

Mise en évidence de nouvelles phases dans les systèmes Zr, Ln - Ru - P

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

1997 J. Phys.: Condens. Matter 9 5517

(<http://iopscience.iop.org/0953-8984/9/26/002>)

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

Download details:

IP Address: 171.66.16.207

The article was downloaded on 14/05/2010 at 09:02

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

Mise en évidence de nouvelles phases dans les systèmes Zr, Ln–Ru–P

Evidence for new phases in the Zr, Ln–Ru–P systems

E Dhahri et N Fourati

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

Reçu le 27 septembre 1996, présentation définitive le 21 mars 1997

Résumé. L'analyse cristallographique des composés binaires $\square_2\text{Cr}_{12}\text{P}_7$ et $\square_6\text{Rh}_{20}\text{Si}_{13}$ nous a incités à introduire, dans les lacunes trigonales prismatiques du métalloïde, des éléments de terres rares et du zirconium pour l'obtention des composés ternaires. Nos études actuelles sur les systèmes Zr, Ln–Ru–P ont permis de conclure à l'existence d'une douzaine de nouveaux phosphures ternaires de formules $(\text{Zr}, \text{La})_2\text{Ru}_{12}\text{P}_7$, $(\text{Zr}, \text{La})_5\text{Ru}_{19}\text{P}_{12}$, $(\text{Zr}, \text{Ln})_6\text{Ru}_{20}\text{P}_{13}$, (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm et Y) et $\text{La}_{20}\text{Ru}_{66}\text{P}_{43}$. Ils cristallisent tous dans le système hexagonal. Toutes ces structures peuvent être considérées comme étant d'arrangements différents obtenus à partir d'un même motif de base rhomboédrique, les différences de composition ont pour origine les modes de remplissage de ces motifs par les éléments métalliques.

Abstract. Crystallographic analysis of the binary compounds $\square_2\text{Cr}_{12}\text{P}_7$ and $\square_6\text{Rh}_{20}\text{Si}_{13}$ prompted us to introduce rare earth elements and zirconium into the trigonal prismatic interstitial sites in order to obtain ternary compounds. Our current study of the Zr, Ln–Ru–P systems shows the existence of many new ternary phosphides of formulae $(\text{Zr}, \text{La})_2\text{Ru}_{12}\text{P}_7$, $(\text{Zr}, \text{La})_5\text{Ru}_{19}\text{P}_{12}$, $(\text{Zr}, \text{Ln})_6\text{Ru}_{20}\text{P}_{13}$, (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y) and $\text{La}_{20}\text{Ru}_{66}\text{P}_{43}$. All of them crystallize in the hexagonal lattice with structures of different arrangements derived from the same basic rhombohedral motif. The differences amongst these arrangements result from the introduction of different proportions of various metallic elements.

1. Introduction

Des études précédentes par diffraction des rayons x et spectrométrie Mössbauer [1, 2] ont permis de montrer que les mécanismes qui régissent la mise en ordre des atomes métalliques dans les phases M_2X s'appliquent aux phases ternaires Zr, Hf, Ln–métal de transition–phosphore.

Schématiquement, plus l'atome métallique est volumineux et électropositif, plus il s'entoure d'un nombre important d'atomes métalloïdiques. Les métaux 3d, 4d, 5d peuvent occuper des sites tétraédriques et pyramidaux, mais seuls les atomes de Ni, Co, Rh et Ru [3] peuvent occuper des sites triangulaires. Les atomes de terre rare n'occupent que des sites prismatiques, alors que le zirconium et le hafnium peuvent être insérés indifféremment en sites pyramidaux ou prismatiques; ce qui explique l'absence de composés de formule LnMX (avec $\text{X} = \text{P}$ ou As).

Nous disposons donc pour la recherche de nouveaux composés de symétrie hexagonale de structures types de phases ternaires définies par leurs réseaux métalloïdiques. En effet,

une fois ces réseaux fixés, l'insertion dans les différents sites de terres rares et de métaux de transition en accord avec les règles d'occupation précédemment mentionnées [1, 3, 4] devrait permettre d'une part de prévoir l'existence et la structure d'un très grand nombre de nouvelles phases et d'autre part de choisir parmi ces phases celles susceptibles de présenter les propriétés physiques recherchées (par exemple supraconductivité et magnétisme).

