

Mise en évidence d'un désordre statistique dans les structures chalcogénoiodures d'étain et d'antimoine

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

Laboratoire de Chimie Minérale C, Chimie des Matériaux ERA 314, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Place Eugène Bataillon, 34060 Montpellier Cédex, France

Received March 21, 1984

The crystal structures of $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$, with $X = \text{S}$ or Se , and $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$ are characterized by a statistical disorder of part of the [Sb] and [Sb, Sn] sites. All these crystal structures are built up from infinite ribbons $(\text{Sn}_2\text{X}_4)_n$ of SnX_5 pyramids where $X = (\text{S}, \text{Se})$ and I . The ribbons are weakly linked through $\text{Sn} \dots \text{I} \dots \text{I}$ interactions to give infinite sheets. Between sheets are located [Sb] or [Sb, Sn] atoms in twinned sites. © 1984 Academic Press, Inc.

Introduction

Des études récentes (1) effectuées au laboratoire sur des chalcogénures et des chalcogénoiodures d'éléments porteurs de paire non liée, tels Sn^{II} et Sb^{III} , semblent traduire une étroite corrélation entre activité de la paire non liée de Sn^{II} ou Sb^{III} et propriétés de semi-conduction du composé. En effet, les résultats comparés de la spectroscopie Mössbauer et des mesures de conductivité électrique permettent de supposer que l'augmentation de la conductivité électrique peut être directement reliée à une délocalisation partielle de la paire non liée des atomes Sn^{II} et Sb^{III} .

Dans cette investigation, nous avons envisagé l'étude des systèmes SnX-SbI_3 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$), c'est-à-dire la synthèse de chalcogénoiodures mixtes d'étain II et d'antimoine III. Pour $X = \text{Te}$, aucune phase n'a pu être isolée, par contre nous

avons pu mettre en évidence les composés $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$ ($X = \text{S}$ et Se) et $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$. Nous allons détailler ici l'ensemble des résultats structuraux de ces trois phases, présentant une ossature analogue caractérisée par un désordre statistique d'une partie des atomes porteurs de paire non liée.

Dans un travail antérieur, nous avons déjà présenté l'étude structurale de $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ (2). Toutefois, à la lumière des deux autres études structurales, nous avons été amené à réenvisager un point particulier de ce travail.

Partie expérimentale

La synthèse de monocristaux de $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ a été décrite précédemment. Les monocristaux de $\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$ et $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$ ont été obtenus simultanément par réaction de transport à l'état gazeux. Les conditions retenues sont un mélange équimoléculaire

TABLEAU I
DONNÉES EXPÉRIMENTALES RELATIVES AUX PHASES ÉTUDIÉES PAR R.X.

Phases	Sn ₂ SbSe ₂ I ₃	Sn ₂ SbSe ₂ I ₃	Sn ₃ SbSe ₂ I ₅
Données cristallographiques et physiques			
Température de mesure (°C)	-100	+20	+20
Système cristallin	Orthorhombique	Orthorhombique	Orthorhombique
Groupe d'espace	<i>Cmcm</i>	<i>Cmcm</i>	<i>C2/m</i>
Paramètres (Å et °)	$a = 4,250(1)$ $b = 13,990(3)$ $c = 16,380(3)$	$a = 4,275(1)$ $b = 14,059(3)$ $c = 16,465(3)$	$a = 4,298(3)$ $b = 14,085(5)$ $c = 17,222(8)$
Volume (Å ³)	973,9	989,6	1040,7
Z	4	4	4
ρ_x (g/cm ³)	5,48	5,40	5,73
Absorption (μ , MoK α , cm ⁻¹)	176,0	176,0	238,2
Mesures des intensités et affinements			
Morphologie (mm ³)	0,30 × 0,03 × 0,04	0,30 × 0,03 × 0,04	0,25 × 0,01 × 0,01
	Aiguille axe [100]	Aiguille axe [100]	Aiguille axe [100]
Balayage	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$	$\omega - 2\theta$
Largeur de balayage	1,20	1,20	1,20
Vitesse de balayage		Variable avec l'intensité	
Mode	Needle	Needle	Needle
Domaine angulaire (2 θ)	4-60	4-60	4-60
Nombre de réflexions mesurées	820	822	883
Stabilité des réflexions standards (%)	3	3	3
Nombre de réflexions utilisées	581	471	569
Nombre de variables affinées	29	29	29
R ($R = \sum k F_0 - F_c / \sum k F_0 $)	0,035	0,053	0,044
			0,034

SnSe + SnI₂ + SbSeI en partie chaude (350°C), les monocristaux étant alors obtenus dans la partie froide (250°C) après 5 jours.

