

Analyse cristallochimique de la surstructure de Cr_{12}P_7

R. MADAR, J. P. SENATEUR, ET R. FRUCHART

E.R. 155, ENSIEG, B.P.46, 38402 Saint Martin d'Hères, France

Received September 24, 1984; in revised form November 21, 1984

The problem of the origin of the Cr_{12}P_7 superstructure is still unsolved. We propose a model for this superstructure based on a crystallochemical analysis of the Cr_{12}P_7 structure similar to the one previously used for the description of transition metal phosphides. In our model the superstructure originates from an overstoichiometry in chromium. Since excess atoms cannot be accommodated in the empty prismatic sites, a defect mechanism leading to the observed superstructure is needed to modify the repartition of the sites. © 1985 Academic Press, Inc.

I. Introduction

À la différence de l'approche cristallographique classique qui est basée sur l'analyse géométrique rigoureuse des éléments de symétrie, l'analyse cristallochimique part du principe que les groupements d'atomes reflètent les forces de liaison. Sur le plan géométrique elle s'intéresse spécialement aux environnements locaux ce qui, à l'inverse de l'analyse cristallographique, offre l'avantage de s'accommoder aisément des distorsions locales en les négligeant en première approximation. Dès lors que se trouvent dégagés les principes géométriques de construction de nombreuses phases, l'analyse cristallochimique conduit à une description structurale schématique à la fois simplificatrice et plus large qui se prête bien à l'analyse systématique des forces de liaison et de leur évolution. C'est en particulier ce qui a été fait durant ces dernières années pour les phosphures et arséniures de métaux de transition de formule $\text{MM}'\text{P}$ (1-3). Mais l'analyse cristallochimi-

que permet également une approche déductive des problèmes parfois difficiles qui se posent dans l'analyse des surstructures; partant des causes, les effets sous forme de surstructure deviennent alors prévisibles. C'est ce que nous allons essayer de montrer dans le cas de Cr_{12}P_7 .

Les structures de deux phosphures de chrome Cr_2P et Cr_{12}P_7 ne sont encore que partiellement élucidées. Cr_2P résulte d'une déformation orthorhombique de la structure hexagonale de type Fe_2P (1). La déformation intervient en-dessous de 1030 K, elle conduit à des critaux micromaclés très fortement perturbés par la déformation et qui n'ont pu être analysés par diffraction X. Dans le cas de Cr_{12}P_7 si la structure est globalement bien connue, toutes les tentatives d'interprétation de la surstructure sont pour l'instant demeurées vaines (4).

Nous présentons ici un modèle de cette surstructure déduit d'une analyse cristallochimique plus générale des phases M_2P déficitaires de type $\text{M}_{12}\square_2\text{X}_7$.

II. Rappel des résultats expérimentaux

La structure de Cr_{12}P_7 a été redéterminée récemment par Chun et Carpenter (4) sur des monocristaux préparés par l'un d'entre nous par transport en phase vapeur. Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous:

Hexagonal, Groupe de symétrie de

Laüe $6/m$

Extinctions systématiques: $00l$ avec

$$l = 2n + 1$$

$$d_m = 6.0\text{--}6.4, d_x = 6.03 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Maille élémentaire: $a = 8.981(2) \text{ \AA}$,

$$c = 3.313(2) \text{ \AA}$$

Groupe d'espace $P6_3/m$

$$Z = 1$$

Les faibles réflexions additionnelles observées par Weissenberg et précession en strate $l = 0$ conduisent à une surstructure hexagonale correspondant à sept motifs Cr_{12}P_7 dont les paramètres de maille: $A = 23.761(5) \text{ \AA}$, $C = 3.313(2) \text{ \AA}$; peuvent être déduits de la maille simple par les relations: $A = 2a - b$, $B = a + 3b$, $C = c$; soit dans l'espace réciproque: $A^* = \frac{2}{3}a^* - \frac{1}{3}b^*$, $B^* = \frac{1}{3}a^* + \frac{2}{3}b^*$, $C^* = c^*$.

