

Etude des problèmes d'ordre et de stabilité dans les phases $\text{Ln}_2\text{M}_{12}\text{X}_7$ (terre rare - métal de transition - non métal)

This article has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text article.

1996 J. Phys.: Condens. Matter 8 4351

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/8/24/004>)

View [the table of contents for this issue](#), or go to the [journal homepage](#) for more

Download details:

IP Address: 171.66.16.151

The article was downloaded on 12/05/2010 at 22:54

Please note that [terms and conditions apply](#).

Etude des problèmes d'ordre et de stabilité dans les phases $\text{Ln}_2\text{M}_{12}\text{X}_7$ (terre rare–métal de transition–non métal)

A study concerning problems of order and stability in the $\text{Ln}_2\text{M}_{12}\text{X}_7$ phases (rare earth–transition metal–non-metal)

E Dhahri

Laboratoire de Physique des Matériaux, Faculté des Sciences de Sfax, 3038 Tunisie

Reçu le 1 février 1996

Résumé. La méthode généralement utilisée pour la recherche de nouvelles phases à propriétés particulières est l'analyse systématique des composés mis en évidence dans les différents diagrammes ternaires (synthèse, caractérisation et détermination des propriétés physiques). Dans le cas des phosphures et arséniures ternaires, l'extrême complexité des diagrammes et le très grand nombre de phases rendent cette procédure extrêmement longue et difficile. Il est donc important de savoir si, au moins dans un domaine de composition, l'analyse cristalochimique pourrait permettre une approche moins empirique de la recherche de nouveaux composés. Dans le but de tester la validité de cette approche, nous avons préparé une dizaine de composés qui cristallisent tous dans le système hexagonal. Nous avons pu aussi faire coexister dans la même structure de $\text{Ln}_2\text{M}_{12}\text{X}_7$ la terre rare et le chrome (ou le tungstène) sous la forme d'un effet d'écran entre les deux éléments ($\text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightarrow \text{Ln}_2\text{Fe}_9\text{Cr}_3\text{P}_7$).

Abstract. The method generally used for research into new phases with particular properties is systematic analysis of the components evident in the different ternary diagrams (synthesis, characterization and determination of the physical properties). In the case of the ternary phosphides and arsenides, the extreme complexity of the diagrams and the very large number of phases render this procedure extremely long and difficult. It is thus important to know whether, at least in the domain of composition, crystallochemical analysis could permit a less empirical approach to research into new compounds. With the purpose of testing the validity of this approach, we have prepared ten compounds, all of which crystallize in the hexagonal system. We have been able also to make coexist in the same $\text{Ln}_2\text{M}_{12}\text{X}_7$ structure the rare earth and chromium (or tungsten) in the form of a screening effect between the two elements ($\text{Cr}_{12}\text{P}_7 \rightarrow \text{Ln}_2\text{Fe}_9\text{Cr}_3\text{P}_7$).

1. Introduction

La description des structures des phosphures et arséniures ternaires de métaux de transition de type $\text{MM}'\text{X}$ sous la forme d'un assemblage de sous-motifs rhomboédriques formés d'atomes de phosphore prenant en insertion les atomes métalliques a été largement utilisée depuis plusieurs années. Cette description [1] offre un grand avantage sur les autres [2], sur le plan de la cristalochimie, car elle permet d'expliquer très simplement la mise en ordre des atomes métalliques dans deux sites différents: l'un formé par un tétraèdre, l'autre par une pyramide à base carrée d'atomes de phosphore.

