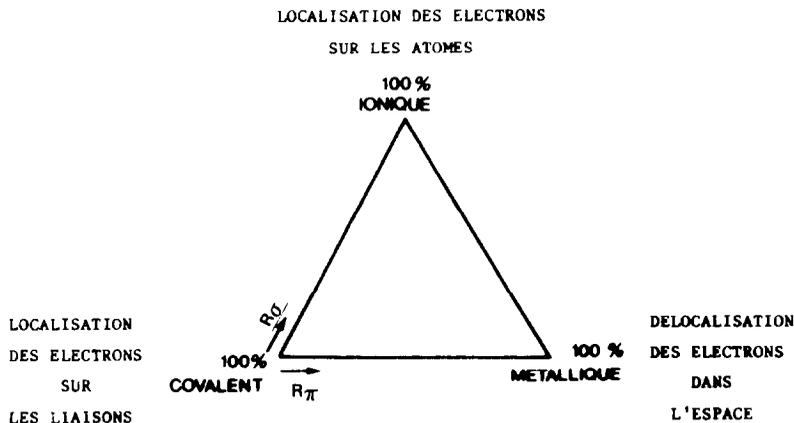


FIG. 4. Diagramme type pour une description idéale de la liaison chimique. Les paramètres R_σ et R_π peuvent fournir une représentation des axes covalent-ionique et covalent-métallique, respectivement.

effet:

$$R_{\sigma}^{AB} = R_{\sigma}^A - R_{\sigma}^B = (r_s^A + r_p^A) - (r_s^B + r_p^B)$$

c'est à dire que R_{σ}^{α} varie grosso-modo avec la taille de l'atome et mesure une aptitude à capter (ou céder) des électrons; plus R_{σ}^{α} est petit (plus l'atome est petit) plus le pouvoir attracteur d'électrons est grand, et vice-versa. R_{σ}^{AB} représente alors une mesure de transfert de charge entre les atomes A et B (28); il est associé au couple covalent-ionique.

Dans le paramètre:

$$R_{\pi}^{AB} = R_{\pi}^A + R_{\pi}^B = (r_p^A - r_s^A) + (r_p^B - r_s^B)$$

la différence R_{π}^{α} entre rayons s et p peut s'interpréter comme une mesure de l'aptitude au mélange des orbitales s et p ; R_{π}^{α} grand favorise une déshybridation $s-p$ et une délocalisation de la charge dans l'espace, tandis que R_{π}^{α} petit favorise l'hybridation $s-p$ et une localisation de la charge sur la liaison. Le paramètre R_{π}^{AB} caractérise donc la façon (localisé-délocalisé) dont la charge électronique est mise en commun par les atomes A et B (28); il est associé au couple covalent-métallique.

Nous allons pour terminer, discuter de la liaison chimique dans les composés $A^N B^{10-N}$, en nous référant au diagramme SSB. Une première remarque concerne les éléments du groupe V: leur position sur l'axe R_{π} traduit une modification du caractère de la liaison bien compatible avec l'évolution des structures cristallographiques. Arsenic, antimoine, et bismuth (n.6,7,8) cristallisent dans une structure rhomboédrique qui peut être décrite comme une structure cubique déformée par élongation le long d'un axe [111]. Les atomes s'arrangent en couches et chaque atome est entouré de trois proches voisins et de trois voisins un peu plus éloignés. L'angle entre les liaisons courtes est supérieur à 90° , ce qui traduit un certain mélange $s-p$. Quand on va de l'arsenic vers le bismuth, l'angle entre les liaisons courtes

se rapproche de 90° et les longueurs de liaisons tendent à s'égaliser. On se rapproche de plus en plus de la structure cubique à coordination octaédrique. Parallèlement la composante covalente diminue au profit de la composante métallique; c'est bien ce que reflète l'augmentation du paramètre R_{π} .

L'examen du diagramme SSB, Fig. 2, montre que pour un type structural donné la gamme de R_{σ} peut être large quand la gamme de R_{π} reste étroite. Le paramètre R_{π} détermine beaucoup plus le type structural que le paramètre R_{σ} . Puisque le critère d'ionicité permet une classification des structures cristallographiques (7) des composés $A^N B^{8-N}$, certains auteurs (29, 30) ont pensé qu'il pouvait également y avoir une relation simple entre ionicité et structure pour la famille des composés $A^N B^{10-N}$. Cependant d'autres études (31, 32) aboutissent à la conclusion que le critère d'ionicité seul (qui "évalue" les caractères covalent et ionique de la liaison) ne peut expliquer toutes les particularités structurales dans cette famille. Par exemple, dire que SnTe (n.14) cristallise dans la structure NaCl parce qu'il est plus ionique que SnS (n.1) ou SnSe (n.2), qui sont eux orthorombiques, n'a guère de sens. Par contre la valeur supérieure de R_{π} dans SnTe permet d'expliquer sa structure cubique par une augmentation du caractère métallique. On doit alors conclure que c'est bien une augmentation du caractère métallique-plutôt qu'une augmentation du caractère ionique- qui amène les composés IV-VI les plus lourds à cristalliser avec la structure NaCl. Toutefois une certaine composante ionique reste nécessaire pour obtenir la structure NaCl car autrement GeTe (n.9), caractérisé par $R_{\sigma} \approx 0$ et $R_{\pi} \approx R_{\pi}$ des chalcogénures de plomb aurait aussi cette structure; la position de PbPo (n.13) dans le diagramme montre que la composante ionique n'a pas à être très importante.

