

HAHN, T. (1957). *Z. Kristallogr.* **109**, 438.

HAMILTON, W. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 185.

HUGHES, E. W. (1941). *J. Amer. Chem. Soc.* **63**, 1737.

International Tables for X-ray Crystallography (1952). Vol.

I. Birmingham: Kynoch Press.

International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol.

III. Birmingham: Kynoch Press.

PIPER, S. H. (1929). *J. Chem. Soc.* p. 234.

SIM, G. A. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 833.

TURNER, J. D. & LINGAFELTER, E. C. (1955). *Acta Cryst.* **8**, 551.

VAND, V., LOMER, T. R. & LANG, A. R. (1947). *Nature, Lond.* **159**, 507.

VAND, V., LOMER, T. R. & LANG, A. R. (1949). *Acta Cryst.* **2**, 214.

VAUGHAN, P. & DONOHUE, J. (1952). *Acta Cryst.* **5**, 530.

WILSON, A. J. C. (1962). *X-ray Optics*, 2nd Ed. p. 58. London: Methuen.

Acta Cryst. (1969). **B25**, 710

Structure Cristalline des Composés Intermétalliques T_4Co_3 (T=Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm)

PAR R. LEMAIRE, J. SCHWEIZER ET J. YAKINTHOS

Centre d'Etudes Nucléaires, B.P. 269, Grenoble, France

(Reçu le 8 mai 1968)

The crystal structure of intermetallic compounds T_4Co_3 , where T is yttrium or a rare earth metal of the second series, has been determined on a single crystal with composition $Ho_4Co_{3,07}$. The crystallographic unit cell is hexagonal; its parameters are $a=11,4$, $c=3,99$ Å. The space group is $P6_3/m$. One of the three Co sites is only partially filled at random.

Introduction

Les diagrammes d'état établis entre le cobalt et un métal de terre rare ou l'yttrium présentent, suivant les auteurs, des composés intermétalliques différents dans la zone de composition comprise entre la phase de Laves TCo_2 et la phase la plus riche en terre rare T_3Co . Novy, Vickery & Kleber (1961) signalent l'existence des composés Gd_2Co_3 et $GdCo$; Strnat, Ostertag, Adams & Olson (1965) celle de Y_2Co_3 et Y_3Co_2 ; Pelleg & Carlson (1965) en plus des deux précédents suggèrent YCo . Wood & Conard (1964) ne proposent qu'un composé de formule Dy_3Co_2 avec le dysprosium et Buschow (1966) que le composé Er_2Co avec l'erbium. Nous avons préparé des composés de formule T_4Co_3 avec les éléments terre rare de la deuxième série et l'yttrium. Nous présentons ici leur structure et précisons le domaine de composition de cette nouvelle phase.

Préparation et données expérimentales

La pureté des éléments de départ était 99,9% pour les métaux de terre rare et 99,99% pour le cobalt. La méthode de préparation utilisée était la fusion sans creuset par lévitation haute fréquence suivie d'une trempe brutale sur une lingotière de cuivre. Nous avons réussi à préparer un monocristal avec l'holmium de la façon suivante: les constituants ont été fondus par induction à 1350°C sous atmosphère d'hélium dans un creuset d'alumine; la composition du bain correspondait à 3 atomes d'holmium pour 2 atomes de cobalt.

Après refroidissement nous avons observé dans l'alliage des cavités où s'étaient formés de petits cristaux ayant la forme d'aiguilles. Le cristal choisi pour l'étude de la structure avait une forme de prisme hexagonal d'épaisseur 0,1 mm et de longueur 2 mm environ. Nous ne connaissons pas sa composition exacte. L'indexation d'un cliché de cristal tournant autour de l'axe de l'aiguille nous a montré que la maille du cristal était hexagonale avec l'axe c parallèle à l'axe de l'aiguille. Les paramètres de cette maille étaient $a=11,40 \pm 0,05$ Å et $c=3,99 \pm 0,01$ Å.