Pour illustrer cette possibilité, nous avons choisi d'étudier les systèmes Zr, Ln–Ru–P. On pourrait considérer *a priori* que dans les phases ternaires de formules $(Zr, Ln_{1-x}, Ru_x)_2P$ le zirconium et la terre rare occupent les sites prismatiques et le ruthénium les sites pyramidaux et tétraédriques. Compte tenu des formules développées correspondant aux différentes structures, on pouvait s'attendre à l'existence de $Zr_2Ru_{12}P_7$, $Ln_2Ru_{12}P_7$, $Zr_6Ru_{20}P_{13}$, $Zr_5Ru_{19}P_{12}$, $Ln_6Ru_{20}P_{13}$ et $Ln_5Ru_{19}P_{12}$ à condition que le ruthénium puisse être inséré en site triangulaire. C'est ce que nous avons vérifié expérimentalement.

2. La préparation des produits

Les phases ternaires Zr–Ru–P ont été préparées par diffusion de poudre à partir des termes extrêmes de la solution solide, ZrRuP et Ru_2P . Le composé ZrRuP est hexagonal de type ZrRuSi, alors que le composé Ru_2P est de symétrie orthorhombique de type Co_2P .

Les phases du système Ln–Ru–P ont été préparées directement à partir des éléments en proportions stœchiométriques. Dans les deux cas, la synthèse se fait en deux étapes: fusion haute fréquence (HF) en creuset froid sous argon de l'alliage métallique suivi d'une diffusion de phosphore en ampoule de quartz scellée sous vide. De nombreux recuits entrecoupés de broyage sous atmosphère neutre sont nécessaires pour obtenir des phases bien cristallisées.

3. L'étude cristallographique et discussion

L'étude cristallographique est basée sur la collecte des intensités effectuées sur poudre avec un diffractomètre de rayons x Philips de longueur d'ondes $K\alpha_1$ du cuivre sélectionnée par un monochromateur de graphite. Ce système est capable de détecter des impuretés allant jusqu'à 3%. Les mesures sont faites par interpolation à partir des raies de diffraction d'un étalon interne de silicium de haute pureté. Ceci permet d'identifier les phases présentes et d'en déduire par la méthode de moindres carrées les paramètres de maille. La précision de la mesure des paramètres cristallins est de l'ordre de 5×10^{-4} Å.

ZrRuP présente une structure hexagonale de type $Fe_2P(P\bar{6}2m)$ de paramètres cristallins: $a = 6,457$ Å; $c = 3,78$ Å et $v = 136,485$ Å³. Les atomes sont ordonnés, l'atome de zirconium occupe le site pyramidal, l'atome de ruthénium le site tétraédrique [5]. Le composé Ru_2P est orthorhombique de paramètres $a = 5,902$ Å, $b = 3,853$ Å, $c = 6,896$ Å et $v = 156,818$ Å³.

L'étude par diffraction de rayons x du système ZrRuP– Ru_2P révèle l'existence d'au moins cinq nouvelles phases dont trois correspondent aux composés attendus à la suite de l'analyse cristallographique. Les deux autres sont en cours d'investigation.

Les paramètres cristallins et les volumes des mailles des composés $Zr_2Ru_{12}P_7$, $Zr_6Ru_{20}P_{13}$ et $Zr_5Ru_{19}P_{12}$ sont reportés dans le tableau 1.

Compte tenu de l'existence de $Zr_2Rh_{12}P_7$ [6] et $La_2Rh_{12}P_7$ [7] dans lesquels le motif hexagonal au sommet de la maille est de type A' (figure 1), nous avons comparé les intensités diffractées de $Zr_2Ru_{12}P_7$ aux intensités calculées correspondantes aux deux configurations possibles ($Zr_2Fe_{12}P_7 P\bar{6}$ et $Zr_2Rh_{12}P_7 P63/m$).

Tableau 1. Les paramètres cristallins et les volumes des phases $Zr_2Ru_{12}P_7$, $Zr_6Ru_{20}P_{13}$ et $Zr_5Ru_{19}P_{12}$.

