

# La structure cristalline de Cr<sub>2</sub>P: Distorsion orthorhombique de la structure hexagonale de type Fe<sub>2</sub>P

M. Artigas

*Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Ciudad Universitaria s/n, 50009 Zaragoza, Spain*

M. Bacmann et D. Fruchart

*Laboratoire de Cristallographie (C.N.R.S.), B.P. 166, 38042 Grenoble Cedex 09, France*

et

R. Fruchart

*Laboratoire des Matériaux et de Génie Physique U.A. 1109 (C.N.R.S.), Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble, 38402 St. Martin d'Hères, France*

Received October 17, 1994; in revised form February 8, 1995; accepted February 12, 1996

La structure cristalline du composé Cr<sub>2</sub>P a été affinée par la méthode de Rietveld, à partir d'un diagramme de diffraction neutronique sur poudre. Elle est orthorhombique, de groupe spatial *Imm2*, et paramètres de maille  $a = 6,6097(1)$  Å,  $b = 10,4023(2)$  Å,  $c = 6,3371(1)$  Å. Elle dérive du type hexagonal Fe<sub>2</sub>P par un mécanisme de déformation, mettant en jeu des déplacements importants de certains atomes de chrome suivant l'axe *c* hexagonal qui donnent lieu à un renforcement de quelques liaisons chrome–chrome dans cette direction. La déformation est le résultat d'une compétition entre les interactions *d–d* et les interactions *d–p*, le renforcement relatif des premières s'effectue au détriment des secondes.

The crystal structure of Cr<sub>2</sub>P has been determined using the profile refinement method from neutron diffraction data. It is orthorhombic, space group *Imm2*, and lattice parameters  $a = 6.6097(1)$  Å,  $b = 10.4023(2)$  Å,  $c = 6.3371(1)$  Å. The crystal structure derives from the hexagonal Fe<sub>2</sub>P-type by a distortion mechanism which implies atomic shifts of the Cr atoms parallel to the hexagonal *c* axis leading to the formation of Cr–Cr bonds in this direction. The distortion results from an interplay between the competing *d–d* and *d–p* hybridizations. © 1996 Academic Press, Inc.

## INTRODUCTION

Les phases *MM'X* (*M*, *M'* = métaux de transition, *X* = P, As, Si, Ge) cristallisent essentiellement dans l'une des trois structures suivantes: hexagonale de type Fe<sub>2</sub>P (*P6̄2m*,

$a = 5,865$  Å,  $c = 3,456$  Å (1)), quadratique de type Fe<sub>2</sub>As (*P4/nmm*,  $a = 3,644$  Å,  $c = 5,985$  Å, (2)) et orthorhombique de type Co<sub>2</sub>P ( $a = 5,646$  Å,  $b = 3,513$  Å,  $c = 6,608$  Å (3)).

Par ailleurs on connaît un certain nombre de composés proches du type Fe<sub>2</sub>P dont la structure en dérive par un mécanisme de déformation. Alors que le siliciure NbMnSi cristallise selon le groupe hexagonal *P6̄2m* (type Fe<sub>2</sub>P) (4), l'existence de déformations orthohexagonales a été signalée dans les composés TaMnGe, TaMnSi, et NbFeGe (5). La maille cristalline est liée à celle du type Fe<sub>2</sub>P par les relations de paramètres  $a_{\text{ort}} \sim 2c_{\text{hex}}$ ,  $b_{\text{ort}} \sim a_{\text{hex}} \sqrt{3}$ ,  $c_{\text{ort}} \sim a_{\text{hex}}$ . Lors de la résolution de la structure de TiFeSi par Jeitschko (6), le groupe d'espace *Ima2* (7) associé à ce type de déformation a été précisé. Par la suite d'autres siliciures et germaniures ont été identifiés comme ayant le même groupe de symétrie (8–10).

Un autre mode de déformation orthohexagonale a été mis en évidence dans CrRuAs (11), VPdAs et le système (Cr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>P avec  $0 \leq x \leq 0,5$  (12), et également à basse température dans les systèmes Fe<sub>2</sub>(P<sub>1-x</sub>As<sub>x</sub>) ( $0,4 \leq x \leq 0,6$ ) (12) et Fe<sub>2</sub>(P<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub>) ( $0,20 \leq x < 0,36$ ) (13, 14). Dans ce cas, le groupe d'espace proposé est *Imm2* (12, 13). Le composé Cr<sub>2</sub>P qui est hexagonal à haute température, présente une importante déformation orthohexagonale en dessous de 740°C. Sur des monocristaux, cette transition entraîne un important micromaclage qui interdit une analyse cristallographique précise. La détermination structurale a donc été effectuée à partir d'un diagramme de diffraction sur poudre aux neutrons.

