

Structures Cristallines de Deux Nouveaux Germaniures Ternaires: (Fe, Mn)₇Ge₆ et (Co, Mn)₇Ge₆

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)

Two new ternary germanides are reported which belong to the hexagonal system, space group $P6/mmm$, with $Z = 1$: $Fe_{7-x}Mn_xGe_6$, with $4.5 \geq x \geq 1$ and $a = 5.130 - 5.046$, $c = 8.090 - 8.022$ Å; and $Co_{7-y}Mn_yGe_6$, with $3.5 \geq y \geq 2$ and $a = 5.115 - 5.058$, $c = 7.952 - 7.780$ Å. The crystal structure of $Fe_3Mn_4Ge_6$ has been determined by a trial and error method. Least-squares refinement with isotropic temperature factors yielded the final R value of 0.063 with 165 reflexions. This structure and the $B35$ type are closely related.

Introduction

L'étude des alliages ternaires Mn-Fe-Ge et Mn-Co-Ge montre l'existence de deux phases isotopes, de formules respectives $Fe_{7-x}Mn_xGe_6$ et $Co_{7-y}Mn_yGe_6$, et dont les teneurs relatives en métaux varient dans de larges limites.

L'obtention d'un monocristal du germaniure de manganèse-fer a permis une étude cristallographique complète de ce nouveau type de composé semimétallique.

Synthèse et cristallisation

La synthèse d'alliages Mn-T-Ge, T=Fe, Co, dans des ampoules de quartz préalablement dégazées jusqu'à 10^{-6} torr et chauffées à 650°C, fait apparaître deux phases inédites dont les domaines d'homogénéité ont été précisés par l'analyse radiocristallographique de poudres et des mesures de susceptibilité magnétique.

Ces germaniures ternaires ont une teneur sensiblement constante en germanium, proche de 46 at. %, et les variations de leur composition en métal conduisent à leur attribuer les formules suivantes:

- $Fe_{7-x}Mn_xGe_6$, avec $4,5 \geq x \geq 1$,
- $Co_{7-y}Mn_yGe_6$, avec $3,5 \geq y \geq 2$.

Ils existent jusqu'à 800°C environ. Des mesures effectuées au-dessus de la température d'ébullition de l'azote montrent que les composés du fer sont antiferromagnétiques alors que ceux du cobalt sont paramagnétiques.

Un recuit à 650°C, en présence d'iode, a permis de cristalliser l'alliage $Fe_3Mn_4Ge_6$.

Étude du germaniure de manganèse-fer

Le monocristal étudié est une plaquette hexagonale de quelques dixièmes de millimètre d'épaisseur.

Groupe spatial et paramètres

Les paramètres et le groupe d'espace de $Fe_3Mn_4Ge_6$ ont été déterminés à l'aide d'une chambre de Weissenberg et d'une chambre de précession. 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 Seeman-Bohlin, munie d'un double monochromateur. La masse volumique a été évaluée par pycnométrie liquide.

Ce germaniure cristallise dans le système hexagonal avec les caractéristiques suivantes: $a = b = 5,120$ (5), $c = 8,083$ (5) Å; $V = 183,5$ Å³; $\rho_{mes} = 7,41$, $\rho_{calc} = 7,44$ g cm⁻³, $Z = 1$.

D'après l'étude des strates du réseau réciproque, cinq groupes d'espace sont possibles: $P622$, $P6mm$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}m2$ et $P6/mmm$.

Le Tableau 1 donne les valeurs des distances réticulaires calculées et observées et les intensités mesurées au densitomètre optique.

La comparaison des clichés de poudres de différentes compositions montre que les intensités restent voisines et que les paramètres a et c augmentent régulièrement en fonction de la teneur en manganèse (Tableau 2).