Table 1. The crystal parameters and unit cell volumes of $Zr_2Ru_{12}P_7$, $Zr_6Ru_{20}P_{13}$ and $Zr_5Ru_{19}P_{12}$.

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
$Zr_2Ru_{12}P_7$	9,309(7)	3,856(8)	0,4143	289,49(0)
$Zr_6Ru_{20}P_{13}$	12,350(8)	3,876(2)	0,3138	512,06(8)
$Zr_5Ru_{19}P_{12}$	12,339(5)	3,870(2)	0,3136	510,34(0)

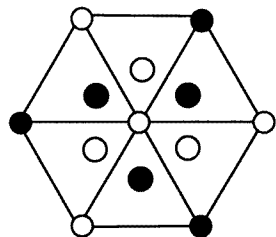


Figure 1. La représentation en projection suivant l'axe c hexagonal du motif A' .

Figure 1. The representation in projection along the hexagonal c axis of the A' motif.

Les intensités calculées ont été obtenues à partir des positions atomiques reportées précédemment pour $Zr_2Rh_{12}P_7$ et $Zr_2Fe_{12}P_7$ [8] à l'aide du programme Library 36E7118 (Argonne National Laboratory).

Compte tenu du faible nombre de raies, nous n'avons pas essayé d'affiner la structure. La comparaison des intensités calculées et mesurées (tableau 2) donne un facteur cristallographique R de 7,01 dans le groupe d'espace $P6_3/m$ et de 27,3 dans le groupe d'espace $P\bar{6}$. Ceci permet de conclure que $Zr_2Ru_{12}P_7$ est un isotype de $Zr_2Rh_{12}P_7$. Le spectre de diffraction des rayons x de $Zr_2Ru_{12}P_7$ est représenté sur la figure 2.

Les deux atomes de zirconium occupent deux sites trigonaux prismatiques de phosphore et sont situés à des côtes $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$ (figure 3).

Ces prismes (ZrP_6) sont séparés par deux sites tétraédriques de phosphore à arête commune occupés par les atomes métalliques. Il apparaît un arrangement de trois tétraèdres et de trois pyramides à base carrée autour du phosphore origine: c'est le motif de base A de Fe_2P [4] (figure 4).

Le composé $Zr_6Ru_{20}P_{13}$ est un isotype de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ [9] (figure 5): la comparaison des intensités calculées et mesurées (tableau 3) donne un facteur cristallographique de 6,0. Cette structure présente deux groupes de trois prismes à base triangulaire de phosphore occupés par les atomes de zirconium situés à des côtes $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$.

Dans chaque groupe les prismes (ZrP_6) sont reliés deux à deux par une arête commune suivant une direction [001] et font apparaître de ce fait un site triangulaire de phosphore occupé par un atome de métal de transition. Les deux groupes de prismes (ZrP_6) sont séparés les uns des autres par quatre sites tétraédriques de phosphore à arête commune tous occupés par les atomes du métal de transition [8]. Dans la figure 6, nous avons représenté le spectre de rayons x de $Zr_6Ru_{20}P_{13}$.

La formule développée de $Hf_2Co_4P_3$ [10] permet de prédire l'existence de composés de formule générale $Ln_5M_{19}P_{12}$. En effet, dans la structure de $Hf_2Co_4P_3$, on trouve l'hafnium

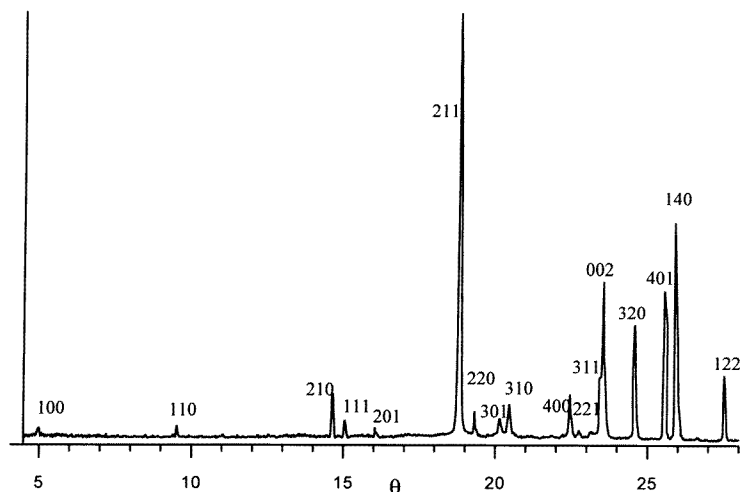


Figure 2. Le Diagramme de diffraction des rayons x de $Zr_2Ru_{12}P_7$.