La symétrie est la même pour les deux mailles. Les longueurs des axes sont liées par la relation $A = \sqrt{7}a$ et le volume de la supermaille est égal à sept fois le volume de la maille élémentaire.

Si à partir d'un réseau plan figurant la projection perpendiculairement à \vec{c} des mailles élémentaires on trace un cercle de rayon $\sqrt{7}a$ centré à l'origine de la maille, on constate qu'il existe deux possibilités de trouver une maille hexagonale de volume sept fois plus grand que celui de la maille élémentaire, compatibles avec une surstructure de la maille initiale. L'introduction de la relation d'orientation déterminée expérimentalement permet d'éliminer une des possibilités (Fig. 1); seule la maille en traits pleins correspond à la surstructure recherchée. C'est donc sur cette maille que va porter l'analyse cristallographique.

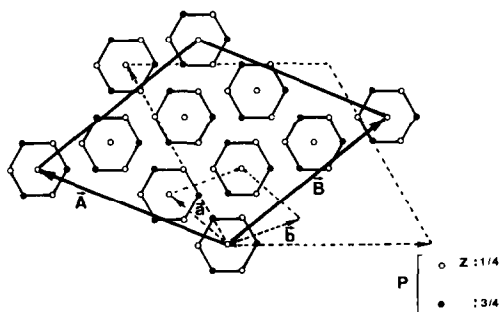


FIG. 1. Relations de volume et d'orientation de la supermaille de Cr_{12}P_7 par rapport à la maille élémentaire.

III. Relations structurales entre Cr_{12}P_7 et les phases M_2P

L'analyse cristallographique de la structure de Cr_{12}P_7 est basée sur celle plus générale des phases de type M_2X (2). Celle-ci prend en compte l'entourage métalloïdique du métal. Dans les trois formes cristallines principales:

—symétrie quadratique de type Fe_2As ($P4/nmm$),

—symétrie hexagonale de type Fe_2P ($P6_2m$),

—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 $[001]$ en structure hexagonale et dans la direction $[010]$ en structure quadratique et orthorhombique (Fig. 2).

En première approximation, on peut donc 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 uniquement les sites pyramidaux, soit uniquement les sites tétraédriques, un site sur deux étant inoccupé pour des raisons d'encombrement stérique. En conséquence, les trois structures mentionnées ci-

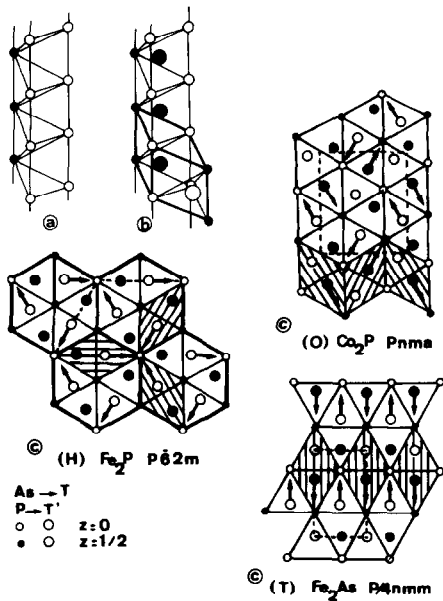


FIG. 2. Description cristallographique des phases M_2X : (a) Canal triangulaire de métalloïde en structure M_2X . (b) Occupation des sites tétraédriques et pyramidaux. (c) Représentation des trois types structuraux caractéristiques des phases M_2X . La flèche indique le sommet de la pyramide contenant l'atome métallique.

dessus peuvent être décrites à partir de trois combinaisons différentes d'un sous-motif de forme rhomboédrique contenant le groupement formulairé $MM'X$.