## PARTIE EXPERIMENTALE

## Synthèse

Cr<sub>2</sub>P a été préparé par réaction de diffusion contrôlée de la vapeur de phosphore sur du chrome en poudre en ampoule de silice scellée sous vide, dans un four à gradient de température. Après combinaison du phosphore, l'échantillon est broyé puis soumis à des recuits d'homogénéisation à 750°C.

## Analyse cristallographique

*Diffraction aux rayons X et aux neutrons.* Les clichés de diffraction ont été enregistrés sur une chambre photographique de focalisation du type Guinier–Hägg (50,3 mm de rayon), avec le rayonnement du Cr ( $K\alpha_1$ ) et analysés à l'aide d'un microphotomètre (le silicium de haute pureté (99,999%) sert d'étalon interne). Les paramètres de maille ont été affinés par une méthode de moindres carrés, en utilisant le programme local CELREF (15).

Le diagramme de poudre aux neutrons a été enregistré à la température ambiante sur le diffractomètre à haute résolution D1A de l'Institut Laue-Langevin, Grenoble (France). Les conditions d'enregistrement sont rassemblées dans le Tableau 1.

*Groupe spatial.* Le cliché de poudre de Cr<sub>2</sub>P a été indexé sur la base d'une maille orthorhombique de paramètres  $a = 6,6051(2)$ ,  $b = 10,3990(3)$ ,  $c = 6,3283(2)$  Å, en accord avec ceux reportés précédemment (12). La confrontation avec celui de TiFeSi ( $a = 6,997(2)$ ,  $b = 10,830(5)$ ,  $c = 6,287(2)$  Å) (6) fait apparaître l'analogie des mailles cristallines respectives. Autre similitude, toutes les réflexions du diagramme de poudre obéissent à la condition de réflexion  $h + k + l = 2n$ , caractéristique d'une maille orthorhombique centrée. Cependant, nous constatons dans les clichés de poudre aux rayons X, la présence de réflexions  $h0l$  avec  $h \neq 2n$ , telles que (103) et (301), qui sont incompatibles avec le plan de glissement  $a$  du groupe spatial  $Ima2$ . Il n'y a alors que trois groupes d'espace orthorhombiques centrés possibles:  $Imm2$ ,  $Immm$ , et  $I2_12_12_1$  (7). N'étant pas des sous groupes de  $P62m$ , les deux derniers ne peuvent être pris en considération. Nous confirmons donc le groupe  $Imm2$  déjà proposé pour CrRuAs (12) et Fe<sub>2</sub> ( $P_{1-x}Si_x$ ) (13).

*Modèle structural de départ.* La structure de Fe<sub>2</sub>P (1) peut être décrite dans le groupe d'espace  $P\bar{6}2m$  de deux façons différentes. Dans le premier cas, les atomes situés sur les sites  $1b$  (non-métal) et  $3g$  (métal), correspondent dans le groupe  $Imm2$  aux positions  $4c$  (non-métal), et  $4c$  et  $8e$  (métal). Dans le deuxième cas, les mêmes atomes  $1a$  (non-métal) et  $3f$  (métal) correspondent aux positions  $2a$  et  $2b$  (non-métal) et  $2a$ ,  $2b$ ,  $4d$ , et  $4d$  (métal). Avec l'exemple de ces positions, on montre que les deux modèles struc-

TABLEAU 1  
Conditions d'enregistrement du diagramme neutronique de poudre et facteurs d'accord en fin d'affinement

Groupe spatial	$Imm2$
Paramètres de maille	
$a$ (Å)	6,6097(1)
$b$ (Å)	10,4023(2)
$c$ (Å)	6,3371(1)
Diffractomètre	ILL-D1A
$\lambda$ (Å)	1,594
Domaine angulaire ( $^\circ 2\theta$ )	10–132
Pas angulaire ( $^\circ 2\theta$ )	0,05
Décalage de zéro ( $^\circ 2\theta$ )	0,0750(7)
Nombre de réflexions	270
Nombre de paramètres	39
Fonction de profil	pseudo-Voigt
Paramètres de profil	
$\eta$	0,36(1)
$U$	0,087(7)
$V$	-0,151(12)
$W$	0,179(5)
Facteurs d'accord <sup>a</sup>	
$R_p$	0,044
$R_{wp}$	0,060
$R_c$	0,033
$R_B$	0,046
$\chi^2$	3,3