Détermination de la structure

Les intensités diffractées 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 $\theta \leq 40^\circ$; le balayage est du type θ , 2θ . Les

Tableau 1. $Fe_3Mn_4Ge_6$: Distances réticulaires calculées et observées

Rayonnement Cu $K\alpha$. Chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Böhlín. Les intensités observées ont été mesurées au densitomètre optique.

hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}	hkl	d_{calc}	d_{obs}	I_{obs}
00.1	8,083			10.4	1,838	1,837	50
10.0	4,434	4,44	< 5	20.3	1,712		
00.2	4,041			21.0	1,675		
10.1	3,887			21.1	1,641		
10.2	2,986	2,989	15	00.5	1,616		
00.3	2,694	2,699	15	11.4	1,586	1,583	< 5
11.0	2,560	2,559	85	21.2	1,548		
11.1	2,440			10.5	1,518		
10.3	2,302	2,304	45	20.4	1,493		
20.0	2,217	2,217	50	30.0	1,478	1,474	15
11.2	2,162	2,161	100	30.1	1,453		
20.1	2,138			21.3	1,423	1,418	25
00.4	2,020	2,020	40	30.2	1,388	1,385	30
20.2	1,943	1,941	100	11.5	1,366		
11.3	1,855	1,853	25	00.6	1,347		

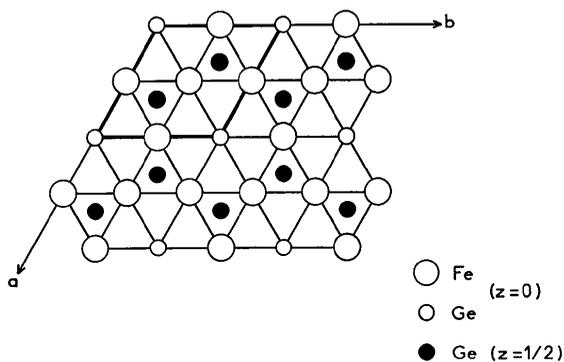


Fig. 1. Projection de la structure de FeGe B35 sur le plan (001).

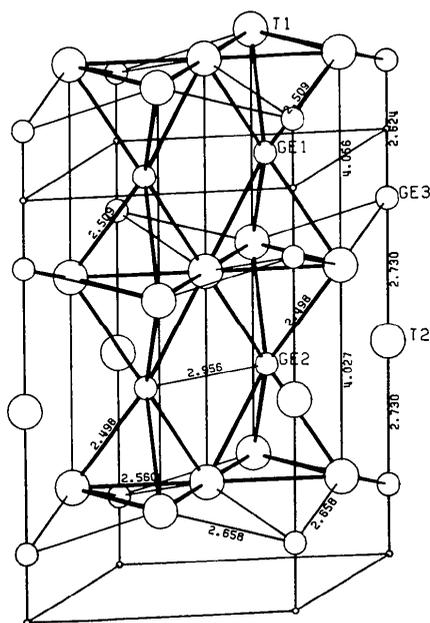


Fig. 2. Structure de $Fe_3Mn_4Ge_6$.

Tableau 2. $Fe_{7-x}Mn_xGe_6$: Variations des paramètres en fonction de la composition

	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	ρ_{mes} (g cm ⁻³)	ρ_{calc} (g cm ⁻³)
Fe_6MnGe_6	5,046 (5)	8,022 (5)	177	7,70	7,74
$Fe_5Mn_2Ge_6$	5,073 (5)	8,062 (5)	180	7,56	7,60
$Fe_4Mn_3Ge_6$	5,106 (5)	8,074 (5)	182,3	7,48	7,50
$Fe_3Mn_4Ge_6$	5,120 (5)	8,083 (5)	183,5	7,41	7,44
$Fe_{2,5}Mn_{4,5}Ge_6$	5,130 (5)	8,090 (5)	184,5	7,39	7,40

intensités de 165 réflexions indépendantes, satisfaisant au critère statistique $\sigma(I)/I < 0,15$, ont été retenues pour déterminer et affiner la structure. Chaque réflexion a été corrigée des phénomènes de Lorentz et de polarisation; l'absorption a été négligée, la taille du cristal ayant été choisie de manière que: $\mu r < 1$.