Dans les composés $A^N B^{8-N}$ les structures de haute symétrie (NaCl ou CsCl) vont de

pair avec une prédominance du caractère ionique. Manifestement cette règle ne s'applique pas aux composés $A^N B^{10-N}$; le fluorure thalleux (n. 21), le plus ionique des composés $A^N B^{10-N}$, est orthorombique (NaCl déformé) alors que les chlorure et bromure thalleux (n. 19, 20) adoptent la structure CsCl. On note également une structure dissymétrique pour SnO (n. 23) et PbO (n. 22), tous deux caractérisés par une valeur R_σ —et donc une ionicité—plus grande que celle des autres chalcogénures du groupe IV. Il apparaît dès lors que dans la famille $A^N B^{10-N}$ les plus forts caractères ioniques s'accompagnent de structures cristallines dissymétriques. C'est lorsque le caractère ionique diminue (de PbO à PbS, ou de TlF à TlCl) que le caractère métallique de la liaison devient assez important—comparativement aux caractères ionique et covalent—pour entraîner la cristallisation dans une structure symétrique. Dans ces composés les caractères covalent et ionique ne favorisent pas les structures symétriques; c'est le caractère métallique qui influe en ce sens. L'examen des structures cristallographiques des composés $A^N B^{10-N}$, via le diagramme SSB, permet de dire qu'une structure n'est pas déterminée par la prédominance d'un seul caractère de liaison; chaque structure correspond à une combinaison spécifique des trois types de liaison. Il n'est pas possible de chiffrer précisément chacune des trois contributions; nous avons vu cependant que l'agencement des zones structurales relevait d'une certaine logique. La prise en compte d'une contribution métallique permet d'expliquer les structures NaCl et CsCl, mais c'est sans doute la zone TII-orthorombique qui est la plus difficile à comprendre. On peut s'étonner en effet, qu'après le passage TlF orthorombique—TlCl (TlBr) cubique on obtienne de nouveau une structure non symétrique pour TII (n. 18). Ici encore, l'explication est probablement liée à une insuffisance de la contribution métallique dans TII.

Celle-ci, bien que supérieure à celle qui existe dans TlBr, semble trop faible—relativement aux contributions ionique et covalente—pour induire la structure CsCl. En effet si on accroît la contribution métallique de la liaison en augmentant, par exemple, la pression, TII transite du système orthorombique au système cubique CsCl (17). Il est même possible d'augmenter cette contribution métallique jusqu'à ce qu'elle devienne très largement majoritaire, entraînant alors une modification des propriétés du matériau: lorsque la pression dépasse 140 kbar les bandes de valence et de conduction commencent à se recouvrir et le comportement de TII s'apparente à celui d'un métal (33).

Cette évolution le long d'une série homogène qui ne peut, à l'évidence, s'expliquer par la modification d'un seul paramètre, souligne la subtilité des phénomènes qui déterminent le type structural des composés à dix électrons de valence.

IV. Conclusion

Des diagrammes de Mooser–Pearson, de Simmons–St-John–Bloch, et de Zunger–Cohen ont été construits aux fins d'obtenir une classification des structures cristallographiques des composés $A^N B^{10-N}$. Le diagramme SSB donne le meilleur résultat avec, en particulier, une séparation du plan en zones structurales définies, et une disposition des différentes zones parfaitement compatible avec les transitions de phases présentées par les composés. Le diagramme ZC n'est qu'assez peu différent du diagramme SSB; cependant cette différence même est caractéristique et permet de mettre en relief l'influence des effets relativistes sur le comportement chimique des métaux lourds, thallium et plomb.