Nous avons enregistré les taches de diffraction $hk0$, $hk1$, $hk2$ et $hk3$ à l'aide d'une chambre de Weissenberg intégrante par la méthode d'équi-inclinaison. Nous avons ainsi observé 288 réflexions indépendantes. Nous

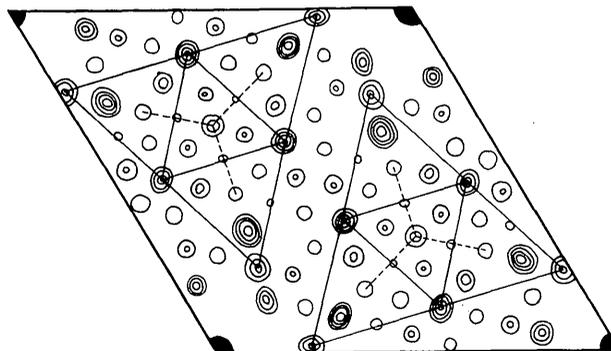


Fig. 1. Projection de Patterson parallèle à l'axe c .

avons mesuré leurs intensités avec un photomètre. La radiation $K\alpha$ du molybdène utilisée était filtrée par une feuille de zirconium. Nous avons effectué les corrections d'absorption en assimilant l'aiguille à un cylindre de diamètre 0,1 mm; le coefficient d'absorption μR calculé était 3,0.

Détermination de la structure

Les intensités de taches $hkil$ étant égales à celles des taches $\bar{i}h\bar{k}l$, le groupe d'espace doit être hexagonal et non pas trigonal. Les intensités des taches $hkil$ étant différentes de celles des taches $khil$, le groupe de Laue est donc $6/m$. Mais comme aucune règle d'extinction n'a été observée sur les taches étudiées, 9 groupes d'espace étaient possibles.

A partir des intensités normalisées de la strate $hk0$, nous avons construit une projection de Patterson sur le plan de base (Fig. 1). Comme le groupe est hexagonal, les atomes se projettent, dans ce plan, sur des pics de Patterson. Par ailleurs, en raison de la faible valeur du paramètre c (3,99 Å) deux atomes ne peuvent pas être superposés dans la maille. Nous avons pu y placer 12 atomes d'holmium. Les distances entre les projections de ces atomes imposent alors à l'axe 6 d'être un axe 6_3 . Seuls les deux groupes d'espace $P6_3/m$ et $P6_3$ restent possibles pour décrire la structure. Nous

avons choisi le groupe $P6_3$ qui est le plus général (Lemaire & Schweizer, 1967). L'axe 6_3 impose aux réflexions $00l$ la règle d'existence $l=2n$ que nous avons vérifiée en recherchant toutes les réflexions $00l$ du cristal jusqu'à $l=10$ sur un diffractomètre à monocristaux. Les atomes de cobalt ont été ensuite positionnés selon des considérations stériques en 3 sites dans les vides créés entre les atomes d'holmium.

La comparaison des différentes strates montre une similitude presque parfaite entre les intensités des réflexions $hk0$ et $hk2$, et celles des réflexions $hk1$ et $hk3$. Pratiquement tous les atomes doivent être situés dans des couches perpendiculaires à l'axe c et distantes de $c/2$. Seuls les atomes du troisième site de cobalt Co(3) c'est-à-dire ceux qui se trouvent sur l'axe 6_3 échappent à cette règle; ils sont à égale distance entre 2 couches. Cette structure en couche fait apparaître des plans miroirs; le groupe d'espace qui la décrit est alors $P6_3/m$ et non plus le groupe plus général $P6_3$ (Fig. 2).

Les valeurs des différents paramètres après affinement sont données dans le Tableau 1. Le facteur de confiance $R = \Sigma |F_o - F_c| / \Sigma |F_c|$ obtenu est de 8,8%. La comparaison des facteurs de structure observés et calculés est faite dans le Tableau 2.

Description de la structure et discussion

Cette structure peut être décrite à partir de motifs formés par la juxtaposition de 4 chaînes prismatiques d'atomes de terre rare. Les prismes sont trigonaux et parallèles à l'axe c ; ils contiennent un atome de cobalt en leur centre. Ces motifs se déduisent les uns des autres par la symétrie 6_3 . On rencontre des prismes analogues dans les structures des composés intermétalliques riches en terre rare (TNi , T_3Co , Ce_7Ni_2). Les distances entre atomes sont données dans le Tableau 3.