En première hypothèse, nous avons retenu le groupe spatial $P6/mmm$.

Le groupe d'espace et les paramètres de $Fe_3Mn_4Ge_6$ suggèrent une relation étroite avec la variété de type B35 du monogermaniure de fer puisque celle-ci a les caractéristiques suivantes (Ohoyama, Kanematsu & Yasukochi, 1963): G.R. $P6/mmm$; $a = 5,003$ (5) $\approx 5,120$ (5), $c = 4,055$ (5) $\approx \frac{1}{2} \times 8,083$ (5) Å.

Cette comparaison nous a incités à rechercher la structure par une méthode d'essai et erreur.

La structure de FeGe B35 peut se décrire comme un empilement de deux sortes de couches, parallèles au plan (001) et distantes de 2 Å. Les premières, au niveau $y=0$, sont très denses et formées de chaînes de fer et de chaînes -Fe-Ge(1)-Fe- alternées. Les secondes, au niveau $y = \frac{1}{2}$, sont formées d'un réseau hexagonal beaucoup plus lâche d'atomes Ge(2), de 5 Å de côté. Chacun de ces hexagones délimite, avec deux atomes Ge(1) des couches adjacentes, un polyèdre régulier dont la hauteur est de 4 Å (Fig. 1).

Le remplissage de l'ensemble de ces sites par des atomes métalliques nécessiterait probablement un accroissement de la distance interplanaire; la valeur du paramètre c augmenterait, sans être doublée, et la phase correspondante serait plus riche en métal que celle étudiée.

La deuxième hypothèse, cohérente avec les données dont nous disposons, était le remplissage d'un site sur deux suivant c , avec un tassement du site resté libre.

Nous l'avons testée et les essais de distribution ont conduit aux coordonnées suivantes:

T(1)	6(i)	$\frac{1}{2}, 0, z_1$	$z_1 = \frac{1}{4}$
T(2)	1(b)	0, 0, 0	
Ge(1)	2(c)	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$	
Ge(2)	2(d)	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}$	
Ge(3)	2(c)	0, 0, z_2	$z_2 = 0,18$
T = Fe ou Mn.			

Un affinement de ces coordonnées avec facteur d'agitation thermique général et isotrope conduit à $R = 0,078$, après une vingtaine d'itérations, confirmant le modèle envisagé et l'hypothèse du groupe centrosymétrique. Le calcul des sections de densité électro-

nique 'différence' montre également l'exactitude de la structure et de la répartition des atomes.

L'affinement des coordonnées atomiques avec coefficients d'agitation thermique isotropes et individuels aboutit à $R=0,063$.

Les facteurs de diffusion atomique ont été tirés de *International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Ne pouvant pas préjuger de la répartition du fer et du manganèse dans les deux sites de métal, nous avons utilisé des facteurs de diffusion atomique moyens $\overline{\text{Fe}^\circ + \text{Mn}^\circ}$.

Le Tableau 3 donne les valeurs des coordonnées atomiques, les facteurs d'agitation thermique et leurs écarts types.*

Tableau 3. Structure de Fe₃Mn₄Ge₆

Coordonnées des cinq atomes indépendants, facteurs d'agitation thermique et écarts types.

		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å ²)
T(1)	6(<i>i</i>)	½ (0)	0 (0)	0,2509 (3)	0,0 (5)
T(2)	1(<i>b</i>)	0 (0)	0 (0)	½ (0)	0,66 (12)
Ge(1)	2(<i>c</i>)	½ (0)	¾ (0)	0 (0)	0,09 (4)
Ge(2)	2(<i>d</i>)	½ (0)	¾ (0)	½ (0)	0,12 (4)
Ge(3)	2(<i>e</i>)	0 (0)	0 (0)	0,1623 (6)	0,07 (3)

Description

La structure des germaniures ternaires Fe_{7-x}Mn_xGe₆ dérive donc du type B35 par l'introduction d'un atome métallique supplémentaire dans une maille sur deux suivant *c* (Figs. 1 et 2).