L'analyse cristalochimique de la structure de M_{12}X_7 est basée sur celle plus générale des phases de type M_2X [3]. Celle-ci prend en compte l'entourage métalloïdique du métal

et rappelle la description classique des oxydes, où l'on caractérise les cations par leurs polyèdres d'anions [4–6]. Dans les trois formes cristallines principales

- (i) symétrie quadratique de type Fe_2As ($P4/nmm$),
- (ii) symétrie hexagonale de type Fe_2P ($P62m$) et
- (iii) symétrie orthorhombique de type Co_2P ($Pnma$)

les atomes de phosphore ou d'arsenic forment des canaux triangulaires constitués par un empilement alterné de tétraèdres et de pyramides à base carrée dans la direction $[00.1]$ en structure hexagonale et dans la direction $[010]$ en structure quadratique et orthorhombique (figure 1). Le but de ce travail est de montrer que l'analyse cristallographique étendue aux phases $\text{Ln}_2\text{M}_{12}\text{X}_7$ permet une approche déductive des mécanismes de formation de ces phases et de ce fait constitue un moyen puissant de recherche de nouveaux composés.

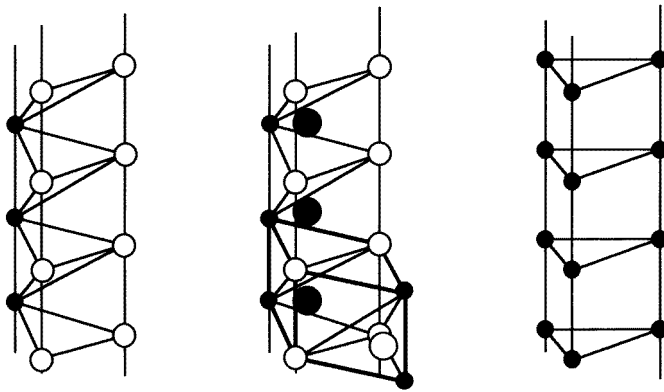


Figure 1. Différents canaux triangulaires métalloïdiques en symétrie hexagonale dans les phosphures et arséniures ternaires.

Figure 1. Various triangular metalloid channels in hexagonal symmetry in the ternary phosphides and arsenides.

2. Techniques expérimentales

Les phosphures et les arséniures sont préparés à partir des éléments de haute pureté. Les métaux 3d (Fe et Co) sont obtenus par réduction de l'oxyde sous hydrogène. La première étape de la synthèse est la préparation de l'alliage Ln–M dans les proportions stœchiométriques par fusion HF en lévitation en creuset froid sous atmosphère d'argon pur. L'alliage est ensuite broyé, mélangé au phosphore ou à l'arsenic dans les proportions stœchiométriques et porté, en ampoule de quartz, scellée sous vide, à des températures variant de 700 à 900 °C pendant quelques jours. Les produits sont rarement homogènes lors d'un premier chauffage, il est donc nécessaire d'effectuer un certain nombre de recuits avec broyages et pastillages intermédiaires pour parfaire leur pureté. L'avancement et la fin de la réaction sont contrôlés par diffraction des rayons x.

3. L'analyse cristallographique et de stabilité

3.1. L'analyse cristallographique

En première approximation, on peut analyser les projections de ces structures dans un plan perpendiculaire à l'axe des canaux de phosphore sous forme d'un réseau de triangles équilatéraux. Les atomes métalliques sont généralement ordonnés et occupent dans un canal soit les sites pyramidaux uniquement, soit les sites tétraédriques uniquement, un site sur deux étant inoccupé pour des raisons d'encombrement stérique. En conséquence, les trois structures mentionnées ci-dessus peuvent être décrites à partir de trois combinaisons différentes d'un sous-motif de forme rhomboédrique contenant le groupement formulaire $MM'X$.

En particulier la structure de Fe_2P peut être considérée comme un empilement compact de motifs hexagonaux formés par trois sous-motifs rhomboédriques. Pour la suite nous appellerons A ce motif élémentaire hexagonal (figure 2).

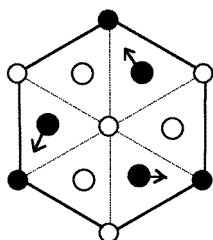


Figure 2. La représentation en projection suivant l'axe c hexagonal du motif A (les flèches symbolisent les directions des axes des sites pyramidaux).