L'étude préliminaire par diffraction de R.X. sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg nous a permis de déterminer les paramètres de maille et les groupes d'espace possibles des deux phases Sn₂SbSe₂I₃ et Sn₃SbSe₂I₅.

Les mesures d'intensité ont été enregistrées à l'aide d'un diffractomètre automatique NONIUS CAD 4 utilisant la radiation K α du molybdène monochromatisée par une lame de graphite ($\lambda = 0,71069$ Å) et pouvant minimiser les erreurs dues à l'absorption dans le cas de géométries particulières (Mode "Needle": aiguille; Mode "Flat": plaquette).

D'autre part, la stabilité des mesures et l'orientation du cristal sont contrôlées périodiquement par des réflexions standards réparties dans tout l'espace réciproque.

Les principales caractéristiques cristallographiques, physiques, de mesure et d'affinement sont rassemblées dans le Tableau I.

Les données ainsi enregistrées ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des erreurs dues à l'absorption. Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux proposés dans "International Tables for X-Ray Crystallography" (3).

Étude structurale

(1) Détermination et affinement de la structure de Sn₃SbSe₂I₅

La structure de Sn₃SbSe₂I₅ a été résolue par le processus d'addition symbolique dans le groupe d'espace centrosymétrique *C2/m*. Dans un premier temps, la solution retenue ne permet de localiser que 14 atomes lourds sur les 18 attendus (1 en position 2a et 3 en position 4i). Un premier affinement isotrope, attribuant arbitrairement les

facteurs de diffusion de l'étain à ces atomes lourds, conduit à une valeur de $R = 0,31$. Sur ces bases, une synthèse "différence de Fourier" permet de localiser la totalité des atomes. De part la faible différence des facteurs de diffusion de Sn, Sb, et I, nous avons eu recours à un calcul de distances interatomiques pour les différencier. C'est ainsi que trois sites ont été attribués à l'iode, et deux autres à l'étain et au sélénium, le dernier (4i) étant occupé statistiquement par moitié par l'étain et l'antimoine. Sur ces bases, un affinement isotrope conduit à une valeur de $R = 0,081$ mais traduit un facteur de température anormalement élevé ($7,4 \text{ \AA}^2$) pour le site mixte [Sn, Sb]. Une synthèse "différence de Fourier" révèle des résidus de densité électronique ($\approx 10 e/\text{\AA}^3$) de part et d'autre de cette position. Nous avons alors poursuivi l'affinement en substituant au site unique [Sn, Sb], deux sites partiellement occupés (50%). L'affinement converge alors vers une valeur de $R = 0,039$ et plus aucune anomalie ne transparait dans la synthèse "différence de Fourier."

Un dernier affinement tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes conduit à une valeur de $R = 0,034$.¹ Les paramètres finals sont regroupés dans le Tableau II. Cette solution envisagée à cause de la valeur anormalement élevée du facteur de température des atomes occupant le site [Sn, Sb] nous a amené à reconsidérer l'affinement de la structure de $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ où la même anomalie avait été rencontrée pour les atomes d'antimoine ($B_{\text{Sb}} = 4,9 \text{ \AA}^2$) (2).

(2) Affinement de la structure de $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$

Dans cette structure (2), l'atome d'antimoine occupe un site 4c (0; 0,798; 0,25)

¹ La liste des facteurs de structures observés (F_o) et calculés (F_c) peut être obtenue sur simple demande aux auteurs.

dans un plan de symétrie. Une synthèse "différence de Fourier" tridimensionnelle, après affinement isotrope des positions atomiques ($R = 0,105$), traduit un fort résidu de densité électronique ($\approx 25 e/\text{\AA}^3$) au voisinage de l'atome d'antimoine (en site 4c), de part et d'autre du plan de symétrie. Cette constatation nous a amené à envisager une occupation statistique et partielle (50%) d'un site 8f (0, y, z) pour cet atome d'antimoine. Un tel affinement conduit à une valeur de $R = 0,066$ avec une homogénéisation des facteurs de température isotrope ($B_{\text{Sb}} = 1,94 \text{ \AA}^2$). Dans ces conditions, un dernier affinement tenant compte de l'agitation thermique anisotrope des atomes converge vers une valeur de $R = 0,053$.

