Acta Cryst. (1976). B32, 1348

Structure Cristalline du Stannure de Fer Fe₃Sn₂

PAR B. MALAMAN ET B. ROOUES

Laboratoire de Chimie du Solide associé au CNRS n° 158. Service de Chimie Minérale B, Case Officielle nº 140, 54037 Nancy Cédex, France

ET A. COURTOIS ET J. PROTAS

Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe de recherche associée au CNRS n° 162, Case Officielle n° 140, 54037 Nancy Cédex, France

(Reçu le 22 septembre 1975, accepté le 14 octobre 1975)

Fe₃Sn₂ belongs to the rhombohedral system, space group $R\overline{3}m$, with Z=6 in a hexagonal unit cell of dimensions: a=b=5.344 (5), c=19.845 (5) Å. Its crystal structure has been determined by a trial and error method. Least-squares refinement with isotropic temperature factors yielded the final R value of 0.059 with 300 reflexions. The structure is compared with those of the other iron stannides: FeSn, Fe₅Sn₃ and Fe₃Sn.

Introduction

L'existence du stannure Fe₃Sn₂ est connue depuis déjà longtemps mais ce composé a été décrit très sommairement (Nial, 1947; Djega-Mariadassou, 1970); stable entre 600 et 815°C, il cristalliserait dans le système monoclinique mais seuls, les paramètres cristallins et le nombre de motifs par maille ont été évalués: a =13,53, b = 5,34, c = 9,20 Å, $\beta = 103^{\circ}$; Z = 8.

L'étude de ce stannure fait suite à celle que nous avons déjà consacrée à Fe6Ge5 et Fe6Ga5 (Malaman, Philippe, Roques, Courtois & Protas, 1974), conformément à un programme de recherches sur les propriétés structurales des phases $T_{3-x}B$ ($x \le 2$), associant les métaux de la triade Fe-Co-Ni et des éléments des groupes IIIB et IVB.

Synthèse et cristallisation de Fe₃Sn₂

La synthèse directe de différents alliages Fe-Sn a permis de vérifier les résultats de Diega-Mariadassou (1970).

Fe₃Sn₂ ne présente pas d'écart sensible à la stoechiométrie et il n'existe qu'entre 600 et 815°C.

Pour le cristalliser, nous avons choisi un procédé qui nous a déjà permis de préparer de nombreux siliciures, germaniures et galliures de métaux de transition: le transport chimique par réaction avec l'iode.

Les essais ont été réalisés suivant un mode opératoire classique (Wandji, Dusausoy, Protas & Roques, 1968), dans des ampoules de quartz dont les extrémités sont portées à des températures différentes et constituent ainsi, respectivement, la zone d'évaporation et la zone de dépôt. Pour préciser les réactions de transport. nous avons traité les alliages à deux phases qui encadrent Fe₃Sn₂, en modifiant les températures et la concentration d'iode; le traitement d'un alliage biphasé facilite le contrôle du transport car les activités thermodynamiques des constituants sont fixées et tous les paramètres expérimentaux sont ainsi définis pendant toute la durée de l'expérience (Ouvrard, Wandji & Roques, 1972).

Les résultats sont réunis dans le Tableau 1. Le sens du transport des alliages Fe-Sn s'inverse en fonction

Tableau 1. Essais de transport d'allie	<i>iges</i> Fe–Sn
--	-------------------

Dimensions des ampoules: L=80 mm; \emptyset int = 8 mm; durée: 8 jours; prise d'essai: 500 mg.

Composition de	Températu T_1 (zone d'é-	ures (°C) T_2 (zone	Nombre de molécules d'iode par cm ³		
l'alliage traité	vaporation)	de dépôt)	$(\times 10^{-6})$	Produit	Résidu
$Fe_3Sn_2 + \alpha(Fe, Sn)$ (37,5 at. % Sn)	650	720	$ \leq 6,5 \\ 13 \\ 20 $	néant Fe₃Sn₂ Fe₃Sn₂	
	720	650	\geq 1,3 \geq 6,5	FeSn néant	$\int \mathbf{F} \mathbf{e}_3 \mathbf{S} \mathbf{n}_2 + \alpha$
Fe ₃ Sn ₂ +FeSn (45 at. % Sn)	650	720	≤6,5 13 20	néant FeSn FeSn	$ \left. \begin{array}{l} \\ Fe_3Sn_2 + FeSn \end{array} \right. $
	720	650	1,3 ≥6,5	FeSn néant	

de la concentration d'iode, et des cristaux de Fe_3Sn_2 ou de FeSn peuvent être obtenus suivant les conditions opératoires.