Les distances holmium-cobalt de 2,81 Å sont habituelles dans les composés terre rare-cobalt. Il en est de même des distances Ho(1)-Ho(1). Par contre les distances Ho(1)-Ho(2) (3,50 Å) sont plutôt analogues à celles que l'on observe dans l'holmium métallique. Les distances entre atomes de cobalt (2,35 Å) sont plus petites que celles rencontrées en général dans les composés terre rare-cobalt, mais pas aussi faibles que celles

- atome d'holmium
○ atome de cobalt

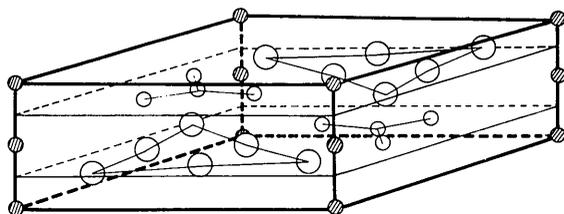


Fig. 2. Structure cristalline de Ho_4Co_3 . Les atomes de cobalt hachurés correspondent à des positions partiellement remplies.

Tableau 1. Coordonnées atomiques et facteurs de température de la structure du cristal $Ho_{12}Co_{9,2}$ décrite dans le groupe d'espace $P6_3/m$

Atomes	Positions	x	y	z	B
6 Ho(1)	6(h)	$0,7543 \pm 0,0004$	$0,9791 \pm 0,0004$	$\frac{1}{4}$	$1,13 \pm 0,07 \text{ \AA}^2$
6 Ho(2)	6(h)	$0,1360 \pm 0,0004$	$0,5150 \pm 0,0005$	$\frac{1}{4}$	$1,04 \pm 0,07$
6 Co(1)	6(h)	$0,4415 \pm 0,0012$	$0,1578 \pm 0,0012$	$\frac{1}{4}$	$1,86 \pm 0,21$
2 Co(2)	2(d)	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$1,32 \pm 0,31$
1,2 Co(3)	2(b)	0	0	0*	$2,00 \pm 0,64$

* Cette cote n'est que la cote théorique correspondant à la moyenne des cotes des atomes du site Co(3).

6(h) en $(x, y, \frac{1}{4})$; $(\bar{y}, x - y, \frac{1}{4})$; $(y - x, \bar{x}, \frac{1}{4})$; $(\bar{x}, \bar{y}, \frac{3}{4})$; $(y, y - x, \frac{3}{4})$; $(x - y, x, \frac{3}{4})$.
 2(d) en $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4})$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4})$.
 2(b) en $(0, 0, 0)$; $(0, 0, \frac{1}{2})$.