En particulier la structure de Fe_2P peut être considérée comme un empilement compact de motifs hexagonaux formés par trois sous-motifs rhomboédriques. Par la suite nous appellerons A ce motif élémentaire hexagonal formé par un phosphore central P_I en position $2c$ ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$) et six phosphores P_I et P_{II} constituant l'hexagone, $3P_I$ en position $2c$ ($\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, 0$), $3P_{II}$ en position b ($0, 0, \frac{1}{2}$).

Cette disposition des atomes de phosphore engendre dans A trois sites tétraédriques et trois sites pyramidaux occupés respectivement par Fe_I en position $3f$ [$(x, 0, 0)$, $(0, x, 0)$, $(x, x, 0)$, avec $x = 0,25683$ pour Fe_2P] et par Fe_{II} en position $3g$ [$(x, 0, \frac{1}{2})$, $(0, x, \frac{1}{2})$, $(x, x, \frac{1}{2})$, avec $x = 0,59461$ pour Fe_2P] (8).

Comme nous l'avons montré précédemment (5) la structure de Cr_{12}P_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 Cr_{12}P_7 (Fig. 3). Il en résulte une formule développée $\text{Cr}_9^{\text{Py}}\text{Cr}_3^{\text{Tet}}\square_2^{\text{Pr}}\text{P}_7$ où Cr^{Py} , Cr^{Tet} , \square^{Pr} représentent respectivement un atome de chrome en site pyramidal, tétraédrique et un site prismatique vide. On remarque que le nombre de sites pyramidaux est différent de celui des sites tétraédriques contrairement au cas des phases M_2X précédemment citées.

IV. Mécanisme de défauts

La maille de la surstructure déterminée expérimentalement correspond à sept motifs hexagonaux élémentaires de type A . L'arrangement le plus simple de ces sept A est représentée sur la Fig. 4. Tout défaut, respectant la symétrie hexagonale et entraînant une modification périodique de cet arrangement peut alors se traduire par une surstructure de maille sept fois plus grande que la maille élémentaire, le paramètre c restant constant.

Il existe quatre possibilités de défauts indépendants dans cette structure qui résultent

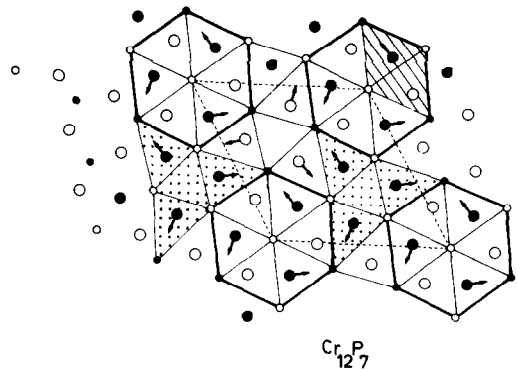


FIG. 3. Schéma de structure de Cr_{12}P_7 .

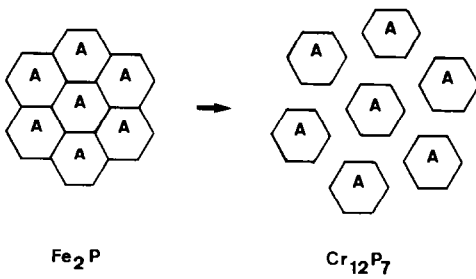


FIG. 4. Représentation schématique de la relation $\text{Fe}_2\text{P}-\text{Cr}_{12}\text{P}_7$.

tent d'une part, de la modification du motif élémentaire $A \rightarrow B$ et d'autre part, de l'arrangement relatif des A et B .

Le motif B peut être engendré à partir de A de trois manières différentes représentées sur la Fig. 5:

- (1) par une translation du phosphore central de $c/2$,
- (2) par une translation des six phosphores externes de $c/2$,
- (3) par la somme des deux translations, équivalente en fait à la deuxième possibilité à un désordre près le l'atome de phosphore central.

Si l'on considère maintenant l'arrangement relatif des A et B le défaut 1 résulte d'une modification du centre de l'arrangement hexagonal formé par les A (BA_6) tandis que le défaut 2 correspond à une modification périodique de la couronne de cet arrangement (B_3A_4) (Fig. 6).