Ces diagrammes peuvent servir de base à une description de la liaison chimique qui tienne compte à la fois des trois types fondamentaux de liaison: ionique, covalente et

métallique. Ainsi le diagramme SSB, qui fournit le meilleur classement des structures cristallographiques, permet une description qualitative des liaisons dans les composés $A^N B^{10-N}$. Il montre que la liaison chimique dans ces composés peut se décrire comme une combinaison des trois types de liaison; il met en évidence le fait qu'une compréhension d'ensemble de cette famille de composés nécessite la prise en compte du type métallique de liaison (i.e. la délocalisation spatiale des électrons). Une description plus quantitative de la liaison chimique est liée à la possibilité d'une détermination des proportions relatives des caractères ionique, covalent et métallique, éléments de base pour un diagramme ternaire. Le diagramme SSB aborde la description de deux axes du ternaire: l'axe covalent-ionique (R_o) et l'axe covalent métallique (R_m). Il semble logique, en vue d'améliorer de tels diagrammes, de s'interroger sur la possibilité d'une description du troisième axe (l'axe ionique-métallique); mais cette question ne semble pas avoir, pour l'instant, de réponse simple.

Références

1. L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond," Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960).
2. J. K. BURDETT, G. D. PRICE, ET S. L. PRICE, *Phys. Rev. B* **24**, 2903 (1981).
3. E. MOOSER ET W. B. PEARSON, *Acta Crystallogr.* **12**, 1015 (1959).
4. G. SIMMONS, *J. Chem. Phys.* **55**, 756 (1971); *Chem. Phys. Lett.* **12**, 404 (1971); *Chem. Phys. Lett.* **18**, 315 (1973).
5. G. SIMMONS ET A. N. BLOCH, *Phys. Rev. B* **7**, 2754 (1973).
6. J. ST-JOHN ET A. N. BLOCH, *Phys. Rev. Lett.* **33**, 1095 (1974).
7. J. C. PHILLIPS, "Advances in Solid State Physics, Festkörperprobleme," XVII (1977).
8. W. ANDREONI, A. BALDERESCHI, E. BIEMONT, ET J. C. PHILLIPS, *Phys. Rev. B* **20**, 4814, (1979).
9. R. E. WATSON ET L. H. BENNETT, *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 1235 (1978).
10. A. ZUNGER ET M. L. COHEN, *Phys. Rev. B* **20**, 4082 (1979).
11. A. ZUNGER, *Phys. Rev. B* **22**, 5839 (1980).
12. E. S. MACHLIN, T. P. CHOW, ET J. C. PHILLIPS, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1292 (1977).
13. H. KAWAMURA, *Comments Solid State Phys.* **9**, 55 (1979).
14. A. N. MARIANO ET K. I. CHOPRA, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 282 (1967).
15. K. SCHUBERT ET H. Z. FRICKE, *Z. Metallkd.* **44**, 457 (1973).
16. J. KAFALAS ET A. N. MARIANO, *Science* **143**, 952 (1963).
17. G. A. SAMARA, L. C. WALTERS, ET D. A. NORTHRUP, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 1875 (1967).
18. L. PORTE, Thèse d'état, Univ. Lyon I, non publiée (1980).
19. C. P. J. M. VAN DER VORST ET W. J. A. MAASKANT, *J. Solid State Chem.* **34**, 301 (1980).
20. C. P. J. M. VAN DER VORST, G. C. VERSCHOOR, ET W. J. A. MAASKANT, *Acta Crystallogr. Sect. B* **34**, 3333 (1978).
21. A. ATKINSON, Ph.D. thesis, Univ. London, Fiche ASTM 26-761(1968).
22. L. PORTE, *J. Chem. Phys.* **73**, 1104 (1980); *Solid State Commun.* **42**, 85 (1982).
23. P. PYYKKÖ ET J. P. DESCLAUX, *Acc. Chem. Res.* **12**, 276 (1979).
24. G. LUCOVSKY ET R. M. WHITE, *Phys. Rev. B* **8**, 660 (1973).
25. H. KREBS, "Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry," McGraw-Hill, London (1968).
26. J. LIVAGE, *Recherche* **11**, 1272 (1980).
27. J. R. CHELIKOWSKY ET J. C. PHILLIPS, *Phys. Rev. B* **17**, 2453 (1978).
28. J. C. PHILLIPS, *Solid State Commun.* **22**, 549 (1977).
29. P. J. STILES ET M. H. BRODSKY, *Solid State Commun.* **11**, 1063 (1972).
30. S. P. KOWALCZYK, L. LEY, F. R. MCFEELEY, ET D. A. SHIRLEY, *J. Chem. Phys.* **61**, 2850 (1974).
31. R. B. SHALVOY, G. B. FISHER ET P. J. STILES, *Phys. Rev. B* **15**, 1680 (1977).
32. D. SCHIFERL, *Phys. Rev. B* **10**, 3316 (1974).
33. G. A. SAMARA ET H. G. DRICKAMER, *J. Chem. Phys.* **37**, 408 (1962).