Les conditions les plus favorables pour la croissance de Fe_3Sn_2 sont les suivantes:

- concentration d'iode: 20×10^{-6} molécule cm⁻³;

- températures: 650°C dans la zone d'évaporation et 720°C dans la zone de dépôt;

- composition de l'alliage traité: $Fe_3Sn_2 + \alpha(Fe, Sn)$.



Fig. 1. Maille élémentaire de FeSn B35.



Fig. 2. Structure de Fe₃Sn₂.

Groupe spatial et paramètres

Les paramètres et le groupe d'espace de Fe_3Sn_2 ont été déterminés à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession (rayonnement $K\alpha$ du molybdène). Les valeurs des paramètres ont été ensuite affinées par une méthode de moindres carrés en utilisant les distances réticulaires mesurées sur un cliché de poudre effectué sur une chambre de Seeman-Bohlin, munie d'un double monochromateur. La densité a été mesurée par pycnométrie à l'hélium.

Le stannure Fe₃Sn₂ cristallise dans le système rhomboédrique avec les caractéristiques suivantes, en notation hexagonale: a=b=5,344 (5), c=19,845 (5) Å; V=491 Å³, Z=6; $\rho_{mes}=8,15$ g cm⁻³, $\rho_{cal}=8,21$ g cm⁻³. La condition de présence des réflexions (-h+k+l=

La condition de présence des réflexions (-h+k+l=3n) conduit aux trois groupes spatiaux possibles: R32, R3m et $R\overline{3}m$.

Le Tableau 2 donne les valeurs des distances réticulaires calculées et observées, ainsi que les intensités mesurées à l'aide d'un densitomètre optique.

Les faits suivants expliquent probablement les premières descriptions dans le système monoclinique (Nial, 1947; Djega-Mariadassou, 1970). Les cristaux de Fe₃Sn₂ se présentent sous la forme de parallélépipèdes très allongés suivant l'axe binaire du rhomboèdre, et leur étude suivant cet allongement conduit au groupe de recouvrement C2/m, avec les paramètres: $a_M = 9,241$, $b_M = 5,320$, $c_M = 7,292$ Å, $\beta = 115^{\circ}20'$. La transformation:

$$\begin{pmatrix} a_R \\ b_R \\ c_R \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 3 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a_M \\ b_M \\ c_M \end{pmatrix}$$

permet de retrouver nos résultats. Les données de Nial (1947) correspondent au groupe F2/m. La transformation:

$$\begin{pmatrix} a'_{M} \\ b'_{M} \\ c'_{M} \end{pmatrix}_{F2/m} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \overline{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} a_{M} \\ b_{M} \\ c_{M} \end{pmatrix}_{C2/m}$$

donne le passage entre les groupes monocliniques C2/m et F2/m cités.

Structure

Détermination

Les intensités diffractés ont été enregistrées sur un diffractomètre automatique Nonius CAD 3 avec le rayonnement $K\alpha$ du molybdène. La sphère de réflexion a été limitée à: $\theta_{\max} \le 40^\circ$, type de balayage $\theta, 2\theta$. Sur 424 taches enregistrées, 300 réflexions satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I \le 0,15$, ont été retenues pour déterminer et affiner la structure. Chacune d'elles a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée car la taille du cristal était telle que: $\mu r < 1$.