Si l'on combine les deux possibilités de transformation non équivalentes $A-B$

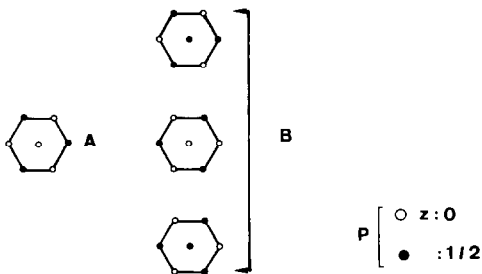


FIG. 5. Mécanismes de défaut résultant de l'arrangement des motifs hexagonaux.

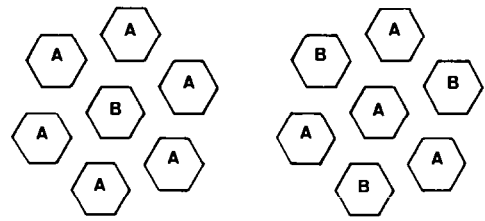


FIG. 6. Mécanismes de transformation $A-B$.

avec les deux arrangements des A et B , on obtient à partir du bloc hexagonal $7 \times A$, les quatre blocs représentés sur la Fig. 7. (BA_6 —surstructures 1_2 et 2_2 ; B_3A_4 —surstructures 1_1 et 2_1). La principale différence entre ces quatre solutions réside dans le maintien (Bloc 2_1) ou la disparition des sites prismatiques triangulaires (Blocs 1_1 , 1_2 , 2_2).

Les solutions engendrées par le déplacement de l'atome de phosphore en $(0, 0, 0)$ (2_1 et 2_2) ont déjà été considérées pour la détermination de la structure de Cr_{12}P_7 (4). Cette translation, assimilable à un désordre, ne saurait donc être prise en compte pour la détermination de l'origine de la surstructure; par contre son effet pourrait s'ajouter à ceux de l'autre solution. Aussi dans la représentation des surstructures nous avons laissé l'intérieur des hexagones de base A et B vides, schématisant ainsi cette possibilité de translation.

La différence entre les défauts représentés dans les blocs 1_1 et 1_2 apparaît claire-

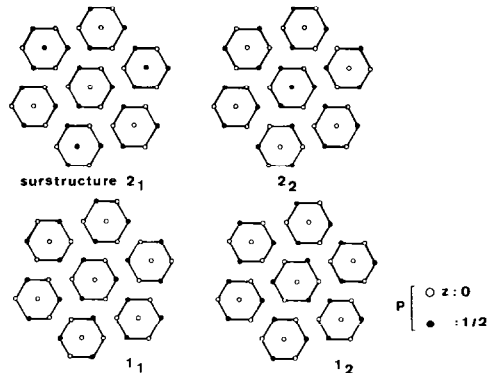


FIG. 7. Possibilités de défauts résultant de la combinaison des mécanismes précédents.

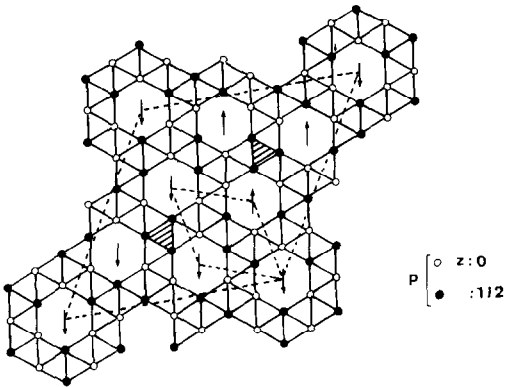


FIG. 8. Surstructure générée à partir du défaut 1_1 .