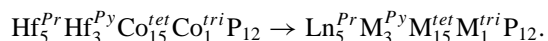
Figure 2. The x-ray diffraction pattern of $Zr_2Ru_{12}P_7$.

Tableau 2. Le diffractogramme de poudre de $Zr_2Ru_{12}P_7$.

Table 2. The x-ray powder diffraction data for $Zr_2Ru_{12}P_7$.

hkl	d_m	d_c	I_m	$I_c(P6_3/m)$	$I_c(P\bar{6})$
100	8,04(7)	8,06(2)	0,015	0,013	0,27
110	4,65(1)	4,65(5)	1,41	1,59	1,31
210	3,04(6)	3,04(7)	8,91	9,45	7,77
111	2,96(8)	2,96(9)	3,50	2,62	6,09
201	2,78(5)	2,78(7)	1,72	1,69	1,067
211	2,39(0)	2,39(1)	125	132	117,83
220	2,32(7)	2,32(7)	7,35	8,94	5,24
310	2,23(6)	2,23(6)	2,36	1,52	8,93
301	2,20(5)	2,20(5)	8,25	7,73	14,36
400	2,01(6)	2,01(6)	9,14	10,0	16,51
221	1,99(2)	1,99(3)	0,18	0,002	4,83
311	1,93(4)	1,93(5)	24,81	20,81	35,45
002	1,92(8)	1,92(8)	35,27	36,07	39,82
320	1,85(0)	1,85(0)	25,82	24,75	28,88
401	1,78(7)	1,78(6)	33,12	31,38	17,35
410	1,75(9)	1,75(9)	50,17	46,64	32,67
212	1,630	1,63(0)	16,29	14,44	10,01

dans deux différents types de site (pyramide et prisme) or, comme dans les phosphures ternaires (\square , Ln, M) $_2$ X [11], les terres rares n'occupent que les sites prismatiques, les sites pyramidaux restant ne pourront être occupés que par un atome métallique (3d, 4d ou 5d):



Ce resultat a été confirmé par la synthèse de $Zr_5Ru_{19}P_{12}$ et $La_5Ru_{19}P_{12}$.

La figure 7 rend compte des dispositions exactes des atomes dans la maille de la phase $Zr_5Ru_{19}P_{12}$. Nous constatons la grande régularité du réseau des métalloïdes.

