

Structure Cristalline du Stannure de Fer Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>

PAR B. MALAMAN ET B. ROQUES

*Laboratoire de Chimie du Solide associé au CNRS n° 158,  
Service de Chimie Minérale B, Case Officielle n° 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)*

Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> belongs to the rhombohedral system, space group  $R\bar{3}m$ , 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, Fe<sub>3</sub>Sn<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>Sn.

## Introduction

L'existence du stannure Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 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 Fe<sub>6</sub>Ge<sub>5</sub> et Fe<sub>6</sub>Ga<sub>5</sub> (Malaman, Philippe, Roques, Courtois & Protas, 1974), conformément à un programme de recherches sur les propriétés structurales des phases T<sub>3-x</sub>B ( $x \leq 2$ ), associant les métaux de la triade Fe-Co-Ni et des éléments des groupes IIIB et IVB.

Synthèse et cristallisation de Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>

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

Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 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 Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>, 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'alliages Fe-Sn

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

Composition de l'alliage traité	Températures (°C)		Nombre de molécules d'iode par cm <sup>3</sup> ( $\times 10^{-6}$ )	Produit	Résidu
	T <sub>1</sub> (zone d'évaporation)	T <sub>2</sub> (zone de dépôt)			
Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> + $\alpha$ (Fe, Sn) (37,5 at. % Sn)	650	720	$\leq 6,5$	néant	} Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> + $\alpha$
			13	Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>	
	20	Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub>			
	$\geq 1,3$	FeSn			
Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> + FeSn (45 at. % Sn)	650	720	$\geq 6,5$	néant	} Fe <sub>3</sub> Sn <sub>2</sub> + FeSn
			13	FeSn	
	20	FeSn			
	1,3	FeSn			
	720	650	$\geq 6,5$	néant	

de la concentration d'iode, et des cristaux de Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> ou de FeSn peuvent être obtenus suivant les conditions opératoires.

Les conditions les plus favorables pour la croissance de Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> sont les suivantes:

- concentration d'iode:  $20 \times 10^{-6}$  molécule cm<sup>-3</sup>;
- températures: 650°C dans la zone d'évaporation et 720°C dans la zone de dépôt;
- composition de l'alliage traité: Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> + α(Fe, Sn).

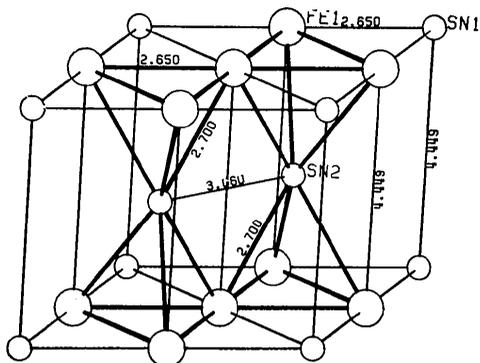


Fig. 1. Maille élémentaire de FeSn B35.

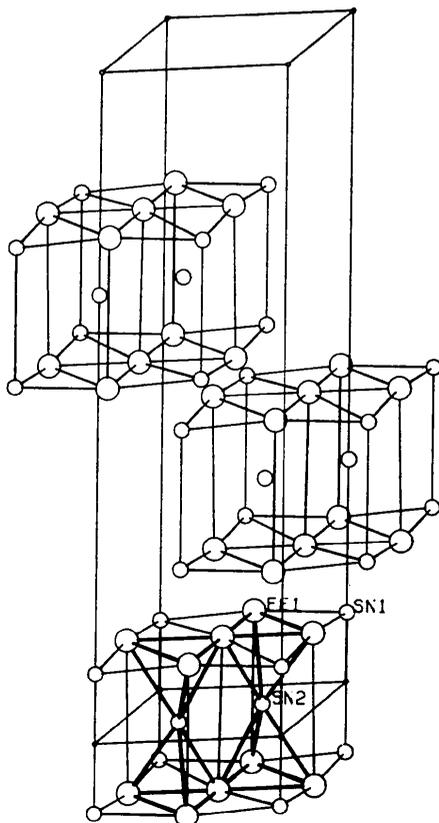


Fig. 2. Structure de Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>.

**Groupe spatial et paramètres**

Les paramètres et le groupe d'espace de Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> ont été déterminés à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession (rayonnement Kα 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 Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> cristallise dans le système rhomboédrique avec les caractéristiques suivantes, en notation hexagonale:  $a=b=5,344$  (5),  $c=19,845$  (5) Å;  $V=491$  Å<sup>3</sup>,  $Z=6$ ;  $\rho_{mes}=8,15$  g cm<sup>-3</sup>,  $\rho_{cal}=8,21$  g cm<sup>-3</sup>.

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

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 Fe<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> 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:

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

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

$$\begin{pmatrix} a'_M \\ b'_M \\ c'_M \end{pmatrix}_{F2/m} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_M \\ b_M \\ c_M \end{pmatrix}_{C2/m}$$

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 Kα du molybdène. La sphère de réflexion a été limitée à:  $\theta_{max} \leq 40^\circ$ , type de balayage  $\theta, 2\theta$ . Sur 424 taches enregistrées, 300 réflexions satisfaisant au critère statistique  $\sigma(I)/I \leq 0,15$ , 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:  $\mu r < 1$ .



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  $\text{Fe}^\circ$  et  $\text{Sn}^\circ$ .

La cohérence entre les divers facteurs d'agitation thermique confirme que le stannure  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  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,  $R=0,059$

	$x$	$y$	$z$	$B(\text{Å}^2)$
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  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  peut se décrire, de la même manière que celles des phases voisines  $\text{Fe}_2\text{Sn}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ , comme un empilement particulier du motif hexagonal qui constitue la maille élémentaire de  $\text{FeSn}$ ; c'est ce qui nous paraît le plus remarquable.

Ce motif se répète dans la direction  $c$  avec un décalage de  $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}$  et  $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$ , qui correspond à la symétrie  $R\bar{3}m$  (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  $\text{FeSn}$ ; les distances interatomiques restent voisines dans les plans de base ( $2,7 \pm 0,1$  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  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$  que dans  $\text{FeSn}$  (4,12 au lieu de 4,45 Å).

\* 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.

Tableau 4. Distances interatomiques et entourage de chaque type d'atome dans  $\text{Fe}_3\text{Sn}_2$

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

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).

$\text{Fe}_5\text{Sn}_3$  a une structure de type  $B8_2$  ( $\text{Ni}_2\text{In}$ ), 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  $\text{Fe}_6\text{Ge}_5$  ou  $\text{Fe}_6\text{Ga}_5$  (Malaman *et al.*, 1974). Il doit se maintenir dans  $\text{Fe}_5\text{Sn}_3$ , malgré la présence de lacunes, puisque celles-ci sont localisées dans les sites  $2(d)$  (Djega-Mariadassou, 1970).

Dans  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ , on trouve le même motif et le même assemblage que dans  $\text{FeSn}$  (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  $\text{FeSn}$ , et un seul dans  $\text{Fe}_3\text{Sn}$ .

#### Références

- DJEGA-MARIADASSOU, C. (1970). Doctorat ès Sciences Physiques (Paris).  
 GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* A27, 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.  
 OUVREARD, 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.