Tableau 2. Distances réticulaires d_{hkl} calculées et observées (indexation hexagonale)

Rayonnement Cu $K\alpha$, chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin par transmission équipé d'un double monochromateur croisé. Les intensités ont été mesurées au densitomètre optique.

h kil	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	h kil	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
00.3	6,615			20.7	1,793		
10.1	4,507			21.1	1,742		
T0.2	4.194	4.21	10	21.2	1,723		
10.4	3,384	3,39	40	ī2.9	1,700	1,700	50
00.6	3,307			20.8	1,692		
T0.5	3,013	3,015	45	10.11	1,681		
11.0	2,672	2,678	100	00.12	1,653		
11.3	2,477	2,479	55	32.4	1,649		
10.7	2,417	2,422	7	ĪT.10	1,593	1,602	15
20.1	2,298	2,303	40	30.0	1,542	1,542	25
20.2	2,253			20.10	1,506	1 505	15
00.9	2,205	2,203	60	30.3	1,502	^{1,305}	15
<u>1</u> 0.8	2,186	2,185	< 5	21.7	1,488		
20.4	2,097	2,099	80	10.13	1,449		
11.6	2,078			21.8	1,429		
20.5	1,999	2,000	70	20.11	1,422		
10.10	1,824			30.6	1,398	1,405	15

La distribution des valeurs de E(H) est normale et correspond à la distribution théorique calculée pour les groupes centrosymétriques; nous avons retenu, en première hypothèse, le groupe spatial $R\overline{3}m$.

La structure a d'abord été recherchée par une méthode d'addition symbolique automatisée (*LSAM*: Logical Symbolic Addition Method; Germain, Main & Woolfson, 1971), mais sans succès en raison de l'inaptitude du programme à fixer correctement l'origine des phases.

Vu la complexité des sections de Patterson (30 atomes par maille), nous avons du recourir à une méthode d'essai et erreur.

Dans une étude précédente (Malaman *et al.*, 1974), nous avions remarqué que les structures de plusieurs composés $T_{3-x}^{VIII}B^{III,IV}$ où $x \le 2$ (FeGe B35 et monoclinique, Fe₆Ge₅ et Fe₆Ga₅, Ni₁₃Ga₉) étaient construites à partir d'un même motif prismatique à base losange, de 5 Å environ de côté et 4 Å de haut, et qui résulte de l'accolement de deux prismes à base triangulaire, centrés par un atome de métalloïde.

Comme ce motif constitue également la maille élémentaire du monostannure de fer (Fig. 1), nous avons supposé son existence dans la structure de Fe_3Sn_2 . Le problème était alors de le placer dans la maille rhombohexagonale de cette phase mais les valeurs des paramètres suggéraient une disposition des plans de base du motif parallèle au plan (001) et se répétant dans la direction **c**.

Dans l'hypothèse du groupe centrosymétrique $R\overline{3}m$, et en donnant au motif les dimensions mesurées dans FeSn, les essais de distribution ont conduit aux coordonnées suivantes:

Fe	18(<i>h</i>)	x, \bar{x}, z_1	$x = \frac{1}{2}, z_1 = 0, 11$
Sn(1)	6(<i>c</i>)	$0, 0, z_2$	$z_2 = 0,11$
Sn(2)	6(<i>c</i>)	$0, 0, z_3$	$z_3 = \frac{1}{3}$



Fig. 3. Structure de Fe_3Sn_2 : Déformation du motif constituant la maille élémentaire de FeSn *B*35.



Fig. 4. Projection de la structure type $Ni_2In (B8_2)$ sur le plan (110).



Fig. 5. Structure de Fe₃Sn.

Un affinement de ces coordonnées avec facteur d'agitation thermique général et isotrope conduit à R =0,080, après une vingtaine d'itérations, confirmant ainsi le modèle envisagé et l'hypothèse du groupe centrosymétrique. Le calcul des sections de densité électronique 'différence' montre également l'exactitude de la structure et de la répartition des atomes de fer et d'étain.

L'affinement des coordonnées atomiques avec coefficients d'agitation thermique isotropes et individuels aboutit à R=0,059.

Les facteurs de diffusion atomique utilisés sont ceux fournis par *International Tables for X-ray Crystallography* (1962) pour les éléments Fe° et Sn°.