Le Tableau II rassemble les paramètres finals. Vu le désordre statistique du site de l'antimoine de part et d'autre d'un plan de symétrie, nous avons été amené à vérifier si cet arrangement ne s'ordonnait pas à basse température. L'affinement de cette structure à -100°C n'apporte pas de modification significative (Tableau II) si ce n'est une amélioration de la précision des positions atomiques et un abaissement de la valeur des facteurs de température pour une valeur de $R = 0,035$.

Nous avons étendu cette étude structurale à la phase sélénié dont les caractéristiques cristallographiques s'apparentent à celle de $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$.

(3) Affinement de la structure de $\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$

Sur la base des résultats acquis pour $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$, un premier affinement isotrope de la structure de $\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$ se heurte au même problème du facteur de température de l'atome d'antimoine ($B_{\text{Sb}} = 5,5 \text{ \AA}^2$) pour une valeur de $R = 0,075$. Le résidu cette fois en synthèse différence de Fourier est de $16 e/\text{\AA}^3$.

En utilisant la même transformation de la position 4c de l'atome d'antimoine en position 8f partiellement occupée (50%), toutes

TABLEAU II
POSITIONS ATOMIQUES ET FACTEURS DE TEMPÉRATURE FINALS DES PHASES $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_3$ ET $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$
($X = \text{S}, \text{Se}$). EN ITALIQUE LES VALEURS À -100°C POUR $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$

	Atomes	Taux d'occupation	x/a	y/b	z/c	B (Å^2)	
$\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_3$	I(1)	1	0,0399(1)	0.0	0,3309(1)	2,01(4)	
	I(2)	1	0,3043(1)	0.0	0,1335(1)	2,09(4)	
	I(3)	1	0.0	0.0	0.0	1,78(5)	
	Se	1	0,2353(2)	0.0	0,6206(2)	1,62(5)	
	Sn(1)	1	0,3673(1)	0.0	0,4811(2)	3,00(5)	
	SnSb(1)	0,5	0,3480(5)	0.0	0,8355(5)	4,1(1)	
	SnSb(2)	0,5	0,3542(5)	0.0	0,8893(5)	4,0(1)	
$\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$	I(1)	1	0.0	0,4408(1)	0,12192(8)	1,43(3)	
	<i>I(1)</i>	1	<i>0,0</i>	<i>0,44081(5)</i>	<i>0,12205(4)</i>	<i>1,04(2)</i>	
	I(2)	1	0.0	0,1444(2)	0,25	1,35(4)	
	<i>I(2)</i>	1	<i>0,0</i>	<i>0,14389(6)</i>	<i>0,25</i>	<i>0,95(3)</i>	
	S	1	0.0	0,7283(4)	0,0797(3)	1,10(8)	
	<i>S</i>	1	<i>0,0</i>	<i>0,7275(2)</i>	<i>0,0803(1)</i>	<i>0,82(5)</i>	
	Sn	1	0.0	0,1334(1)	0.0182(1)	2,33(4)	
	<i>Sn</i>	1	<i>0,0</i>	<i>0,13299(6)</i>	<i>0,01789(5)</i>	<i>1,83(3)</i>	
	Sb	0,5	0.0	0,7985(3)	0,2337(2)	1,9(1)	
	<i>Sb</i>	0,5	<i>0,0</i>	<i>0,7987(1)</i>	<i>0,23409(9)</i>	<i>1,60(5)</i>	
$\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$	I(1)	1	0.0	0,44217(8)	0,12365(7)	1,99(4)	
	I(2)	1	0.0	0,1480(1)	0,25	1,87(5)	
	Se	1	0.0	0,7235(1)	0,08265(9)	1,50(4)	
	Sn	1	0.0	0,1289(1)	0,012332(8)	2,94(5)	
	Sb	0,5	0.0	0,8007(2)	0,2339(2)	3,2(1)	
		U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
$\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_3$	I(1)	0,0265(7)	0,0272(8)	0,0232(7)	0,0	0,003	0,0
	I(2)	0,0289(7)	0,0242(8)	0,0271(7)	0,0	0,012	0,0
	I(3)	0,0221(10)	0,0228(10)	0,0266(9)	0,0	-0,003	0,0
	Se	0,0179(10)	0,0275(10)	0,0169(10)	0,0	0,007	0,0
	Sn	0,0407(10)	0,0387(11)	0,0346(9)	0,0	0,014	0,0
	SnSb(1)	0,054(2)	0,045(2)	0,053(3)	0,0	-0,002	0,0
	SnSb(2)	0,057(2)	0,045(2)	0,049(2)	0,0	0,007	0,0
$\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$	I(1)	0,0190(7)	0,0195(7)	0,0172(6)	0,0	0,0	-0,0025(6)
	<i>I(1)</i>	<i>0,0136(3)</i>	<i>0,0150(3)</i>	<i>0,0119(3)</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	<i>-0,0032(4)</i>
	I(2)	0,0163(10)	0,0185(11)	0,0176(8)	0,0	0,0	0,0
	<i>I(2)</i>	<i>0,0123(5)</i>	<i>0,0120(4)</i>	<i>0,0125(4)</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>
	S	0,024(2)	0,010(2)	0,010(2)	0,0	0,0	0,001(2)
	<i>S</i>	<i>0,0195(13)</i>	<i>0,0071(9)</i>	<i>0,0078(8)</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	<i>0,001(1)</i>
	Sn	0,0298(1)	0,0332(11)	0,0273(8)	0,0	0,0	-0,0002(8)
	<i>Sn</i>	<i>0,0221(5)</i>	<i>0,0298(4)</i>	<i>0,0185(4)</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	<i>-0,0042(5)</i>
	Sb	0,028(1)	0,031(2)	0,030(3)	0,0	0,0	-0,006(1)
<i>Sb</i>	<i>0,0187(7)</i>	<i>0,0215(6)</i>	<i>0,027(1)</i>	<i>0,0</i>	<i>0,0</i>	<i>-0,0084(9)</i>	
$\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$	I(1)	0,0217(6)	0,0287(5)	0,0260(5)	0,0	0,0	-0,0081(8)
	I(2)	0,0195(8)	0,0297(8)	0,0233(7)	0,0	0,0	0,0
	Se	0,0223(8)	0,0224(7)	0,0134(7)	0,0	0,0	-0,001(1)
	Sn	0,0301(8)	0,0479(8)	0,0339(7)	0,0	0,0	0,006(1)
	Sb	0,035(1)	0,046(1)	0,037(3)	0,0	0,0	-0,019(2)