Figure 2. The representation in projection along the hexagonal c axis of the motif A (the arrows indicate the directions of the axes of the pyramidal sites).

La structure $M_{12}X_7$ peut être décrite comme un empilement de ces mêmes motifs hexagonaux A séparés par des atomes métalliques en sites pyramidaux formant des chaînes parallèles à l'axe c . La disposition relative de ces motifs fait apparaître des sites prismatiques triangulaires normalement vides dans $M_{12}X_7$ (figure 3).

L'analyse cristallographique utilisée est basée sur l'environnement métalloïdique du métal. Les atomes de phosphore ou d'arsenic forment des canaux triangulaires le long de l'axe c . Ces canaux sont constitués soit par un empilement de tétraèdres et de pyramides soit par un empilement de prismes triangulaires (figure 3) en fonction de la position relative des atomes de phosphore ou d'arsenic dans les chaînes. Cette disposition des atomes métalloïdiques peut être modélisée en projection selon l'axe c sous la forme d'un réseau 2D de triangles équilatéraux dont les sommets sont à la cote 0, 1 ou $\frac{1}{2}$. La nature du site dans lequel est inséré l'atome métallique dépend de sa position (0 ou $\frac{1}{2}$) et de celles des atomes de phosphore ou d'arsenic premiers voisins (figure 4): prismatique ($6\times$), pyramidal ($5\times$), tétraédrique ($4\times$) ou triangulaire ($3\times$). Si en projection, tous les triangles sont remplis, le composé présente un rapport métal:métalloïde égal à deux. Schématiquement, plus l'atome métallique est volumineux et électropositif, plus il s'entoure d'un nombre important d'atomes métalloïdiques.

Compte tenu du modèle cristallographique, nous disposons en symétrie hexagonale de nombreuses structures types formées de sites prismatiques, triangulaires, pyramidaux et tétraédriques dont le remplissage obéit aux règles définies précédemment [7–10]. Une fois

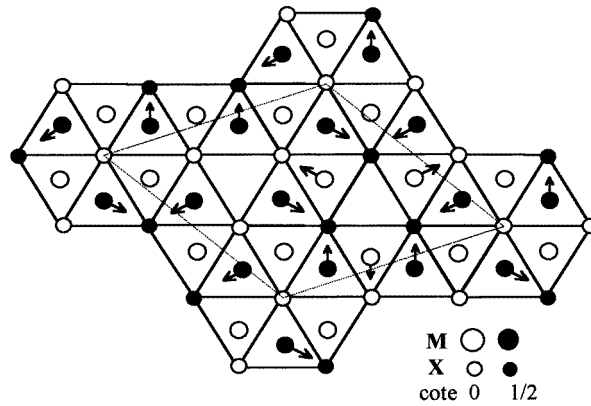


Figure 3. Le représentation cristallochimique de la structure de $M_{12}X_7$ suivant l'axe c .
Figure 3. The crystallochemical representation of the $M_{12}X_7$ structure along the c axis.

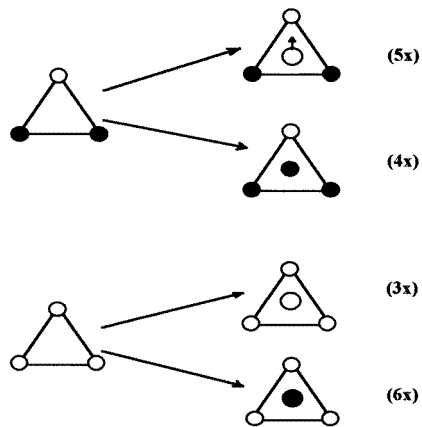


Figure 4. Le représentation en projection suivant l'axe c hexagonal des différents sites.
Figure 4. The representation in projection along the hexagonal c axis of the different sites.

fixés les réseaux métalloïdiques, les possibilités d'insertion dans les différents sites de terres rares, de métaux de transition 3d, 4d et 5d permettent de prévoir l'existence de la structure d'un grand nombre de nouveaux composés dont la stabilité peut être interprétée à partir du modèle cristallochimique.