<sup>a</sup> Les facteurs d'accord sont définis comme suit:  $R_{wp} = [\sum w_i(y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum w_i y_{i,o}^2]^{1/2}$ ,  $R_p = [\sum (y_{i,o} - y_{i,c})^2 / \sum y_{i,o}^2]^{1/2}$ ,  $R_c = [N - P + C / \sum w_i y_{i,o}^2]^{1/2}$ ,  $R_B = [\sum (I_{hkl,o} - I_{hkl,c}) / \sum I_{hkl,o}]$ ,  $\chi^2 = [R_{wp} / R_c]^2$ , où  $y_{i,o}$  et  $y_{i,c}$  représentent le nombre de coups par pas,  $w_i$  le poids assigné à chaque valeur expérimentale,  $I_{hkl,o}$  et  $I_{hkl,c}$  la valeur observée et calculée, respectivement, de l'intensité intégrée correspondant à la réflexion d'indices  $hkl$ ,  $N$  est le nombre total de pas,  $P$  le nombre total de paramètres, et  $C$  le nombre de contraintes entre les paramètres.

turaux décrits selon  $Imm2$ , se distinguent par des symétries locales différentes.

*Affinement de la structure.* Les structures correspondant aux deux modèles décrits ci-dessus ont été affinées par la méthode de Rietveld à partir d'un diagramme de diffraction neutronique sur poudre, en utilisant le programme FULLPROF (16). Le bruit de fond a été décrit par une fonction polynomiale de degré 5, et le profil des réflexions de Bragg a été modélisé par une fonction de type pseudo-Voigt. Les paramètres suivants ont été affinés: *paramètres de profil* (largeur à mi hauteur (3), asymétrie (1), décalage de zéro (1), paramètre  $\eta$  décrivant la proportion de la composante lorentzienne de la fonction pseudo-Voigt (1)); *paramètres de structure* (facteur d'échelle (1), paramètres de maille (3), coordonnées cristallographiques (16 au modèle 1 et 15 au modèle 2), facteurs de température isotropes (9)). Le premier de ces modèles n'a pas donné

TABLEAU 2

Cr<sub>2</sub>P; Paramètres de position et d'agitation thermique isotrope *B* (en Å<sup>2</sup>), avec les déviations standards entre parenthèses

Atomes	Sites	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>B</i> (Å <sup>2</sup> )
Cr(1)	2 <i>a</i>	0	0	0,3813(10)	1,0(1)
Cr(2)	2 <i>b</i>	0	0,5	0,9392(10)	1,1(1)
Cr(3)	4 <i>d</i>	0,5	0,2896(4)	0,3462(10)	0,75(7)
Cr(4)	4 <i>d</i>	0	0,2908(4)	0,2681(8)	0,90(8)
Cr(5)	4 <i>c</i>	0,2055(5)	0	0,7412(6)	0,40(6)
Cr(6)	8 <i>e</i>	0,2892(4)	0,1245(2)	0,1280(5)	0,53(5)
P(1)	2 <i>a</i>	0	0	0,0274(8)	0,67(7)
P(2)	2 <i>b</i>	0	0,5	0,4274(8)	0,83(7)
P(3)	8 <i>e</i>	0,2680(3)	0,3337(2)	0	0,61(3)

lieu à convergence, seul le second modèle a pu être affiné. Les conditions d'enregistrement du diagramme ainsi que les facteurs d'accord sont rassemblés dans le Tableau 1. Les valeurs finales des paramètres de position et les principales distances interatomiques sont rassemblées dans les Tableaux 2 et 3 respectivement, et les diagrammes observé, calculé et différence sont présentés dans la Figure 1.

### DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

La structure de Cr<sub>2</sub>P, représentée dans la Figure 2a, en projection sur le plan (100), dérive de celle de type Fe<sub>2</sub>P (Figure 2b). Le passage de la symétrie hexagonale à la symétrie orthorhombique se traduit par un déplacement important de certains atomes par rapport à leurs positions idéales.

En prenant l'environnement métalloïdique du métal pour base dans la description des phases *MM'X* (17), les atomes de non-métal forment alternativement des tétraèdres et des pyramides à base carrée qui s'empilent en dessinant des canaux de section triangulaire, orientés parallèlement à la direction de l'axe le plus court de la maille (Figure 3a). Les atomes métalliques, contenus dans les canaux, occupent alternativement soit les sites tétraédriques soit les sites pyramidaux. Il est alors avantageux de rapporter les trois structures essentielles de ces phases à une unité structurale commune contenant le groupement formulaire sous forme d'un assemblage pseudo-rhomboédrique (Figure 3b), constitué de deux sites tétraédriques et deux sites pyramidaux (17). Les trois types cristallins fondamentaux des phases *MM'X* correspondent alors à trois modes d'empilement différents de ce sous-motif (Figures 3c, 3d, et 3e).