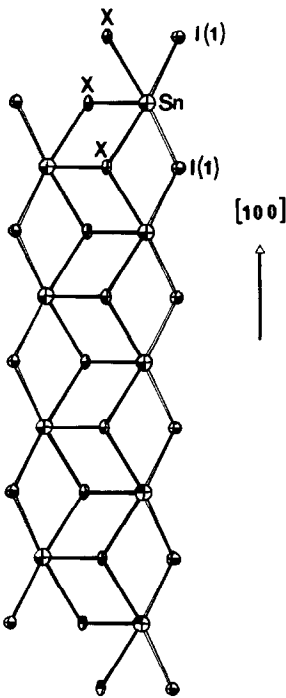


FIG. 1. Bandes infinies $(\text{Sn}_2\text{X}_4)_n$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{I}$).

les anomalies disparaissent et l'affinement converge vers une valeur de $R = 0,075$. Dans un dernier affinement tenant compte des vibrations anisotropes des atomes,

cette valeur de R converge vers une valeur de $R = 0,044$. Les paramètres finals sont rassemblés dans le Tableau II.

Description des structures

Toutes ces structures peuvent être décrites à partir de bandes infinies $(\text{Sn}_2\text{X}_4)_n$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{I}$) (Fig. 1). Ces bandes sont constituées de pyramides à base parallépipédique, SnX_5 . La cohésion entre ces bandes est assurée dans une direction par des interactions faibles $\text{Sn} \dots \text{I}$. Entre les feuillettes ainsi constitués sont localisés les atomes d'antimoine (et une partie des atomes d'étain pour $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_3$), caractérisés par un environnement très lâche d'atomes X , favorisant ainsi le dédoublement des sites $[\text{Sb}]$ ou $[\text{Sn Sb}]$ (Figs. 2a, b).