* La liste des facteurs de structure a été déposée au dépôt d'archives de la British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31465: 3 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. Structure de Fe₃Mn₄Ge₆

Distances interatomiques et entourage de chaque type d'atome.

	Nombre de voisins	Distances (Å)
T(1)	2Ge(2)	2,497 (0)
	2Ge(1)	2,509 (0)
	4T(1)	2,559 (1)
	2Ge(3)	2,658 (2)
	2T(2)	3,256 (0)
T(2)	2Ge(3)	2,729 (2)
	6Ge(2)	2,956 (0)
	12T(1)	3,256 (0)
Ge(1)	6T(1)	2,509 (0)
	3Ge(1)	2,956 (0)
	6Ge(3)	3,234 (2)
Ge(2)	6T(1)	2,497 (0)
	3Ge(2)	2,956 (0)
	3T(2)	2,956 (0)
Ge(3)	1Ge(3)	2,623 (2)
	6T(1)	2,658 (2)
	1T(2)	2,729 (2)
	6Ge(1)	3,234 (2)

On y retrouve le même type de motif hexagonal, avec des déformations importantes mais qui n'affectent pas les prismes de métal centrés en germanium.

Tableau 5. Mn_{3,5}Co_{3,5}Ge₆: Distances réticulaires calculées et observées

Rayonnement Cu Kα. Chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin. Les intensités observées ont été mesurées au densitomètre optique.

<i>hkil</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>hkil</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}
00.1	7,952			10.4	1,813	1,811	45
10.0	4,429	4,44	5	20.3	1,699	1,697	15
00.2	3,976	3,98	< 5	21.0	1,674		
10.1	3,869	3,87	< 5	21.1	1,638		
10.2	2,958	2,959	< 5	00.5	1,590		
00.3	2,650	2,651	< 5	11.4	1,569	1,567	< 5
11.0	2,557	2,553	75	21.2	1,543		
11.1	2,434			10.5	1,496		
10.3	2,274	2,270	35	20.4	1,479	1,475	25
20.0	2,214	2,212	60	30.0	1,476		
11.2	2,150	2,148	95	30.1	1,451		
20.1	2,133			21.3	1,415	1,412	20
00.4	1,988	1,985	40	30.2	1,384	1,383	25
20.2	1,934	1,931	100	11.5	1,350		
11.3	1,840	1,835	25	00.6	1,325		

Tableau 6. Mn₂Co₅Ge₆: Distances réticulaires calculées et observées

Rayonnement Cu Kα. Chambre de 180 mm de circonférence. Montage Seeman-Bohlin. Les intensités ont été mesurées au densitomètre optique.

<i>hkil</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}	<i>hkil</i>	<i>d</i> _{calc}	<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> _{obs}
00.1	7,783			10.4	1,778	1,778	50
10.0	4,380	4,39	12	20.3	1,673	1,674	20
00.2	3,891	3,89	< 5	21.0	1,655		
10.1	3,817	3,82	< 5	21.1	1,619		
10.2	2,909	2,905	10	00.5	1,556	1,565	< 5
00.3	2,594	2,593	10	11.4	1,542	1,540	10
11.0	2,529	2,524	80	21.2	1,523	1,520	< 5
11.1	2,405			10.5	1,466		
10.3	2,232	2,229	45	30.0	1,460	1,458	30
20.0	2,190	2,185	65	20.4	1,456		
11.2	2,120	2,119	100	30.1	1,435		
20.1	2,108			21.3	1,395	1,393	25
00.4	1,945	1,946	45	30.2	1,367	1,365	35
20.2	1,908	1,906	100	11.5	1,325		
11.3	1,810	1,810	25				

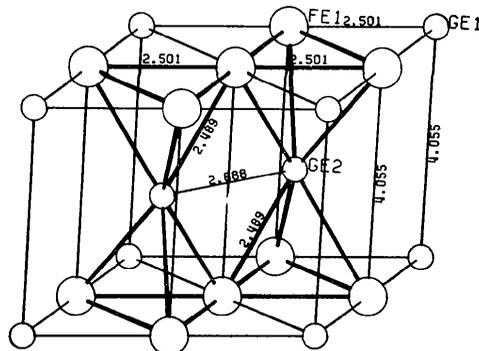


Fig. 3. Maille élémentaire de FeGe B35.

