

Étude structurale de Tl_4SnSe_4

G. AKINOCHO, P. HOUENOU, S. OYETOLA, ET R. EHOIE

*Laboratoire de Chimie Minérale, Faculté des Sciences et Techniques,
Université Nationale de Côte d'Ivoire, 22 BP 582 Abidjan 22,
République de Côte d'Ivoire*

ET J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, ET M. MAURIN

*Laboratoire de Physicochimie des Matériaux, URA D0407 CNRS,
Université Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc,
Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cédex 5, France*

Received September 27, 1990; in revised form January 21, 1991

The compound Tl_4SnSe_4 was obtained during the study of pseudobinary $SnSe_2-Tl_2Se$. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/c$ with unit cell dimensions: $a = 8.481(2) \text{ \AA}$, $b = 8.411(2) \text{ \AA}$, $c = 15.800(5) \text{ \AA}$, $\beta = 102.39(2)^\circ$. The unit cell contains four formula units. Densities, d_{obs} and d_{calc} , are 7.52 and 7.56, respectively. The crystal structure was determined from 720 reflections collected with a Nonius CAD4 automatic diffractometer using $MoK\alpha$ radiation. The final R value is 0.069. The structure is built up from isolated $SnSe_4$ tetrahedra stabilized by thallium atoms occupying four independent positions. The thallium coordination polyhedra are slightly different from those observed in Tl_4SnS_4 with which Tl_4SnSe_4 is isotopic. © 1991 Academic Press, Inc.

Introduction

Le composé Tl_4SnSe_4 fut signalé pour la première fois par Vassil'ev *et al.* (1) au cours de l'étude du système $SnSe_2-Tl_2Se$ par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn . De même, lors de la description du diagramme de phase dudit système Houenou *et al.* (2) ont mentionné l'existence de cette phase sans donner d'indication d'ordre structural.

Partie expérimentale

Tl_4SnSe_4 est préparé à partir du mélange stoechiométrique des éléments très purs en tube scellé sous vide. Le mélange est porté à 708 K (température de fusion de Tl_4SnSe_4)

et y est maintenu pendant 70 jours. Un refroidissement lent jusqu'à la température ambiante permet l'obtention de monocristaux. Ceux ci sont de couleur grise, d'un bel éclat métallique et de forme parallélépipédique présentant des tronçatures. L'étude cristallographique préliminaire effectuée sur monocristal à l'aide d'une chambre de Weissenberg a permis de montrer que Tl_4SnSe_4 cristallisait dans le système monoclinique, groupe d'espace $P2_1/c$. Les paramètres de maille ont été affinés à partir des données du diagramme de diffraction des rayons X sur poudre. Le tableau I rassemble les distances réticulaires observées et calculées, l'indexation et l'intensité relative des différents plans de diffraction du

TABLEAU I

DISTANCES RÉTICULAIRES OBSERVÉES ($d_{obs.}$) CALCULÉES ($d_{calc.}$) INDEXATION (hkl) ET INTENSITÉS RELATIVES (I/I_0) DES DIFFÉRENTS PLANS DE DIFFRACTION DU DIAGRAMME DE POUDRE RELATIF A Tl_4SnSe_4

h	k	l	$d_{obs.}$	$d_{calc.}$	I/I_0
0	0	4	3,851	3,856	100
1	2	0	3,748	3,746	39
$\bar{1}$	2	1	3,717	3,725	28
2	1	0			
1	1	3	3,610	3,610	15
1	2	1	3,533	3,561	17
$\bar{1}$	2	2	3,509	3,508	19
2	1		3,456	3,463	30
$\bar{2}$	1	3	3,334	3,336	19
0	2	3	3,252	3,253	21
$\bar{1}$	2	3	3,180	3,180	44
$\bar{2}$	1	4	2,976	2,982	88
0	1	5	2,893	2,896	57
1	2	3			
$\bar{1}$	2	4	2,826	2,829	39
2	1	3	2,764	2,767	28
3	0	0			
$\bar{3}$	1	1	2,674	2,680	35
$\bar{1}$	3	1	2,644	2,645	49
3	1	0	2,623	2,625	41
$\bar{1}$	0	6			
1	3	1	2,585	2,585	22
1	2	4	2,562	2,564	38
$\bar{1}$	3	2		2,564	
3	1	3		2,561	
2	0	4		2,560	
$\bar{1}$	2	5		2,505	
3	1	1	2,504	2,504	24
2	1	4	2,446	2,449	26
$\bar{1}$	3	3	2,428	2,427	23
3	1	4	2,413	2,413	24

diagramme de poudre. Le tableau II permet de comparer les paramètres de maille de Tl_4SnSe_4 à ceux observés pour Tl_4SnS_4 (3). L'examen de ces valeurs conduit à penser que ces deux phases sont isostructurales.