Les angles et distances interatomiques caractéristiques des pyramides SnX_5 sont rassemblés dans le Tableau III. Si on ne tient compte que des liaisons fortes, c'est-à-dire inférieures à la somme des rayons ioniques, on observe une coordination 5 des atomes d'étain II par les atomes X . Cette coordination 5, pyramide à base parallépipédique, est caractérisée par une liaison axiale courte, $\text{Sn}-\text{S} \approx 2,53$ et $\text{Sn}-\text{Se}$

TABLEAU III

DISTANCES (Å) ET ANGLES DE LIAISONS (°) ENTRE ATOMES CONSTITUTIFS DES FEUILLETS DANS $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) ET $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_3$

		$\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$		$\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$	$\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_3$
		-100°C	20°C	20°C	20°C
	Distances				
	$\text{Sn}-X$	2,529(3)	2,526(6)	2,645(2)	2,653(4)
2×	$\text{Sn}-X$	2,703(2)	2,716(3)	2,804(2)	2,822(2)
2×	$\text{Sn}-\text{I}(1)$	3,292(1)	3,314(2)	3,322(2)	I(3) 3,322(2)
	$\text{Sn}-\text{I}(2)$	3,805(1)	3,820(2)	4,102(2)	I(2) 4,221(3)
2×	$\text{Sn}-\text{I}(1)$	3,828(1)	3,849(2)	3,900(2)	I(3) 3,867(3)
Angles (longueurs de liaison < 3,8 Å)					
ax.eq.	2× $X-\text{Sn}-X$	82,13(5)	81,9(2)	83,89(6)	85,07(9)
	2× $X-\text{Sn}-\text{I}(1)$	78,42(4)	78,4(1)	78,56(5)	I(3) 79,35(7)
	$X-\text{Sn}-X$	103,63(9)	103,8(2)	100,08(8)	100,6(1)
eq.eq.	$\text{I}(1)-\text{Sn}-\text{I}(1)$	80,41(3)	80,34(5)	80,32(6)	I(3) 81,63(7)
	2× $\text{I}(1)-\text{Sn}-X$	84,80(4)	84,64(9)	87,25(5)	I(3) 86,91(5)
	2× $\text{I}(1)-\text{Sn}-X$	157,54(5)	157,2(1)	160,17(6)	I(3) 162,1(1)

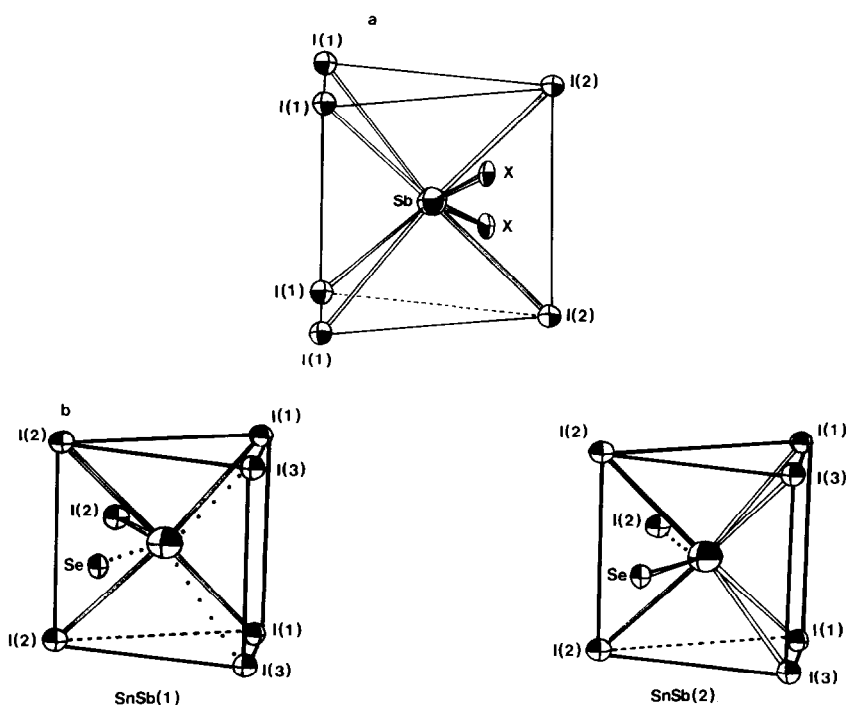


FIG. 2. (a) Site [Sb] dans les phases $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$. (b) Sites [SnSb] dans la phase $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$.

$\approx 2,65 \text{ \AA}$, présentant un caractère covalent marqué ($\Sigma \text{ r.c.} = 2,44$ et $2,54 \text{ \AA}$ pour Sn-S et Sn-Se, respectivement). Par contre les quatre liaisons équatoriales nettement plus longues (Tableau III), ont un certain caractère ionique ($\Sigma \text{ r.i.} = 3,02$; $3,16$; et $3,38 \text{ \AA}$ pour Sn-S, Sn-Se, et Sn-I, respectivement (4)). Ces caractéristiques et la valeur des angles $X_{\text{ax}}\text{-Sn-}X_{\text{eq}} < 90^\circ$ traduisent une activité importante de la paire non liée de Sn^{II} dans une direction opposée à la direction axiale.