3.2. La stabilité des phases $M_{12}X_7$

Au début de cette étude, seulement deux phases de structure ' $Cr_{12}P_7$ ' avaient été mises en évidence: $V_{12}P_7$ [11] et $Cr_{12}P_7$ [12]. Dans les deux cas, on observe un désordre des atomes métalliques couplé à celui de l'atome de phosphore au sommet de la maille. Ce désordre ne modifie pas la répartition entre sites pyramidaux et tétraédriques (neuf pyramides et trois tétraèdres). On peut considérer que cette structure est stabilisée par des éléments métalliques occupant préférentiellement des sites pyramidaux (vanadium ou chrome par exemple). Ce qui explique que les phases $Ni_{12}P_7$, $Fe_{12}P_7$ et $Co_{12}P_7$ n'existent pas. Il est significatif de ce

point de vue que la solution solide $Cr_{12-x}Fe_xP_7$ ne conduise à des phases ordonnées stables que pour $x \approx 3$ (le fer occupant les sites tétraédriques) [13].

Compte tenu des structures de $Rh_{12}As_7$ [14] et $Rh_{20}Si_{13}$ [15], on peut considérer que le rhodium occupe préférentiellement le site pyramidal. Dans ce cas, la limite inférieure du domaine de composition peut être interprétée comme étant de formule $\square_3Rh_9As_7$, les lacunes correspondant aux sites tétraédriques.

Pour vérifier cette hypothèse nous avons entrepris la synthèse du composé $Ni_3Rh_9As_7$, où l'on pouvait s'attendre à une stabilisation par insertion du nickel en site tétraédrique. Cette phase a été préparée par diffusion des éléments dans le rapport stœchiométrique suivi d'une fusion en creuset froid.

L'analyse par diffraction des rayons x révèle bien la présence d'une phase hexagonale isotype de $Cr_{12}P_7$. Le dépouillement du diagramme de poudre de $Ni_3Rh_9As_7$ est donné dans le tableau 1, où D_m et D_c sont les distances mesurées et calculées respectivement.

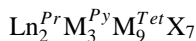
Tableau 1. Diffraction des rayons x de $Ni_3Rh_9As_7$: $a = 9,2077 \text{ \AA}$, $c = 3,5599 \text{ \AA}$ et $V = 261,379 \text{ \AA}^3$.

Table 1. X-ray diffraction of $Ni_3Rh_9As_7$: $a = 9.2077 \text{ \AA}$, $c = 3.5599 \text{ \AA}$ and $V = 261.379 \text{ \AA}^3$.

hkl	D_m (Å)	D_c (Å)
101	3,250	3,251
210	3,014	3,014
111	2,816	2,816
300	2,658	2,658
201	2,658	2,656
220	2,302	2,302
211	2,300	2,300
310	2,212	2,212
301	2,130	2,130
221	1,933	1,933
311	1,878	1,879
002	1,780	1,780
410	1,740	1,740
401	1,740	1,739

3.3. La stabilité des phases $Ln_2M_{12}X_7$

La plupart des phases de formule $Ln_2M_{12}X_7$ mises en évidence sont caractérisées par le fait que le métal de transition est soit du nickel, du cobalt ou du fer, c'est-à-dire des métaux occupant préférentiellement des sites tétraédriques en accord avec la formule développée de ces composés:



où Pr, Py et Tet représentent respectivement les sites prismatique, pyramidal et tétraédrique.