ment à l'examen des surstructures correspondantes engendrées par la disposition de ces blocs aux sommets de la supermaille. Dans le premier cas (Fig. 8), les quatorze sites prismatiques triangulaires correspondant aux sept mailles Cr_{12}P_7 ont été transformés en sites pyramidaux et tétraédriques mais deux nouveaux sites prismatiques sont apparus et la formule développée peut s'écrire $\square_2^{\text{Pr}}\square_{12}^{\text{Py.Tet}}\text{Cr}_{84}\text{P}_{49}$. Dans le second cas (Fig. 9) huit sites prismatiques triangulaires sont conservés et la formule développée peut s'écrire $\square_8^{\text{Pr}}\square_{16}^{\text{Py.Tet}}\text{Cr}_{84}\text{P}_{49}$.

Dans les deux cas, une fois fixé le réseau de phosphore, il convient de choisir a priori la côte des atomes métalliques. En effet, contrairement au cas de Fe_2P où le nombre de tétraèdres est égal à celui de pyramides

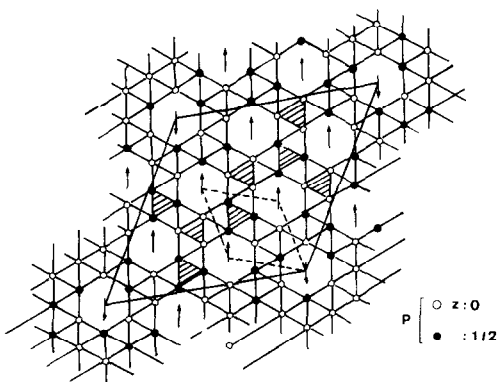


FIG. 9. Surstructure générée à partir du défaut 1_2 .

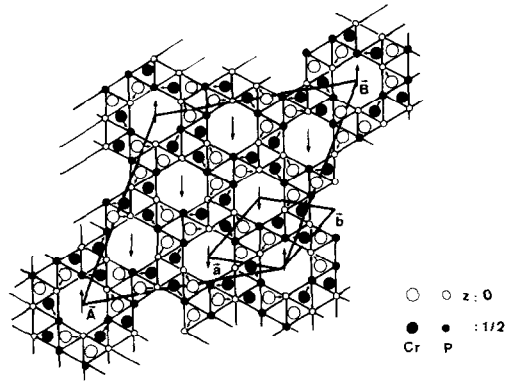


FIG. 10. Répartition des atomes de Cr dans la surstructure résultante de défaut 1_1 .

indépendamment de la position des atomes métalliques, dans le cas de Cr_{12}P_7 et des surstructures qui en découlent, la répartition en sites tétraédriques et pyramidaux occupés ou vides dépend de la côte des atomes métalliques dans les sites entourant les blocs de type Fe_2P . La préférence du Cr dans Cr_{12}P_7 pour les sites pyramidaux nous conduit à choisir une répartition des atomes métalliques qui favorise une occupation maximum de ces sites (Figs. 10, 11).

V. Discussion

De l'analyse précédente il ressort que la surstructure est vraisemblablement liée à la répartition des sites en tétraèdres,

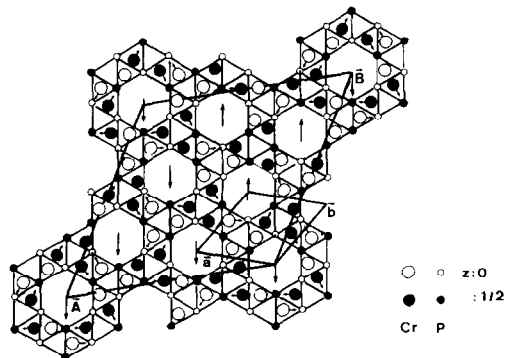


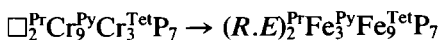
FIG. 11. Répartition des atomes de Cr dans la surstructure résultante du défaut 1_2 .

pyramides et prismes et donc à l'occupation sélective de ces sites par les atomes de chrome. Cr_{12}P_7 est caractérisée par un domaine de composition restreinte avec un faible excès de chrome par rapport à la composition stoechiométrique $\frac{1}{2}$.