L'examen du Tableau III montre, d'autre part, l'existence d'autres atomes d'iode supplémentaires à des distances Sn-I inférieures à la somme des rayons de Van der Waals ($\Sigma \text{ r.v.w.} = 4,08 \text{ \AA}$ pour Sn-I (5)). C'est ainsi que l'on trouve 3 atomes d'iode supplémentaires pour $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ et seulement 2 dans les autres cas. Ces atomes supplémentaires présentent donc des interactions Sn-I très faibles mais non nulles. On

peut décrire l'environnement total, dans tous les cas, par un prisme trigonal tricapé. Pour $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ (Fig. 3a), les deux directions "en chapeau" sont occupées par des atomes S et I (2) la troisième par la paire non liée de l'atome Sn^{II} . Dans les autres cas, quand S est remplacé par Se, la distance Sn-I(2) en chapeau devient supérieure à la somme des rayons de van der Waals (Fig. 3b) (Sn-I(2) = $4,102$ et $4,221 \text{ \AA}$ pour $\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$ et $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$, respectivement (3)).

Si on s'en tient aux liaisons fortes Sn-X, les pyramides SnX_3 mettent en commun deux arêtes équatoriales opposées avec deux pyramides voisines pour former des chaînes $(\text{SnX}_3)_n$ qui se développent parallèlement à l'axe *a* ($\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$) ou *b* ($\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$) avec les atomes d'étain aux côtes $0, \frac{1}{2}, 1, \dots, n + \frac{1}{2}$. Deux telles chaînes de pyramides, avec des directions axiales opposées, s'imbriquent pour constituer une bande de formule $(\text{Sn}_2\text{X}_4)_n$ (Fig. 1). La co-

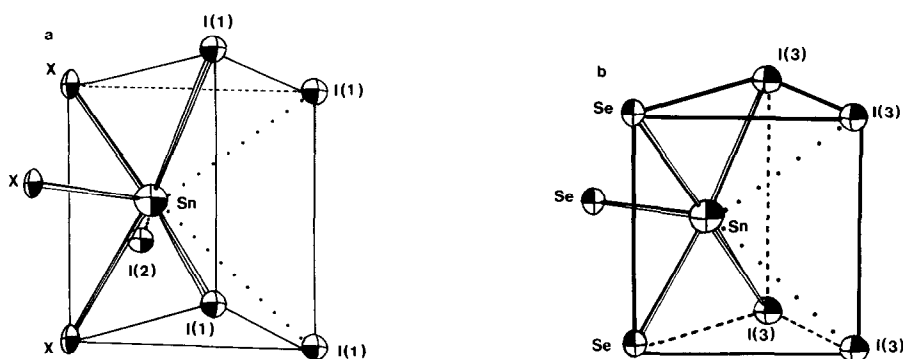


FIG. 3. (a) Environnement de Sn dans les phases $\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$ et $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$ ($X = \text{S}, \text{Se}$). (b) Environnement de Sn dans la phase $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$.

hésion entre ces bandes s'effectuent au travers d'interactions faibles $\text{Sn}-\text{I} \approx 3,87 \text{ \AA}$, définies précédemment dans l'environnement total des atomes d'étain II.

C'est à ce stade que les deux arrangements structuraux, $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$ et $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$, se différencient par le nombre de sites Sb ou (Sn, Sb) intercalaires. Le Tableau IV rassemble les distances caractéristiques des environnements des sites Sb et (Sn, Sb).

Ces environnements sont comparables, quel que soit le cas, et peuvent encore être assimilés à un prisme trigonal tricapé ou une des directions équatoriales est occupée par la paire non liée des atomes d'étain et d'antimoine. Toutefois, dans ce cas son activité est beaucoup plus faible, en particulier dans le cas de Sb^{III} , car toutes les distances $\text{Sb}-X$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{I}$) sont supérieures à la somme des rayons ioniques ($\text{Sb}-\text{S} = 2,64$, $\text{Sb}-\text{Se} = 2,78$, et $\text{Sb}-\text{I} = 3,0 \text{ \AA}$ (4)).

Ces environnements lâches expliquent l'existence de deux points de potentiel équivalents où peuvent se localiser indifféremment les atomes d'antimoine et d'étain.