Tableau 2. *Facteurs de structure observés et calculés*

h	k	l	F_{obs}	F_{cal}	h	k	l	F_{obs}	F_{cal}	h	k	l	F_{obs}	F_{cal}	h	k	l	F_{obs}	F_{cal}	h	k	l	F_{obs}	F_{cal}
0	4	0	196	177	8	3	0	148	-149	3	6	1	211	-205	3	4	2	37	67	0	6	3	68	-60
1	3	0	no	-5	9	2	0	74	-77	4	5	1	no	23	4	3	2	85	-61	1	5	3	165	-166
2	2	0	176	-173	10	1	0	98	-90	5	4	1	73	45	5	2	2	214	217	2	4	3	184	180
3	1	0	416	425	0	12	0	no	-9	6	3	1	no	-5	6	1	2	123	139	3	3	3	61	85
0	5	0	121	95	1	11	0	no	8	7	2	1	98	-69	0	8	2	237	-219	4	2	3	99	92
1	4	0	390	392	2	10	0	no	-37	8	1	1	111	93	1	7	2	85	69	5	1	3	no	-33
2	3	0	131	-120	3	9	0	305	316	0	10	1	104	50	2	6	2	no	38	0	7	3	no	-23
3	2	0	62	-61	4	8	0	no	19	1	9	1	no	21	3	5	2	142	-120	1	6	3	71	-55
4	1	0	196	187	5	7	0	no	-28	2	8	1	108	-100	4	4	2	99	-79	2	5	3	no	-30
0	6	0	86	69	6	6	0	53	-47	3	7	1	124	-116	5	3	2	114	119	3	4	3	no	19
1	5	0	224	-222	7	5	0	63	51	4	6	1	231	228	6	2	2	57	-47	4	3	3	no	-5
2	4	0	256	-256	8	4	0	59	30	5	5	1	111	-100	7	1	2	no	-19	5	2	3	314	-325
3	3	0	no	-27	9	3	0	no	19	6	4	1	123	-118	0	9	2	no	-7	6	1	3	no	20
4	2	0	no	10	10	2	0	82	-85	7	3	1	185	-189	1	8	2	101	95	0	8	3	no	7
5	1	0	113	95	11	1	0	165	158	8	2	1	no	-6	2	7	2	no	49	1	7	3	138	-134
0	7	0	no	1	6	7	0	68	-87	9	1	1	no	1	3	6	2	no	9	2	6	3	78	-69
1	6	0	181	-184	7	6	0	180	186	0	11	1	212	193	4	5	2	242	-242	3	5	3	no	-34
2	5	0	245	228	8	5	0	122	139	1	10	1	112	98	5	4	2	no	-38	4	4	3	no	-8
3	4	0	no	-49	6	10	0	128	125	2	9	1	no	5	6	3	2	no	-1	5	3	3	61	66
4	3	0	121	105	2	13	0	124	108	3	8	1	no	-25	7	2	2	41	24	6	2	3	105	-107
5	2	0	229	-229	13	1	0	137	123	4	7	1	no	18	8	1	2	103	-91	7	1	3	no	12
6	1	0	127	-135	0	3	1	290	280	5	6	1	120	102	0	10	2	66	56	0	9	3	94	-106
0	8	0	285	279	1	2	1	256	220	6	5	1	no	-13	1	9	2	no	-21	1	8	3	183	196
1	7	0	100	-80	2	1	1	459	465	7	4	1	89	-91	2	8	2	no	44	2	7	3	57	38
2	6	0	no	-18	0	4	1	159	-138	8	3	1	155	140	3	7	2	no	-5	3	6	3	151	149
3	5	0	192	177	1	3	1	129	125	9	2	1	no	44	4	6	2	88	90	4	5	3	no	-13
4	4	0	134	123	2	2	1	221	-196	10	1	1	146	111	5	5	2	no	50	5	4	3	no	-31
5	3	0	123	-112	3	1	1	90	66	6	6	1	156	153	6	4	2	121	112	6	3	3	no	3
6	2	0	111	82	0	5	1	no	6	6	7	1	168	-165	7	3	2	163	157	7	2	3	53	48
7	1	0	68	50	1	4	1	72	-62	2	12	1	174	-156	8	2	2	153	-131	8	1	3	65	-70
0	9	0	no	29	2	3	1	187	-170	10	4	1	187	-187	9	1	2	108	-103	0	10	3	no	-36
1	8	0	103	-85	3	2	1	no	16	5	10	1	140	137	0	11	2	85	93	1	9	3	no	-14
2	7	0	no	-34	4	1	1	no	-34	6	8	1	94	-80	1	10	2	47	25	2	8	3	86	73
3	6	0	no	15	0	6	1	111	87	6	9	1	97	-68	2	9	2	66	80	3	7	3	98	87
4	5	0	303	308	1	5	1	240	225	7	8	1	110	-100	3	8	2	64	73	4	6	3	165	-173
5	4	0	78	70	2	4	1	265	-247	4	12	1	106	92	4	7	2	63	67	5	5	3	64	76
6	3	0	61	31	3	3	1	129	-119	9	7	1	125	119	5	6	2	47	-29	6	4	3	95	85
7	2	0	no	-5	4	2	1	147	-132	0	3	2	69	79	6	5	2	89	101	7	3	3	139	147
8	1	0	138	129	5	1	1	69	43	1	2	2	58	61	7	4	2	109	-118	8	2	3	no	6
0	10	0	no	-48	2	1	2	138	145	2	1	2	144	-106	8	3	2	142	145	9	1	3	no	-2
1	9	0	61	43	0	7	1	no	38	0	4	2	144	-106	9	2	2	79	81	0	11	3	139	-150
2	8	0	no	-27	1	6	1	117	77	1	3	2	30	38	10	1	2	86	92	1	10	3	67	-76
3	7	0	61	26	2	5	1	no	39	1	3	2	172	173	3	9	2	256	-263	2	9	3	no	-7
4	6	0	87	-82	3	4	1	no	-27	2	2	2	172	173	11	1	2	134	-128	3	8	3	no	22
5	5	0	no	-35	4	3	1	no	3	3	1	2	284	-303	7	6	2	151	-152	4	7	3	no	-12
6	4	0	106	-109	5	2	1	433	458	0	5	2	65	-47	0	5	2	93	-110	5	6	3	70	-77
7	3	0	162	-162	6	1	1	71	-25	1	4	2	280	-274	8	5	2	93	-110	6	5	3	no	0
8	2	0	187	174	2	3	2	142	126	2	3	2	142	126	0	3	3	185	-179	6	4	3	95	85
9	1	0	147	141	0	8	1	no	-14	3	2	2	74	82	1	2	3	144	-140	7	3	3	114	-109
0	11	0	94	-90	1	7	1	209	187	1	7	1	139	-117	4	1	2	139	-117	2	1	3	311	-303
1	10	0	no	-12	2	6	1	109	96	0	6	2	no	-29	0	6	2	no	-29	0	4	3	104	89
2	9	0	72	-75	3	5	1	69	47	1	5	2	208	210	1	3	3	75	-79	1	3	3	75	-79
3	8	0	63	-67	4	4	1	no	7	2	4	2	234	236	2	2	3	140	126	2	2	3	114	-116
4	7	0	49	-58	5	3	1	112	-91	3	3	2	no	53	3	1	3	no	-39	3	1	3	65	-69
5	6	0	74	54	6	2	1	153	149	4	2	2	no	27	0	5	3	no	2	0	5	3	118	129
6	5	0	88	-98	7	1	1	no	-20	5	1	2	72	-52	1	4	3	47	42	1	4	3	68	76
7	4	0	160	157	0	9	1	156	138	5	1	2	72	-52	2	3	3	119	110	2	12	3	110	123
					1	8	1	276	-262	0	7	2	no	27	0	7	2	no	27	3	2	3	142	147
					2	7	1	89	-51	1	6	2	172	176	3	2	3	no	-13	4	1	3	95	-108
										2	5	2	186	-161	4	1	3	no	26					