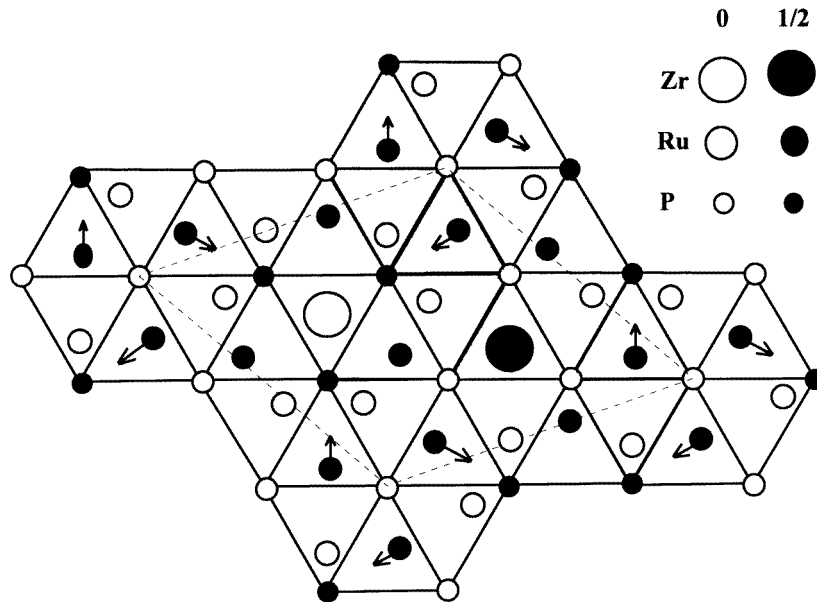


Figure 3. La représentation en projection suivant l'axe c hexagonal de $Zr_2Ru_{12}P_7$. (Les flèches symbolisent les directions des axes des sites pyramidaux.)

Figure 3. The representation in projection along the hexagonal c axis of $Zr_2Ru_{12}P_7$. (The arrows indicate the directions of the axes of the pyramidal sites.)

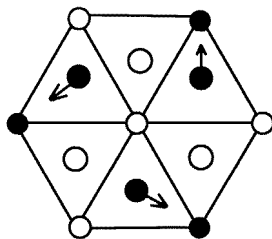


Figure 4. La représentation en projection suivant l'axe c hexagonal du motif A.

Figure 4. The representation in projection along the hexagonal c axis of the A motif.

Nous avons réussi à préparer les composés correspondants avec le lanthane: $La_2Ru_{12}P_7$ et $La_5Ru_{19}P_{12}$. Les paramètres des phases préparées sont donnés dans le tableau 4.

Comme il était prévisible, il est possible de substituer le lanthane par une autre terre rare; ainsi les composés $Ce_6Ru_{20}P_{13}$, $Pr_6Ru_{20}P_{13}$, $Nd_6Ru_{20}P_{13}$, $Sm_6Ru_{20}P_{13}$ et $Y_6Ru_{20}P_{13}$ ont été préparés. Ils cristallisent en symétrie hexagonale et sont isotypes de $La_6Ru_{20}P_{13}$. Les paramètres de ces phases sont données dans le tableau 5.

Nous avons tracé sur la figure 8 les variations des paramètres cristallins et de volume des phases $Ln_6Ru_{20}P_{13}$ en fonction du numéro atomique de la terre rare. Nous retrouvons dans la courbe de variation de volume l'habituelle contraction des lanthanides. La déviation observée pour le cérium pourrait être interprétée sur la base d'un cérium 4+ alors que les autres terres rares seraient dans un état 3+. Le même phénomène avait déjà été observé dans les phases $Ln_2M_{12}X_7$.

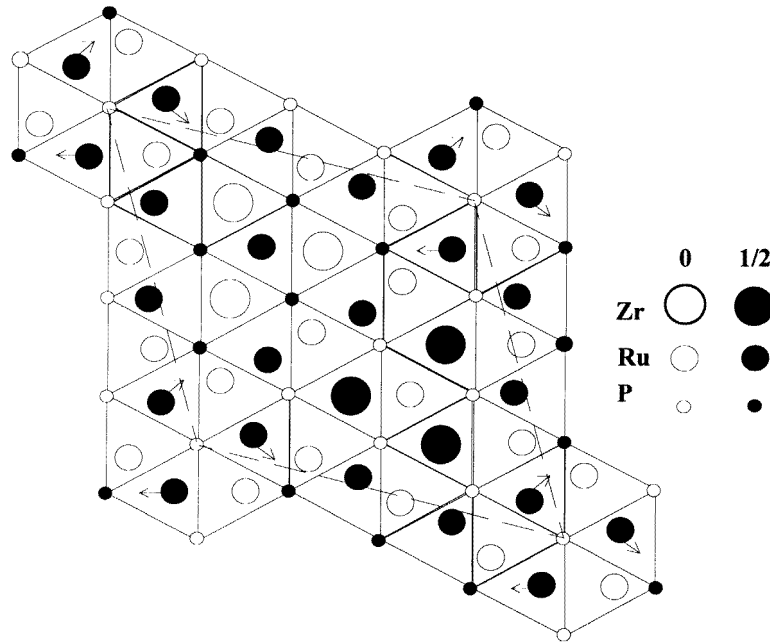


Figure 5. La représentation en projection suivant l'axe c hexagonal de $Zr_6Ru_{20}P_{13}$.
Figure 5. The representation in projection along the hexagonal c axis of $Zr_6Ru_{20}P_{13}$.