Pour $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$, ces deux sites sont de part et d'autre du plan de symétrie du prisme trigonal, donc plus près de l'un ou l'autre atome X "en chapeau" du prisme (Fig. 4a).

Pour $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$, il n'y a plus de plan de symétrie, mais la configuration est identique avec rapprochement des atomes I(2) ou Se "en chapeau" (Fig. 4b).

La seule différence entre ces deux types structuraux est donc l'existence du nombre de sites intercalaires lâches. Dans $\text{Sn}_2\text{SbX}_2\text{I}_3$, on rencontre une seule couche de tels atomes et dans $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$, deux couches (Fig. 4).

Toutefois, de part la géométrie des cristaux étudiés, aiguilles parallèles à l'axe des bandes $(\text{Sn}_2\text{X}_4)_n$, on peut conclure à des interactions faibles entre bandes d'un feuillet

TABLEAU IV
DISTANCES (\AA) ET ANGLES DE LIAISON ($^\circ$) AUTOUR DES ATOMES Sn ET Sb EN SITES DÉSORDONÉS, PARTIELLEMENT OCCUPÉS

Distances	$\text{Sn}_2\text{SbS}_2\text{I}_3$		$\text{Sn}_2\text{SbSe}_2\text{I}_3$ 20°C
	-100°C	20°C	
2× Sb-X	2,709(2)	2,721(6)	2,823(3)
2× Sb-X	3,045(1)	3,055(4)	3,053(3)
2× Sb-X	3,199(2)	3,227(6)	3,341(3)
2× Sb-I(1)	3,440(1)	3,458(3)	3,492(3)
2× Sb-I(1)	3,740(1)	3,771(3)	3,822(3)
$\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$			
2× SnSb(1)-I(2) = 3,114(6)			SnSb(2)-Se = 2,914(8)
2× SnSb(1)-I(2) = 3,122(7)		2×	SnSb(2)-I(2) = 3,110(6)
2× SnSb(1)-I(3) = 3,195(6)		2×	SnSb(2)-I(1) = 3,464(6)
2× SnSb(1)-Se = 3,514(8)		2×	SnSb(2)-I(3) = 3,528(6)
2× SnSb(1)-I(1) = 3,869(6)			SnSb(2)-I(2) = 3,739(7)

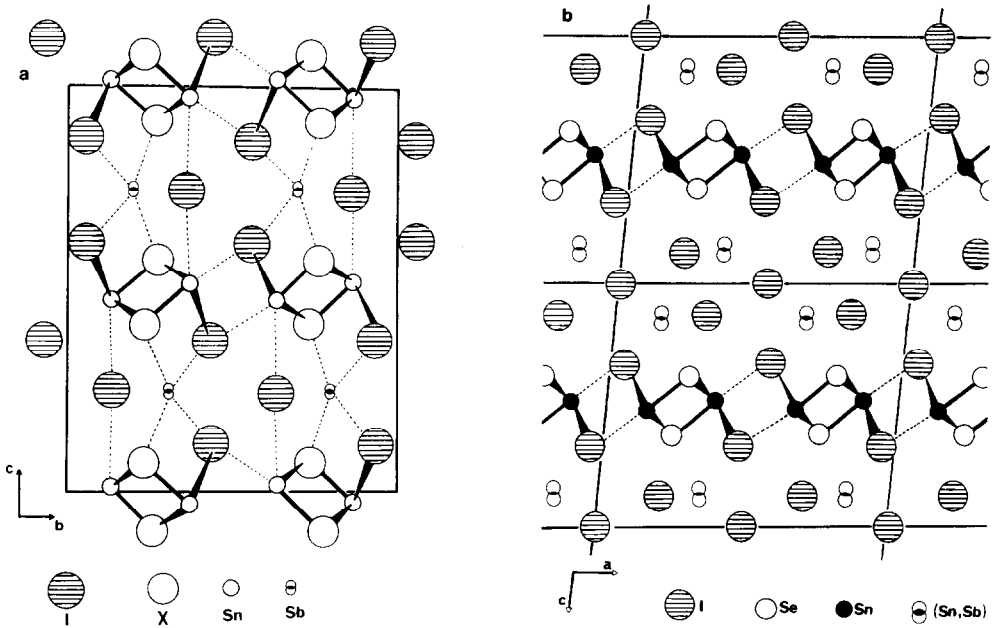


FIG. 4. (a) Projection des structures de $\text{Sn}_2\text{SbX}_7\text{I}_3$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) sur le plan (100). (b) Projection de la structure de $\text{Sn}_3\text{SbSe}_2\text{I}_5$ sur le plan (010).