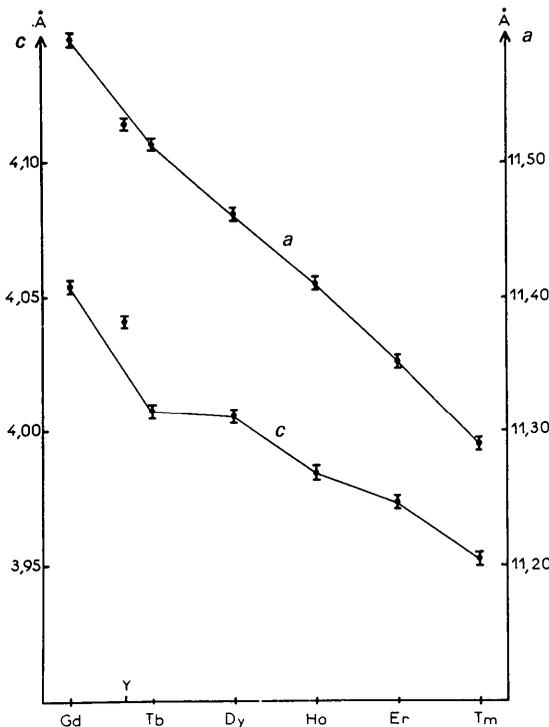
Tableau 3. Distances interatomiques dans Ho_4Co_3

Atome	Voisin	Distance
Ho(1)	Ho(1)	3,36 Å
Ho(1)	Ho(2)	3,50
Ho(1)	Ho(2)	3,69
Ho(1)	Ho(2)	3,81
Ho(1)	Co(1)	2,81
Ho(1)	Co(1)	3,10
Ho(1)	Co(3)	2,88
Ho(2)	Ho(2)	3,55
Ho(2)	Ho(2)	3,57
Ho(2)	Co(1)	2,97
Ho(2)	Co(1)	2,99
Ho(2)	Co(1)	3,07
Ho(2)	Co(2)	2,86
Co(1)	Co(2)	2,35
Co(3)	Co(3)	1,99*

* Cette distance n'est que théorique, voir la discussion.

observées (2,29 Å) dans les composés T_2Co_{17} (Bouchet, Laforest, Lemaire, Schweizer, 1966).