La cohérence entre les divers facteurs d'agitation thermique confirme que le stannure Fe_3Sn_2 a une composition stoechiométrique. Le Tableau 3 donne les valeurs des coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique et leurs écarts types.*

Tableau 3. Coordonnées, facteurs d'agitation thermique et écarts types des 3 atomes indépendants dans la maille rhomboédrique en repère hexagonal, R=0,059

	x	У	z	$B(Å^2)$
Fe(1)	18(h) 0,4949 (4)	-0,4949 (4)	0,1134 (1)	0,11 (3)
Sn(1)	6(c) 0 (0)	0 (0)	0,10387 (6)	0,15 (2)
Sn(2)	6(c) 0 (0)	0 (0)	0,33158 (8)	0,18 (2)

Description et comparaisons

La structure de Fe_3Sn_2 peut se décrire, de la même manière que celles des phases voisines Fe_5Sn_3 et Fe_3Sn , comme un empilement particulier du motif hexagonal qui constitue la maille élémentaire de FeSn; c'est ce qui nous paraît le plus remarquable.

Ce motif se répète dans la direction **c** avec un décalage de $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}$ et $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$, qui correspond à la symétrie R3m (Figs. 2 et 3); il forme ainsi des couches parallèles distantes de 2,3 Å en moyenne. Il est un peu déformé par rapport à celui de FeSn; les distances interatomiques restent voisines dans les plans de base (2,7 ± 0,1 Å); d'un plan à l'autre, les distances Fe-Fe sont inchangées mais les distances Sn(1)-Sn(1) sont nettement plus faibles dans Fe₃Sn₂ que dans FeSn (4,12 au lieu de 4,45 Å).

Tableau 4. Distances interatomiques et entourage de chaque type d'atome dans Fe₃Sn₂

	Nombre de voisins	Distances (Å)
	4Fe(1)	2,589 (3)
	2Fe(1)	2,754 (3)
Fe(1)	2Sn(1)	2,679 (2)
	Sn(1)	2,799 (2)
	Sn(2)	2,727 (2)
	Sn(2)	2,730 (2)
Sn(1)	6Fe(1)	2,679 (2)
	3Fe(1)	2,799 (2)
	3Fe(1)	2,727 (2)
Sn(2)	3Fe(1)	2,730 (2)
	3Sn(2)	3,086 (0)

Le Tableau 4 donne les entourages de chacun des trois types d'atome. Les distances interatomiques ont été limitées à la valeur d=3,5 Å. L'entourage des atomes de fer est de 11; celui des atomes d'étain: 9 pour Sn(1) et Sn(2).

 Fe_5Sn_3 a une structure de type $B8_2$ (Ni₂In), avec des lacunes de fer qui expliquent sa composition.

Le motif hexagonal apparaît également dans le type $B8_2$ quand on considère, non pas la projection habituelle suivant le plan de base (001), mais celle suivant le plan (110) (Fig. 4). Avec des distances interatomiques du même ordre que dans les autres structures, il forme des rubans hexagonaux parallèles, comme dans Fe₆Ge₅ ou Fe₆Ga₅ (Malaman *et al.*, 1974). Il doit se maintenir dans Fe₅Sn₃, malgré la présence de lacunes, puisque celles-ci sont localisées dans les sites 2(*d*) (Djega-Mariadassou, 1970).

Dans Fe₃Sn, on trouve le même motif et le même assemblage que dans FeSn (Fig. 5). La seule différence réside dans le remplissage des deux prismes de fer: chacun d'eux est centré par un atome d'étain dans FeSn, et un seul dans Fe₃Sn.

Références

- DJEGA-MARIADASSOU, C. (1970). Doctorat ès Sciences Physiques (Paris).
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). Acta Cryst. A 27, 368-375.
- International Tables for X-ray Crystallography (1962). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.
- MALAMAN, B., PHILIPPE, M. J., ROQUES, B., COURTOIS, A. & PROTAS, J. (1974). Acta Cryst. B30, 2081–2087.
- NIAL, O. (1947). Svensk. Kem. Tidsk. 59, 165-170.
- OUVRARD, J., WANDJI, R. & ROQUES, B. (1972). J. Cryst. Growth, 13/14, 406-409.
- WANDJI, R., DUSAUSOY, Y., PROTAS, J. & ROQUES, B. (1968). C. R. Acad. Sci. Paris, Sér. C, 268, 1518-1520.

^{*} La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31466: 4 pp.). On peut en obtenir des copies en s'adressant à: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, Angleterre.