et entre feuillets. Il est intéressant de comparer ces arrangements structuraux à ceux rencontrés dans les iodochalcogénures connus d'antimoine ou d'étain. Dans les systèmes $\text{Sb}_2\text{X}_3\text{-SbI}_3$ ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) (6) il n'a été isolé que les phases SbXI . Toutes ces structures sont caractérisées par des bandes $\text{Sb}_2\text{X}_2\text{I}_2$, constituées à partir de deux chaînes de pyramides SbX_3I_2 , identiques à celles que nous avons rencontrées

dans ces travaux autour des atomes d'étain.

Pour l'étain seul actuellement a été étudié le système SnS-SnI_2 où il a pu être mis en évidence les composés SnSI_2 , α et β , et Sn_4SI_6 (7-10). Les trois structures ont comme caractéristique commune l'existence de bandes infinies, $\text{Sn}_4\text{S}_2\text{I}_4$ constitué par quatre chaînes de pyramides à base "carrée" de deux type différents, Sn_3I_2 et

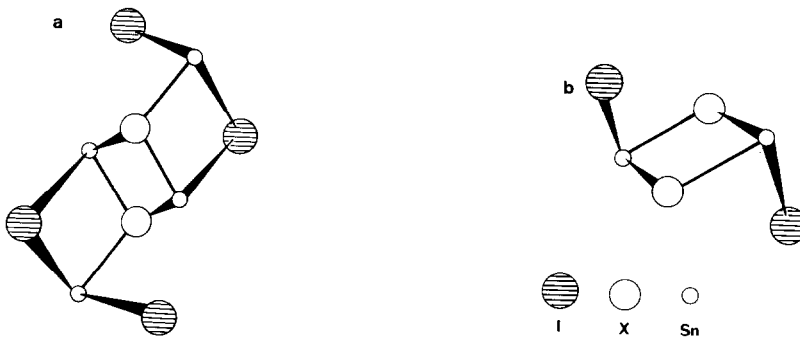


FIG. 5. (a) Bandes infinies $(\text{Sn}_4\text{S}_2\text{I}_4)_n$. (b) Bandes infinies $(\text{Sn}_2\text{S}_2\text{I}_2)_n$.

SnSI_4 (Fig. 5a). Toutefois, on peut dériver ces enchaînements de ceux rencontrés précédemment. Les deux chaînes centrales, à partir de pyramides SnS_3I_2 , conduisent à une bande identique à celles déjà rencontrées (Fig. 5b). A cette bande, viennent se greffer, de part et d'autres, deux chaînes de pyramides SnSI_4 avec des atomes à la même côte que ceux de la pyramide adjacente et un même atome de soufre axial.

On constate donc, quel que soit le chalcogénoiodure envisagé, simple ou mixte, que la base des arrangements structuraux repose sur l'existence de doubles chaînes de pyramides Sb (ou Sn) S_3I_5 . Ces bandes sont assez nettement individualisées dans les chalcogénoiodures ternaires SbXI (6) ainsi que dans les combinaisons quaternaires présentées dans ce travail. Dans le cas des chalcogénoiodures ternaires d'étain elles sont associées à des chaînes de pyramides SnSI_4 (7-10).

Pour compléter ce travail, nous avons entrepris l'étude des systèmes SnX-SnI_2 ($X = \text{Se}, \text{Te}$), d'autant plus que des travaux récents montrent que la substitution du

soufre par le sélénium et le tellure modifie fortement les propriétés électriques des phases homologues. Cette modification de comportement sera corrélée à celle de la paire non liée des atomes d'étain II et d'antimoine III.

References

1. A. IBANEZ, Thèse de 3^e cycle, Montpellier (1983).
2. J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, M. MAURIN, ET E. PHILIPPOT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **468**, 91 (1980).
3. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. IV, p. 71, Kynoch, Birmingham, England (1974).
4. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
5. A. BONDI, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1964).
6. A. IBANEZ, J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **48**, 272 (1983).
7. NGUYEN-HUY-DUNG ET F. THEVET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1108 (1976).
8. NGUYEN-HUY-DUNG ET F. THEVET, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1112 (1976).
9. F. THEVET, NGUYEN-HUY-DUNG, C. DAGRON, ET J. FLAHAUT, *J. Solid State Chem.* **18**, 175 (1976).
10. J. FENNER, *Z. Naturforsch.* **33b**, 479 (1978).