Par contre, les phases $Ln_2Cr_{12}P_7$ et $Ln_2V_{12}P_7$ n'existent pas. Indépendamment de la préférence du chrome ou du vanadium pour les sites pyramidaux, l'analyse cristallographique permet d'expliquer cette instabilité et d'y remédier partiellement. En effet, si l'on examine la structure des phases $Ln_2M_{12}X_7$ on s'aperçoit que la terre rare en site prismatique a six premiers voisins M en sites tétraédriques à distance de liaison (environ 3 Å). Ainsi dans le composé hypothétique $Ln_2Cr_{12}P_7$, la terre rare aurait six atomes de chrome proches voisins. Or les combinaisons entre terre rare et métaux de transition de la série du chrome (Cr,

Mo et W) et à gauche de celle-ci dans le tableau périodique (IVB et VB) n'existent pas. Par contre les composés Ln–Rh étant stables, il devait être possible de préparer les phases $\text{Ln}_2\text{Rh}_{12}\text{As}_7$ à partir de $\square_2\text{Rh}_{12}\text{As}_7$ mis en évidence précédemment.

Nous avons préparé le composé $\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{As}_7$ et le phosphure correspondant $\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{P}_7$ par fusion en lévitation en creuset froid de mélanges, prédiffusés à partir des éléments dans le rapport stœchiométrique, suivi de plusieurs recuits à 1200 K. Les deux phases cristallisent dans le système hexagonal. Le dépouillement du diagramme de poudre de $\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{P}_7$ est donné dans le tableau 2, où D_m et D_c sont les distances mesurées et calculées respectivement. L'affinement par moindres carrés, des données angulaires des diagrammes de diffraction des rayons x, a conduit aux paramètres rassemblés dans le tableau 3.

Tableau 2. Diffraction des rayons x de $\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{P}_7$.

Table 2. X-ray diffraction of $\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{P}_7$.

<i>h h l</i>	D_m (Å)	D_c (Å)
1 1 0	4,757	4,758
2 1 0	3,115	3,115
1 1 1	3,034	3,038
3 0 0	2,749	2,747
2 1 1	2,446	2,446
2 2 0	2,379	2,379
3 1 0	2,285	2,286
3 0 1	2,254	2,255
4 0 0	2,060	2,060
3 1 1	1,979	1,978
0 0 2	1,974	1,974
3 2 0	1,894	1,891
4 0 1	1,823	1,827

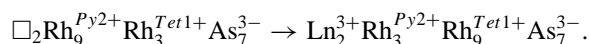
Tableau 3. Les paramètres cristallins et volumes des phases $\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{X}_7$.

Table 3. The crystal unit cell parameters of the $\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{X}_7$ phases.

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{As}_7$	9,940	3,942	337,337
$\text{La}_2\text{Rh}_{12}\text{P}_7$	9,516	3,948	309,652

Il s'agit là d'un premier cas d'insertion d'une terre rare dans cette structure sans modification du groupement M_{12}X_7 . En fait cette insertion de terre rare s'accompagne d'un déplacement des atomes métalliques de $c/2$ qui a pour effet d'inverser le rapport du nombre des sites tétraédriques et pyramidaux.

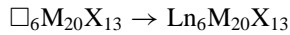
L'analyse de cette insertion sur le plan des valences formelles des divers éléments est particulièrement intéressante. Si l'on attribue une charge 3+ à la terre rare et une charge 3– au métalloïde, on est conduit au schéma suivant:



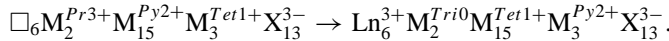
Le métal aurait une charge formelle de 2+ en site pyramidal et une charge formelle de 1+ en site tétraédrique, en accord avec le schéma généralement admis pour les phases M_2P ou M_2As :



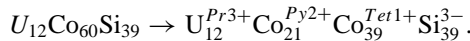
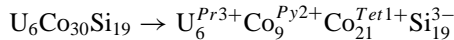
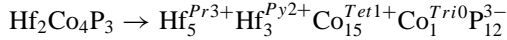
Il est remarquable de constater que ce schéma de valence formelle peut aussi s'appliquer au passage:



à condition d'attribuer une charge formelle égale à zéro au métal de transition en site triangulaire et 3+ en site prismatique [16]:



De même les autres structures types de rapport métal sur métalloïde égal à deux peuvent être décrites à partir du même modèle de valence formelle:



Les études précédentes sur les phases ternaires [17] ont montré que la coexistence, dans une même structure d'éléments ne conduisant pas à des phases binaires, était souvent à l'origine de propriétés physiques remarquables (par exemple le coexistence terre rare-molybdène dans les phases de Chevrel).