Affinement de la structure

Pour l'étude structurale, les mesures d'intensité ont été effectuées à l'aide d'un dif-

fractomètre automatique à quatre cercle Nonius CAD4 utilisant la radiation $K\alpha$ du molybdène ($\lambda = 0,7107 \text{ \AA}$). La stabilité des mesures d'intensité et de l'orientation du cristal dans le temps a été périodiquement contrôlée à l'aide de trois réflexions standards distribuées dans l'espace réciproque. L'enregistrement des intensités a été effectué au minimum d'absorption en tenant compte de la morphologie du cristal utilisé. Toutes les données ont été corrigées des facteurs de Lorentz, de polarisation et des erreurs dues à l'absorption. Les facteurs de diffusion atomique que nous avons utilisés sont ceux donnés par "International Tables for X-ray Crystallography" (4).

Par isotypie avec la structure de Tl_4SnS_4 les atomes de thallium, étain et sélénium ont été localisés dans les mêmes positions que celles occupées par les atomes de thallium, étain et soufre dans la structure de Tl_4SnS_4 (3). L'affinement a été réalisé par la méthode des moindres carrés en tenant compte d'une agitation thermique isotrope pour tous les atomes puis anisotrope pour les atomes les plus lourds de thallium et d'étain. Les résultats de ces affinements sont reportés dans le tableau III. En fin d'affinement le calcul d'une série différence de Fourier ne laisse apparaître aucune anomalie avec des résidus de $5,99 \text{ e/\AA}^3$ au voisinage des atomes

TABLEAU II

DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A Tl_4SnS_4 (3) ET Tl_4SnSe_4 (ÉCART-TYPES ENTRE PARENTHESES)

	Tl_4SnS_4	Tl_4SnSe_4
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$	$P2_1/c$
Paramètres		
$a(\text{Å})$	8,357(3)	8,491(3)
$b(\text{Å})$	8,246(3)	8,400(7)
$c(\text{Å})$	15,334(5)	15,80(1)
$\beta(^{\circ})$	103,69(3)	102,53(4)
Volume $V(\text{Å}^3)$	1027(1)	1100(1)

lourds qui ne font que souligner des corrections d'absorption imparfaites. Les paramètres atomiques et d'agitation thermique finaux sont rassemblés dans les tableaux IV et V.¹

Description et discussion de la structure

Dans toutes les figures illustrant cette structure, les atomes ont été représentés par leurs ellipsoïdes d'agitation thermique (50% de probabilité) à l'aide du programme ORTEP (5). Les angles et distances caractéristiques de la structure de Tl_4SnSe_4 sont rassemblés dans le tableau VI.¹

La structure peut être décrite par un arrangement de tétraèdres ($SnSe_4$) reliés entre eux par l'intermédiaire des polyèdres de coordination des atomes de thallium (figure 1).

Les tétraèdres $SnSe_4$ peu déformés et les distances Sn–Se (2,527 Å en moyenne), nettement inférieures à la somme des rayons ioniques (6) qui est de 2,67 Å, indiquent que ces liaisons ont un caractère covalent marqué. Ce type de coordination tétraédrique a également été rencontré pour l'étain dans la structure de Tl_2SnSe_3 (7) dans laquelle deux tétraèdres $SnSe_4$ partagent une arête pour former le groupement moléculaire $(Sn_2Se_6)^{4-}$ qui met en évidence des longueurs de liaisons Sn–Se variant de 2,503 Å à 2,610 Å (2,553 Å en moyenne) et des déformations plus importantes des unités tétraédriques. L'évolution des longueurs de

¹ See NAPS document No. 04864 for 7 pages of supplementary materials. Order from ASIS/NAPS, Microfiche Publications, P.O. Box 3513, Grand Central Station, New York, NY 10163. Remit in advance \$4.00 for microfiche copy or for photocopy, \$7.75 up to 20 pages plus \$.30 for each additional page. All orders must be prepaid. Institutions and Organizations may order by purchase order. However, there is a billing and handling charge for this service of \$15. Foreign orders add \$4.50 for postage and handling, for the first 20 pages, and \$1.00 for additional 10 pages of material, \$1.50 for postage of any microfiche orders.