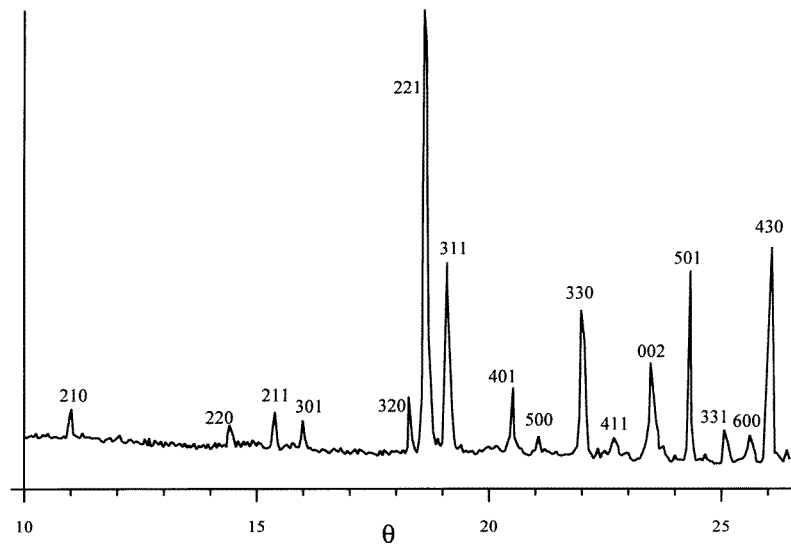


Figure 6. Le diagramme de diffraction des rayons x de $Zr_6Ru_{20}P_{13}$.
Figure 6. The x-ray diffraction pattern of $Zr_6Ru_{20}P_{13}$.

On peut considérer que les phases $Ln_6Ru_{20}P_{13}$ dérivent soit de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ [9] par substitution respectivement du zirconium par la terre rare et du nickel par le ruthénium soit de $Rh_{20}Si_{13}$ [12] par substitution du rhodium par le ruthénium suivi d'une insertion de

Tableau 3. Les intensités mesurées de Zr₆Ru₂₀P₁₃.

Table 3. The measured intensities for Zr₆Ru₂₀P₁₃.

I_m	$I_c(P\bar{6})$
4,4	4,3
1,4	0,4
4,1	3,5
3,8	3,2
6,9	7,4
100	100
35,4	32,5
8,4	10,1
1,6	0,6
26,0	25,2
1,3	0,8
17,2	16
33,4	31,6
2,7	4,4
2,1	1,0
38,2	37,1

Tableau 4. Les paramètres cristallins et les volumes des phases La₂Ru₁₂P₇, La₅Ru₁₉P₁₂ et La₆Ru₂₀P₁₃.

Table 4. The crystal parameters and unit cell volumes of La₂Ru₁₂P₇, La₅Ru₁₉P₁₂ and La₆Ru₂₀P₁₃.

Composés	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
La ₂ Ru ₁₂ P ₇	9,470(1)	3,941(8)	0,4162	306,14(4)
La ₅ Ru ₁₉ P ₁₂	12,345(3)	3,869(5)	0,3135	510,72(7)
La ₆ Ru ₂₀ P ₁₃	12,356(5)	3,867(5)	0,3130	511,38(9)

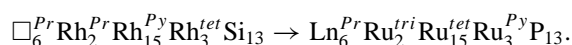
Tableau 5. Les paramètres cristallins et les volumes des phases Ln₆Ru₂₀P₁₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm et Y).

Table 5. The crystal parameters and unit cell volumes of Ln₆Ru₂₀P₁₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm and Y).

Ln	a (Å)	c (Å)	c/a	V (Å ³)
La	12,356(5)	3,867(5)	0,3110	511,38(9)
Ce	12,310(4)	3,886(0)	0,3157	510,00(8)
Pr	12,329(2)	3,878(3)	0,3146	510,55(4)
Nd	12,336(5)	3,921(7)	0,3179	516,87(9)
Sm	12,410(7)	3,972(9)	0,3200	529,945(0)
Y	12,465(7)	3,938(5)	0,3159	530,02(3)

terre rare en sites prismatiques. Comme nous l’avons indiqué précédemment, cette insertion s’accompagne d’un déplacement de $c/2$ des atomes métalliques.