Il était donc intéressant de chercher à introduire dans une des structures que nous avons étudiées précédemment, simultanément, des couples métalliques de type Ln-Cr ou Ln-W. Si l'on considère la structure des phases $Ln_2M_{12}X_7$ et les règles de substitutions ordonnées définies précédemment, on peut prévoir que la substitution du métal M par le chrome ou le tungstène devrait intervenir en site pyramidal dans les solutions solides $Ln_2M_{12-x}Cr_xP_7$ ou $Ln_2M_{12-x}W_xP_7$ avec $x \leq 3$; ce qui entraîne que dans cette structure le chrome (ou le tungstène) est écarté par rapport à la terre rare par les atomes de fer (figure 5) et qu'en conséquence les composés correspondants devraient être stables.

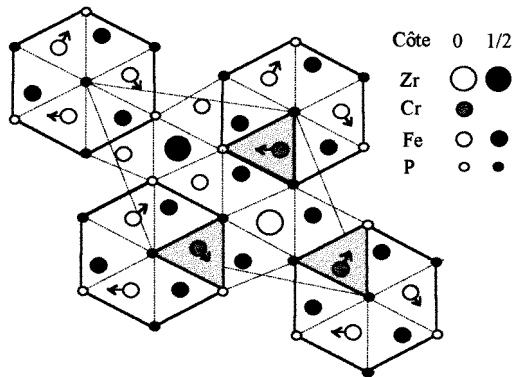


Figure 5. La représentation cristallochimique de la structure de $Zr_2Fe_9Cr_3P_7$ suivant l'axe c .
Figure 5. The crystallochemical representation of the $Zr_2Fe_9Cr_3P_7$ structure along the c axis.

Nous avons préparé les phases $Ln_2M_{12-x}Cr_xX_7$ et $Ln_2M_{12-x}W_xX_7$ avec $x = 3$ (M et Fe ou Co et X est P ou As) par fusion en creuset froid de mélanges prédéfinis à partir des éléments, suivi de nombreux recuits à 1000 K en ampoule de quartz scellée sous vide. Les composés obtenus sont de structure hexagonale. Les paramètres sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4. Les paramètres cristallins et volume des phases $\text{Ln}_2\text{Fe}_9\text{M}_3\text{X}_7$ (M est Cr ou W).**Table 4.** The crystal parameters and unit cell volume of the $\text{Ln}_2\text{Fe}_9\text{M}_3\text{X}_7$ (M is Cr or W) phases.

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Zr}_2\text{Fe}_9\text{Cr}_3\text{P}_7$	9,056	3,590	253,86
$\text{Gd}_2\text{Fe}_9\text{Cr}_3\text{P}_7$	9,138	3,629	261,78
$\text{Er}_2\text{Fe}_9\text{Cr}_3\text{P}_7$	9,139	3,632	262,69
$\text{Er}_2\text{Fe}_9\text{W}_3\text{P}_7$	9,162	3,654	265,63
$\text{Zr}_2\text{Fe}_9\text{Cr}_3\text{As}_7$	9,338	3,758	283,78

Les phases $\text{Ln}_2\text{Fe}_9\text{Cr}_3\text{P}_7$ et $\text{Ln}_2\text{Fe}_9\text{W}_3\text{P}_7$ n'ont pas été obtenues suffisamment pures pour permettre de confirmer sans ambiguïté par effet Mössbauer le schéma de substitution ordonne que nous avons propose. Les essais de synthèse sur les arséniures correspondants n'ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats. Cependant, les phases $\text{Ln}_2\text{Co}_9\text{Cr}_3\text{P}_7$, $\text{Ln}_2\text{Co}_9\text{W}_3\text{P}_7$ et les arséniures correspondants ont pu être obtenues purs ( l'analyse par diffraction de rayons x). Les paramètres cristallins sont donnes dans le tableau 5. En conséquence, le schéma propose devrait pouvoir être vrifie expérimentalement par diffraction neutronique.