TABLEAU III

CONSTANTES CRISTALLOGRAPHIQUES ET PHYSIQUES, CONDITIONS EXPÉRIMENTALES D'ENREGISTREMENT DES INTENSITÉS ET RESULTATS DES AFFINEMENTS RELATIFS A Tl_4SnSe_4

Constantes cristallographiques et physiques	
Système cristallin	Monoclinique
Groupe d'espace	$P2_1/c$
Paramètres de la maille	$a = 8,481(2) \text{ \AA}$ $b = 8,411(2) \text{ \AA}$ $c = 15,800(5) \text{ \AA}$ $\beta = 102,39(2)^\circ$
Volume de la maille	$V = 1101(1) \text{ \AA}^3$
Densité calculée	7,56
Nombre de motifs par maille	4
Coefficient d'absorption linéaire	$750,47 \text{ cm}^{-1}$
Mesure d'intensités	
Type de balayage	$\omega - \theta$
Largeur de balayage	$1,20 + tg\theta$
Vitesse de balayage	Variable avec l'intensité
Mode	Bisect
Domaine angulaire ($2\theta^\circ$)	4–70
Nombre de réflexions mesurées	4117
Stabilité des intensités des réflexions standards	$\pm 2\%$
Résultats des affinements	
Nombre des réflexions utilisées avec $\sigma(I)/I \leq 0,30$	720
Affinement isotrope	
Nombre de variables	37
$R = \frac{\sum KF_o - F_c }{\sum KF_o}$	0,073
Affinement anisotrope	
Nombre de variables	61
R	0,069
Résidu final	$5,99 \text{ e/\AA}^3$

liaison dans ce type de condensation est en accord avec celle discutée par J. Olivier-Fourcade *et al.* (8) dans la série des composés soufrés du silicium, du germanium et de l'étain.

Par analogie avec le sulfure Tl_4SnS_4 (3) la description des polyèdres de coordination des atomes de thallium (figure 2)¹ peut se

TABLEAU IV
PARAMETRES ATOMIQUES RELATIFS A Tl_4SnSe_4

Atomes	Position	x/a	y/b	z/c	$B(\text{Å}^2)$
Tl(1)	4e	0,5328(4)	0,5217(5)	0,1221(2)	1,80(8)
Tl(2)	4e	0,7042(5)	0,8948(5)	0,1371(3)	2,11(8)
Tl(3)	4e	0,8911(5)	0,3262(5)	0,1155(2)	1,71(7)
Sn	4e	0,2967(7)	0,1147(8)	0,1209(4)	0,70(9)
Se(1)	4e	0,672(1)	0,125(1)	0,9697(6)	0,4(1)
Se(2)	4e	0,092(1)	0,058(1)	0,2118(6)	0,6(2)
Se(3)	4e	0,202(1)	0,143(1)	0,5283(6)	0,4(2)
Se(4)	4e	0,438(1)	0,691(1)	0,2806(5)	0,4(1)

faire en tenant compte des liaisons Tl–Se de longueurs inférieures à la somme des rayons ioniques (3,48 Å) (9), et de celles comprises entre la somme de rayons ioniques et la somme des rayons de Van der Waals (3,86 Å) (10). Dans ces conditions l'environnement des atomes de thallium est toujours constitué par six atomes de sélénium, la distance moyenne Tl–Se étant voisine mais inférieure à la somme des rayons ioniques. Ces environnements ne sont cependant pas identiques et les distorsions des polyèdres peuvent être analysées en considérant la plus ou moins grande activité stéréochimique de la paire électronique non liée $6s^2$ du thallium (E). Des travaux antérieurs, concernant le comportement du thallium au degré d'oxydation I (Tl^I) dans des systèmes voisins mettant en jeu les éléments Tl^I–O–M^{IV} (M^{IV} = Ti, Si, Sn) (11) ou Tl^I–S–Sb (12), montrent (11) que si le rapport atomique Tl^I/M est faible, les distances Tl–O ou Tl–S observées sont voisines ou supérieures à la somme des rayons ioniques. Les polyèdres de coordination mettent alors en jeu plus de six atomes autour du thallium comme dans TlSb₃S₅ ou TlSb₅S₈ (12) et il n'y a pas d'activité stéréochimique de E. Le thallium se comporte alors comme un alcalin ou un alcalinoterreux. Si le rapport atomique Tl^I/M est grand, certaines distances Tl–chalcogène sont plus courtes. Les polyèdres de coordination sont alors plus dé-

formés et mettent en évidence des distances courtes et des distances plus longues qui traduisent l'activité stéréochimique de E. Pour Tl_4SnSe_4 le rapport Tl/Sn = 4 situe cette phase dans cette deuxième catégorie de matériaux et explique les distances observées. Cependant l'existence de tétraèdres SnSe₄ très covalents concurrence les effets de ce rapport Tl/Sn et les polyèdres de coordination du thallium restent volumineux (six atomes) avec des distorsions et une activité stéréochimique de E plus faibles que dans les cas précédemment cités. Toutefois bien que faible cette activité stéréochimique de E suffit à expliquer la diversité des polyèdres de coordination des quatre types de thallium présents dans la structure comme le montrent des travaux récents concernant les éléments à paire électronique non liée (13). Cette diversité peut