Le déplacement des atomes métalliques entraîne une modification de la répartition des différents sites:



L’apparition des sites triangulaires est consécutive au remplissage des sites prismatiques

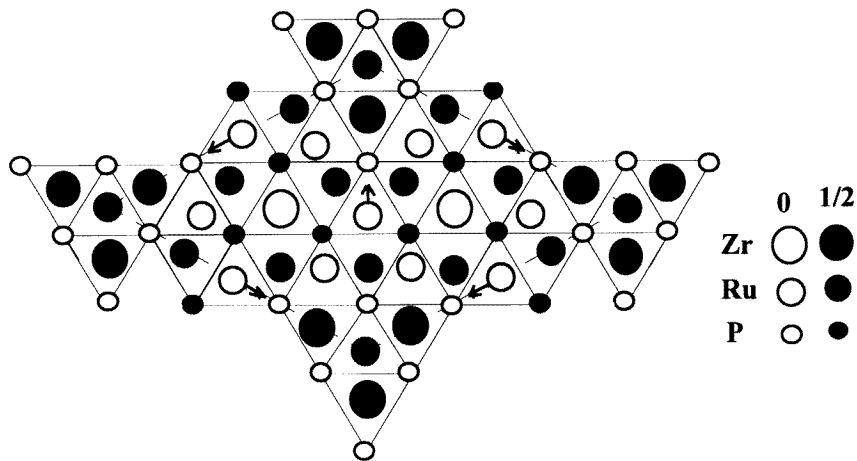


Figure 7. La représentation en projection suivant l'axe c hexagonal de $Zr_5Ru_{19}P_{12}$.
Figure 7. The representation in projection along the hexagonal c axis of $Zr_5Ru_{19}P_{12}$.

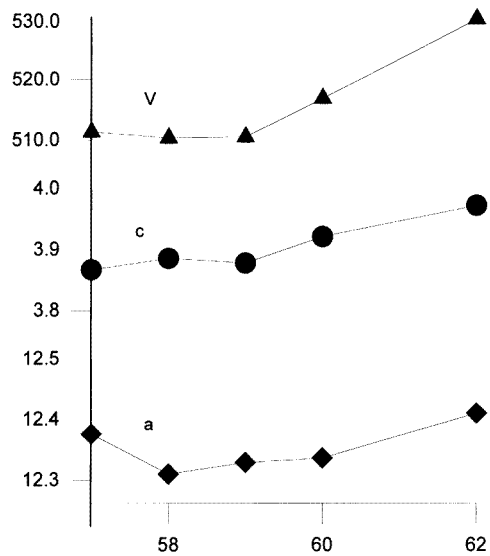


Figure 8. La variation des paramètres et du volume de la maille hexagonale $Ln_6Ru_{20}P_{13}$ en fonction du numéro atomique de la terre rare.

Figure 8. The variation of lattice parameters and unit cell volume of $Ln_6Ru_{20}P_{13}$ as functions of the atomic number of rare earth.

vides, ce qui entraîne pour des raisons d'encombrement évidentes le déplacement des atomes métalliques de $c/2$ (sites prismatiques \rightarrow sites triangulaires) (figure 5).

La phase $La_6Ru_{20}P_{13}$ se décompose à la fusion pour donner une nouvelle phase que nous avons pu indexer en système hexagonal avec les paramètres: $a = 24,1902 \text{ \AA}$ et $c = 3,6263 \text{ \AA}$. La comparaison des paramètres obtenus avec ceux reportés par Pivan [13] pour la phase de formule $Ho_{20}Ni_{66}P_{43}$ ($a = 23,095 \text{ \AA}$ et $c = 3,742 \text{ \AA}$) nous conduit à attribuer à ce composé la formule $La_{20}Ru_{66}P_{43}$.