L'explication de la surstructure passe donc forcément par une analyse cristallographique de la répartition des différents sites et de leur taux d'occupation.

Dans Cr_{12}P_7 stoechiométrique, le chrome occupe uniquement les sites pyramidaux et tétraédriques, les sites prismatiques sont inoccupés. L'explication qui en est donnée généralement est d'ordre stérique. En effet, si le polyèdre de phosphore est suffisamment large pour contenir un atome de chrome, la présence de chrome dans les sites pyramidaux adjacents, à la même côte, conduirait, en cas d'occupation, à des distances Cr-Cr de 1.614 Å beaucoup trop courtes.

Cependant l'occupation de ces prismes est possible, soit par des atomes fortement électropositifs: Zr, terre rare, exemple $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ (6) soit par des atomes électronégatifs: P, exemple $\text{Ni}_6\text{Nb}_6\text{P}_7$ (7). Dans les phases de type $(R.E)_2M_{12}X_7$, l'occupation des prismes s'accompagne d'un déplacement généralisé des atomes métalliques de $c/2$ par rapport aux positions occupées dans Cr_{12}P_7 . Ce déplacement a pour effet d'inverser le rapport du nombre de pyramides au nombre de tétrèdres:



On remarquera que cette opération s'accompagne du remplacement du Cr, stable en site pyramidal, par le fer ou le nickel, stables en site tétraédriques (1).

D'un point de vue purement stérique, l'insertion d'atomes de Cr excédentaires dans les sites prismatiques est donc possible à condition d'inverser les sites pyramidaux et tétraédriques par un déplacement généralisé des atomes de Cr. Cette solution présente cependant trois inconvénients majeurs:

—L'occupation du site prismatique par le chrome devrait logiquement conduire à une solution solide totale entre Cr_{12}P_7 et une phase nouvelle de composition Cr_2P , ce qui n'est pas le cas puisque d'une part Cr_{12}P_7 présente un domaine de stoechiométrie étroit et d'autre part Cr_2P est de structure orthorhombique.

—Le chrome serait placé en site prismatique alors qu'il occupe généralement dans ces composés des sites pyramidaux ou tétraédriques.

—Le nombre de sites tétraédriques occupés serait supérieur à celui des sites pyramidaux en contradiction avec la préférence du chrome pour ce dernier conformément au principe d'occupation des sites en fonction de l'électronégativité du métal (1).

Les mécanismes de défauts liés aux surstructures proposées, dont la conséquence est la transformation de sites prismatiques triangulaires en sites tétraédriques et pyramidaux, pourraient donc constituer une solution à l'insertion d'atomes de Cr excédentaires dans la structure de Cr_{12}P_7 . Cependant le choix entre les deux modèles proposés dépasse les possibilités de l'analyse cristallographique et demande une comparaison précise des intensités mesurées et calculées pour les deux configurations proposées.

Références

1. R. FRUCHART, *Ann. Chim. Fr.* **7**, 563 (1982).
2. A. ROGER, Thèse, Orsay (1970).
3. J. ROY-MONTREUIL, Thèse, Orsay (1982).
4. H. K. CHUN ET G. B. CARPENTER, *Acta Crystallogr. B* **35**, 30 (1979).
5. S. MAAREF, R. MADAR, P. CHAUDOUET, J. P. SENATEUR, ET R. FRUCHART, *J. Solid State Chem.* **40**, 131 (1981).
6. W. JEITSCHKO, D. J., BRAUN, R. H. ASHCRAFT, ET R. MARCHAND, *J. Solid State Chem.* **25**, 309 (1978).
7. R. GUERIN, M. POTEL, ET M. SERGENT, "Abstracts of the VI International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Stuttgart" (1979).
8. B. CARLSSON, M. GÖLIN, ET S. RUNDQVIST, *J. Solid State Chem.* **8**, 57 (1973).