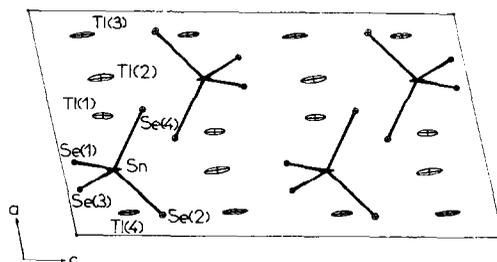


FIG. 1. Projection de la structure de Tl_4SnSe_4 sur le plan (010).

être mise en évidence par une description classique à partir de motifs simples faisant la distinction entre liaisons courtes et liaisons longues (14–17):

Tl(1), environnement intermédiaire entre les types 3 + 3 et 4 + 2 (figure 2a),

Tl(2), environnement intermédiaire entre les types 3 + 3 et 5 + 1 (figure 2b),

Tl(3), environnement proche de 5 + 1 (figure 2c),

Tl(4), environnement intermédiaire entre 5 + 1 et 6 (figure 2d).

Par rapport à Tl_4SnSe_4 , il apparaît une évolution de l'environnement des atomes de thallium dans Tl_4SnS_4 où on observe une légère augmentation de l'indice de coordination pour les atomes Tl(1) et Tl(2): (3 + 3)Se au lieu de (3 + 2)S. Les atomes Tl(3) et Tl(4) gardent la même coordinence mais on passe nettement d'un environnement (4 + 2)S à (5 + 1) Se pour Tl(4).

Pour les composés Tl_4SnS_4 et Tl_4SnSe_4 , isostructuraux, la substitution du soufre par le sélénium conduit à la formation de groupements tétraédriques $SnSe_4$ moins déformés à partir de liaisons Sn–Se plus covalentes. Les modifications observées autour des atomes de thallium traduisent une diminution de l'activité stéréochimique de la paire électronique non liée du thallium lorsqu'il se trouve au degré d'oxydation I. L'étude des propriétés physiques (électroniques et optiques) permettra d'analyser leurs influences.

References

1. L. N. VASSIL'EV, A. SH. BAKHTIYAROV, YU. P. KOSTIKOV, ET P. P. SEREGIN, *Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mater.* **12(1)** (1976).
2. P. HOUENOU ET R. EHOLIE, *C.R. Acad. Sc. Paris* **283**, 731 (1976).
3. Y. PIFFARD, M. TOURNOUX, A. L. AJAVON, ET R. EHOLIE, *Rev. Chim. Minér.* **21**, 21 (1984).
4. "International Tables for X-Ray Crystallography" Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, England (1974).
5. C. K. JOHNSON, ORNL 3794, Oak Ridge, TN (1970).
6. J. ZIOLKOWSKI, *J. Solid State Chem.*, **57**, 269 (1985).
7. S. JAULMES ET P. HOUENOU, *Mater. Res. Bull.* **15**, 911 (1980).
8. J. OLIVIER-FOURCADE, J. C. JUMAS, M. RIBES, E. PHILIPPOT, ET M. MAURIN, *J. Solid State Chem.* **23**, 155 (1978).
9. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
10. A. BONDI, *J. Phys. Chem.* **68**, 441 (1963).
11. A. VERBAERE, R. MARCHAND, ET M. TOURNOUX, *J. Solid State Chem.* **23**, 383 (1978).
12. J. C. JUMAS, J. OLIVIER-FOURCADE, N. REY, ET E. PHILIPPOT, *Rev. Chim. Minér.* **22**, 651 (1985).
13. J. OLIVIER-FOURCADE, A. IBANEZ, J. C. JUMAS, M. MAURIN, I. LEFEBVRE, P. LIPPENS, M. LANNOO, ET G. ALLAN, *J. Solid State Chem.* **87**, 366 (1990).
14. J. F. SAWER ET R. J. GILLESPIE, "Progress in Inorganic Chemistry" (S. J. Lippard Ed.), Vol. 34, p. 65, Wiley-Interscience, New York (1986).
15. J. GALY ET R. ENJALBERT, *J. Solid State Chem.* **44**, 1 (1982).
16. R. FOURCADE ET G. MASCHERPA, *Rev. Chim. Minér.* **15**, 295 (1978).
17. N. W. ALCOCK, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **2**, 15 (1972).