Le site Co(3) mérite un examen particulier. Les atomes de ce site sont entourés de 6 atomes Ho(1) à une distance de 2,88 Å. Mais les distances entre 2 positions Co(3) consécutives ne sont que de 1,99 Å, donc nettement trop petites pour que ces positions soient totalement occupées par des atomes de cobalt. Il y a donc remplissage partiel et désordonné du site Co(3) puisque

Fig. 3. Paramètres des composés T_4Co_3

aucune réflexion de surstructure n'a été observée. Les atomes de ce site ne contribuant pas aux réflexions des strates impaires, nous avons déterminé son taux de remplissage dans le cristal étudié à l'aide des intensités des réflexions $hk0$ et $hk2$. Nous avons trouvé le même résultat pour les deux strates; il y a 1,2 atomes de cobalt répartis sur les 2 positions du site. Le cristal étudié avait donc la composition $\text{Ho}_{12}\text{Co}_{9,2}$.

Deux atomes de cobalt Co(3) peuvent être consécutifs à conditions d'être légèrement déplacés de leurs positions cristallographiques et encadrés par deux lacunes afin que ces déplacements soient possibles. Les cotes 0 et $\frac{1}{2}$ ne sont plus que des cotes moyennes. Le taux de remplissage de ce site serait donc maximum dans cette structure avec 1,33 atomes de cobalt répartis sur les 2 positions. En effet nous avons constaté qu'un échantillon de formule $\text{Ho}_{12}\text{Co}_{9,5}$ présentait des impuretés de la phase HoCo_2 . Du côté des faibles concentrations en cobalt nous avons établi que la limite de stabilité de la structure se situait au voisinage de la formule $\text{Ho}_{12}\text{Co}_{8,8}$ c'est-à-dire à un taux de remplissage de 0,8 atome de cobalt. Entre ces deux limites on ne constate aucune différence des paramètres de la maille: les distances entre les atomes du site Co(3) et les atomes voisins Ho(1) n'étant pas critiques, les atomes de cobalt Co(3) ont une faible influence sur la stabilité de la structure.

Nous avons préparé des composés isotypes avec l'yttrium et avec les terres rares allant du gadolinium au thulium. Les paramètres sont donnés dans le Tableau 4. Ils suivent la contraction des lanthanides (Fig. 3). Nous ne sommes pas parvenus à préparer des composés isotypes avec les métaux des terres rares de la première série.

Nous remercions le professeur E. F. Bertaut pour ses encouragements.

Références

- BOUCHET, G., LAFOREST, J., LEMAIRE, R. & SCHWEIZER, J. (1966). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **262B**, 1227.
 BUSCHOW, K. H. J. (1966). *Z. Metallk.* **57**, 728.
 LEMAIRE, R. & SCHWEIZER, J. (1967). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **264B**, 642.
 NOVY, V. F., VICKERY, R. C. & KLEBER, E. V. (1961). *Trans. Met. Soc. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs.* **221**, 580.
 PELLEG, J. & CARLSON, O. N. (1965). *J. Less-Common Metals*, **9**, 281.
 STRNAT, K. J., OSTERTAG, W., ADAMS, N. J. & OLSON, J. C. (1965). Fifth Rare Earth Research Conference, Aimes, Iowa, U.S.A.
 WOOD, J. D. & CONARD, G. P. (1964). Proceedings of the Third Conference on Rare Earth Research, Clearwater, Florida, 1963, p.209. New York: Gordon and Breach.

Tableau 4. Paramètres des mailles des composés T_4Co_3

	Y_4Co_3	Gd_4Co_3	Tb_4Co_3	Dy_4Co_3	Ho_4Co_3	Er_4Co_3	Tm_4Co_3
a	$11,529 \pm 0,004$ Å	11,591	11,514	11,461	11,410	11,352	11,290
c	$4,041 \pm 0,002$	4,054	4,007	4,005	3,984	3,973	3,952