4. L'intérêt physiques des nouveaux matériaux

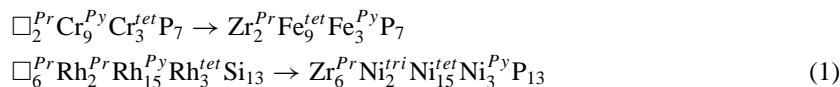
Des mesures physiques (magnétisme et résistivité) relatives à ces phases ne peuvent être réalisées pour l'instant que sur des monocristaux de taille suffisante. Ceci implique autant que possible des études de cristallogénèse pour caractériser parfaitement les échantillons étudiés. Ces études sont en cours d'investigations.

Nous avons effectués des mesures de susceptibilité magnétique entre 100 et 300 K selon la méthode de Faraday sur des composés de type $\text{Ln}_2\text{M}_{12}\text{X}_7$ (Ln = terre rare, M = Co, Fe et Ni et X = P ou As). Ils ont montré un comportement paramagnétique de type Curie–Weiss. Des mesures physiques à basse température (résistivité électrique) sont actuellement en cours afin de mettre en évidence, pour ces nouveaux matériaux des propriétés physiques intéressantes (supraconductivité, magnétisme co-opératif). Ces résultats seront publiés prochainement.

5. Conclusion

La connaissance des divers réseaux métalloïdiques et des facteurs d'occupation des divers sites permet de prédire l'existence d'un grand nombre de phases ternaires. L'étude des systèmes Zr, Ln–Ru–P révèle l'existence d'une douzaine de phases. A partir d'une analyse cristallogénèse de $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ nous avons prédit l'existence des composés ternaires (Zr, Ln) $_6\text{Ru}_{20}\text{P}_{13}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm et Y). Nous avons montré que ces phases pourraient être déduites du mécanisme de passage de la structure $\square_6\text{Rh}_{20}\text{Si}_{13}$ à celle du type $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$.

Le même mécanisme a été mis en évidence dans le passage de la structure $\square_2\text{Cr}_{12}\text{P}_7$ à celle de type $\text{Zr}_2\text{Rh}_{12}\text{P}_7$, ce qui a permis de déterminer les composés $\text{Zr}_2\text{Ru}_{12}\text{P}_7$ et $\text{La}_2\text{Ru}_{12}\text{P}_7$. Dans les deux cas, le déplacement des atomes métalliques entraîne une modification de leur répartition entre les différents sites, les atomes passent d'un site prismatique à un site triangulaire (pr \rightarrow tri) ou d'un site pyramidal à un site tétraédrique (py \rightarrow tet):



Nous avons préparé et caractérisé les deux phases $\text{La}_5\text{Ru}_{19}\text{P}_7$ et $\text{Zr}_5\text{Ru}_{19}\text{P}_7$ en se basant sur la formule développée de $\text{Hf}_2\text{CO}_4\text{P}_3$.

Références

- [1] Dhahri E, Madar R et Sénateur J P 1985 *Ann. Chim. Fr.* **10** 15
- [2] Lambert B, Dhahri E, Chaudouët P et Madar R 1985 *J. Less-Common Met.* **108** 353
- [3] Dhahri E 1985 *Thèse* Grenoble
- [4] Fruchart R 1982 *Ann. Chim. Fr.* **7** 563
- [5] Roy-Montreuil J 1982 *Thèse* Orsay
- [6] Pivan J Y, Guérin R et Sergent M 1984 *C. R. Acad. Sci., Paris Série II* **299** 533
- [7] Dhahri E 1996 *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 4351
- [8] Ganglberger E 1968 *Monatsh. Chem.* **99** 557
- [9] Guérin R, El Ghadhraoui H, Pivan J Y, Padiou J et Sergent M 1984 *Mater. Res. Bull.* **19** 1257
- [10] Ganglberger E 1968 *Monatsh. Chem.* **99** 566
- [11] Dhahri E, Boudaya C et Cheikh Rouhou A 1995 *Soc. Tunisienne Phys.*
- [12] Engström I 1965 *Acta. Chem. Scand.* **19** 1924
- [13] Pivan J Y, Guérin R et Sergent M 1984 *C. R. Acad. Sci., Paris Série II* **299** 689