Tableau 5. Les paramètres cristallins et volume des phases $\text{Ln}_2\text{Co}_9\text{M}_3\text{X}_7$ (M est Cr ou W).**Table 5.** The crystal parameters and unit cell volume of the $\text{Ln}_2\text{Co}_9\text{M}_3\text{X}_7$ (M is Cr or W) phases.

Composés	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{Gd}_2\text{Co}_9\text{Cr}_3\text{P}_7$	9,067	3,655	260,25
$\text{Gd}_2\text{Co}_9\text{W}_3\text{P}_7$	9,104	3,709	266,24
$\text{Gd}_2\text{Co}_9\text{W}_3\text{As}_7$	9,401	3,770	288,58

4. Discussion

Le principal facteur d'ordre étant lie à la différence d'électronégativité des atomes métalliques. L'atome le plus électropositif s'entoure de cinq atomes de phosphore (ou d'arsenic) et occupe le site pyramidal à base carrée, laissant à l'atome le moins électropositif le site tétraédrique. D'où l'intérêt du sous-motif rhomboédrique commun aux trois structures et dans lequel sont précisément mis en relief les deux sites précédents [3, 18].

Les composés M_{12}X_7 (V_{12}P_7 et Cr_{12}P_7 par exemple) comprennent trois types de sites:

- (i) neuf sites pyramidaux à base carrée,
- (ii) trois sites tétraédriques et
- (iii) deux sites prismatiques triangulaires vides.

Le rapport des sites pyramidaux sur les sites tétraédriques est ici de trois pour une. La substitution limite du fer dans Cr_{12}P_7 intervient sur les sites tétraédriques [13] en conformité avec l'occupation ordonne des sites dans CrFeP [3]. L'insertion d'atomes de zirconium ou de terres rares dans les sites prismatiques triangulaires stabilise les phases $\text{Ln}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ et $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ (figure 5).

L'insertion dans la lacune prismatique d'un atome volumineux (Zr ou Ln) rejette les atomes voisins par translation $\frac{1}{2}$ suivant l'axe c : ils passent des sites pyramidaux aux sites tétraédriques. La distribution des sites est maintenant:

- (i) neuf sites tétraédriques,
- (ii) trois sites pyramidaux et
- (iii) deux sites prismatiques occupés par les atomes très électropositifs Zr et Ln.

La série des composés précédents est exemplaire. Le critère géométrique ne joue aucun rôle; la stabilité repose essentiellement sur des raisons d'électronneutralité. Si nous considérons les modifications intervenant dans le voisinage immédiat du prisme droit triangulaire selon qu'il est vide ou rempli différemment, nous constatons qu'il existe une relation étroite entre le caractère plus ou moins électropositif de l'atome métallique et le nombre d'atomes de phosphore qui l'entourent:

- (i) pour le fer, quatre voisins P (site tétraédrique),
- (ii) pour le chrome et le vanadium, cinq voisins P (site pyramidal) et
- (iii) pour le zirconium ou la terre rare, six voisins P (site prismatique ou octaédrique).

Les tétraèdres métalliques se forment chaque fois que la concentration en phosphore ne permet pas d'assurer à chaque atome métallique le polyèdre de phosphore qui lui convient. Il se confirme dans les différentes structures que le polyèdre de phosphore ou d'arsenic comprend d'autant plus d'atomes que le métal est plus électropositif. Compte tenu du facteur d'électronégativité dans la distribution des atomes métalliques sur les divers sites, les descriptions cristallographiques précédentes constituent une base très utile à la compréhension des structures et à la prévision des substitutions.