Tableau 7. $\text{Co}_{7-y}\text{Mn}_y\text{Ge}_6$: Variations des paramètres en fonction de la composition

	$a=b$ (Å)	c (Å)	Volume (Å ³)	ρ_{mes} (g cm ⁻³)	ρ_{calc} (g cm ⁻³)
$\text{Co}_5\text{Mn}_2\text{Ge}_6$	5,058 (5)	7,780 (5)	172,5	8,02	8,08
$\text{Co}_{4,5}\text{Mn}_{2,5}\text{Ge}_6$	5,081 (5)	7,847 (5)	175,5	7,88	7,93
$\text{Co}_4\text{Mn}_3\text{Ge}_6$	5,081 (5)	7,867 (5)	176	7,85	7,89
$\text{Co}_{3,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Ge}_6$	5,115 (5)	7,952 (5)	180	7,67	7,69

Les distances interatomiques ne changent pratiquement pas dans les plans de base ($2,6 \pm 0,1$ Å); d'un plan à l'autre, les distances Fe-Fe restent les mêmes et il y a seulement un écartement et un rapprochement alternés des atomes de Ge(3), qui correspondent à la distribution des atomes supplémentaires T(2).

Cette analogie structurale permet d'ailleurs de supposer que le manganèse se place préférentiellement en 1(b). En effet, l'accrolement de deux motifs de type B35 suivant c correspond à la formule Fe_6Ge_6 et l'introduction d'un atome de manganèse en 1(b) conduit à la composition du germaniure ternaire le plus riche en fer: Fe_6MnGe_6 . Des mesures d'effet Mössbauer sont en cours et devraient permettre de vérifier cette hypothèse.

Le Tableau 4 donne les entourages de chaque type d'atome. Les distances interatomiques ont été limitées à la valeur $d=3,5$ Å.

Etude du germaniure de manganèse-cobalt

La comparaison des clichés de poudre montre l'isotypie de $\text{Co}_{7-y}\text{Mn}_y\text{Ge}_6$ et $\text{Fe}_{7-x}\text{Mn}_x\text{Ge}_6$.

Les Tableaux 5 et 6 donnent, pour chacune des compositions limites, les valeurs des distances réticulaires calculées et observées et les intensités mesurées au densitomètre optique. Comme dans les composés du fer, on constate un accroissement régulier des paramètres a et c en fonction de la concentration du manganèse (Tableau 7).

Analogies structurales

La structure de ces germaniures ternaires mérite d'être comparée à celles de trois autres composés du fer que nous avons étudiés précédemment: les phases isotypes Fe_6Ge_5 et Fe_6Ga_5 (Malaman, Philippe, Roques, Courtois & Protas, 1974) et Fe_3Sn_2 (Malaman, Roques, Courtois & Protas, 1976). Ce sont, en effet, trois exemples d'adaptation à un changement de composition à partir d'un même motif, celui du type B35 (Fig. 3).

Dans Fe_3Sn_2 , ce motif n'est pratiquement pas modifié et c'est seulement son mode d'assemblage qui explique l'enrichissement en fer.

Dans les phases Fe_6B_5 , il apparaît un atome métallique supplémentaire, comme dans les ternaires, mais de plus, le motif hexagonal ne forme que des bandes parallèles, séparées par des couches de passage.

Dans les ternaires, l'arrangement régulier de type B35 est conservé et le changement de composition résulte du remplissage de la moitié des sites interstitiels (Fig. 2).

Références

- 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.
- MALAMAN, B., ROQUES, B., COURTOIS, A. & PROTAS, J. (1976). *Acta Cryst.* B32, 1348-1351.
- OHYAMA, T., KANEMATSU, K. & YASUKŌCHI, K. (1963). *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 589.