Plus précisément, Fe_{12}P_7 n'est pas stable, car le fer n'est pas assez électropositif en comparaison avec le chrome et le vanadium. Le rééquilibrage des charges est obtenu dans $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ et $\text{Ln}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ par insertion de deux atomes très électropositifs.

5. Conclusion

Cette étude confirme la validité de notre représentation structurale des phosphures et arséniures de métaux de transition, basée sur l'environnement métalloïdique du métal. Nous avons essayé de montrer que le modèle cristallographique permettait de prédire l'ordre des substitutions métalliques et la stabilité des phases ternaires et ceci en vérifiant l'existence et la stabilité de $\text{Ln}_2\text{M}_{12}\text{X}_7$ prévu par ce modèle. La stabilité des composés $\text{Ln}_2\text{M}_{12-x}\text{Cr}_x\text{X}_7$ et $\text{Ln}_2\text{M}_{12-x}\text{W}_x\text{X}_7$ avec $x = 3$ (M est Fe ou Co et X est P ou As) a été confirmée par diffraction des rayons x, qui révèle l'existence des phases insotypes de $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$. Dans ces composés le chrome (ou le tungstène) occupe les sites pyramidaux.

Parmi les différentes analyses possibles des structures complexes rencontrées dans les composés de métaux de transition tels que les phosphures et les arséniures, la description cristallographique que nous avons utilisée et qui met en relief les polyèdres d'atomes X entourant chaque atome métallique est la plus apte à rendre compte simplement de l'occupation sélective des sites dès lors que l'ordre des atomes métalliques repose sur des considérations d'électronégativité.

Dans le cadre volontairement restreint des structures que nous avons considérées, l'analyse cristallographique permet de prévoir la stabilité de phases nouvelles et de rechercher des composés à propriétés particulières. Cette approche ne saurait cependant dispenser de l'analyse des diagrammes ternaires et de la mesure systématique des propriétés physiques des phases mises en évidence, seule méthode qui ait jusqu'à présent permis de trouver de nouveaux matériaux supraconducteurs.

Références

- [1] Fruchart R 1982 *Ann. Chim. Fr.* **7** 563
- [2] Rundquist S 1962 *Ark. Kemi.* **20** 67
- [3] Senateur J P et Fruchart D 1977 *J. Physique Coll.* **12** C7 38
- [4] Hollmann E K, Vandik O G, Zaitsev A G et Melekh B T 1994 *Supercond. Sci. Technol.* **7** 609
- [5] Zaitsev A, Klatt K-H, Reiche P et Meuffels P M 1992 *Mater. Lett.* **15** 146
- [6] Li G, Shi Zh, Wu J, Chen Y, Chen J et Yang H 1992 *J. Crystal Growth* **119** 363
- [7] Dhahri E 1985 *Thèse Grenoble*
- [8] Dhahri E 1990 *3ème Colloq. ENS Bizerte*
- [9] Dhahri E, Boudaya C et Cheikh-Rouhou A 1994 *Soc. Tunisienne Phys.*
- [10] Mnasri T, Dhahri E et Cheikh-Rouhou A 1996 à paraître
- [11] Olofsson O et Galglberger U E 1970 *Acta Chem. Scand.* **24** 2389
- [12] Chun H K et Carperter G B 1979 *Acta Crystallogr. B* **35** 30
- [13] Maaref S et Madar R 1981 *J. Solid State Chem.* **40** 131
- [14] Lambert B, Dhahri E, Chaudouet P et Madar R 1985 *J. Less Common Met.* **108** 353
- [15] Engstrom I 1965 *Acta Chem. Scand.* **19** 1924
- [16] Madar R, Ghetta V, Dhahri E, Chaudouet P et Senateur J P 1987 *J. Solid State Chem.* **66** 73
- [17] Dhahri E, Chaudouet P, Fourati N, Cheikh-Rouhou A et Madar R 1996 à paraître
- [18] Venturini G, Malaman B, Steinmetz J et Roques B 1981 *Mater. Res. Bull.* **16** 715