La structure de type Fe<sub>2</sub>P (Figure 2b) contient deux types de sites métalliques, *M*(1) (site 3*f*; *x*,0,0) et *M*(2) (site 3*g*; *x*,0,1/2), qui occupent, respectivement, les tétraèdres et les pyramides à base carrée formées par le réseau de

phosphore. Elle se différencie des structures voisines de types Fe<sub>2</sub>As et Co<sub>2</sub>P par l'existence d'amas triangulaires constitués de trois atomes métalliques *M*(1) en site tétraédrique de phosphore (Figure 2b). Ceux-ci s'empilent dans la direction de l'axe *c* donnant lieu à des colonnes de prismes triangulaires qui sont occupés par les atomes de non-métal P(2) (site 1*b*; 0,0,1/2) (Figure 4). Les distances métal-métal au niveau de ces amas triangulaires sont les plus courtes distances intermétalliques de la maille (2,61 Å dans le cas précis de Fe<sub>2</sub>P (1)), étant très peu supérieures au diamètre de Goldschmidt du fer ( $2r_{\text{Fe}} = 2,54$  Å) (18).

Les distances interatomiques dans Cr<sub>2</sub>P suivent la tendance générale rencontrée dans les phases *MM'X*. Les distances chrome-phosphore sont inférieures à la somme des rayons atomiques de Goldschmidt ( $r_{\text{Cr}} + r_{\text{P}} = 2,38$  Å) (18, 19) au niveau des sites tétraédriques de phosphore (avec la seule exception de  $d(\text{Cr}(6)\text{-P}(3)) = 2,427(3)$  Å),

TABLEAU 3

Cr<sub>2</sub>P; Principales distances interatomiques, en Å, avec les déviations standards entre parenthèses

		<i>d</i> (Å)	$\Delta_{ij}^a$			<i>d</i> (Å)	$\Delta_{ij}^a$
Cr(1)	2 Cr(5)	2,655(7)	+3,7	Cr(4)	1 Cr(3)	2,801(7)	+9,4
	4 Cr(6)	2,812(5)	+9,8		2 Cr(6)	2,727(4)	+6,5
	2 Cr(4)	3,109(5)	+21,4		2 Cr(5)	2,925(4)	+14,3
	1 P(1)	2,243(8)	-5,8		2 Cr(6)	2,814(5)	+9,9
	4 P(3)	2,431(3)	+2,2		1 Cr(1)	3,109(5)	+21,4
Cr(2)	2 Cr(5)	2,729(6)	+6,6	Cr(5)	1 Cr(1)	2,655(7)	+3,7
	4 Cr(6)	2,741(5)	+7,0		1 Cr(2)	2,729(6)	+6,6
	2 Cr(4)	3,012(6)	+17,7		2 Cr(3)	2,660(4)	+3,9
	2 Cr(3)	3,070(4)	+19,9		2 Cr(4)	2,925(4)	+14,3
	4 P(3)	2,506(2)	+5,2		2 Cr(6)	2,827(5)	+10,4
	1 P(2)	3,093(8)	+30,0		1 Cr(5)	2,717(5)	+6,1
	1 P(2)	3,245(8)	+36,3		1 P(2)	2,276(4)	-4,4
Cr(3)	2 Cr(5)	2,660(4)	+3,9	Cr(6)	1 Cr(1)	2,812(5)	+9,8
	2 Cr(6)	2,608(4)	+1,9		1 Cr(2)	2,741(5)	+7,0
	2 Cr(6)	2,764(4)	+8,0		1 Cr(3)	2,608(4)	+1,9
	1 Cr(4)	2,801(7)	+9,4		1 Cr(3)	2,764(4)	+8,0
	1 Cr(2)	3,070(4)	+19,9		1 Cr(4)	2,727(7)	+6,3
	2 P(3)	2,394(3)	+0,6		1 Cr(4)	2,814(5)	+9,9
	2 P(3)	2,716(4)	+14,1		1 Cr(5)	2,827(5)	+10,4
	1 P(1)	2,472(5)	+3,9		1 Cr(6)	2,590(3)	+1,1
			1 Cr(6)	2,787(4)	+8,9		
			1 P(2)	2,288(4)	-3,9		
			1 P(3)	2,327(3)	-2,2		
			1 P(3)	2,427(3)	+1,9		
			1 P(1)	2,395(3)	+0,6		

<sup>a</sup>  $\Delta_{ij} = 100 * ([d_{ij}/r_i + r_j] - 1)$ , où  $d_{ij}$  est la distance interatomique expérimentale, et  $r_i$  et  $r_j$  sont les rayons atomiques des atomes impliqués.

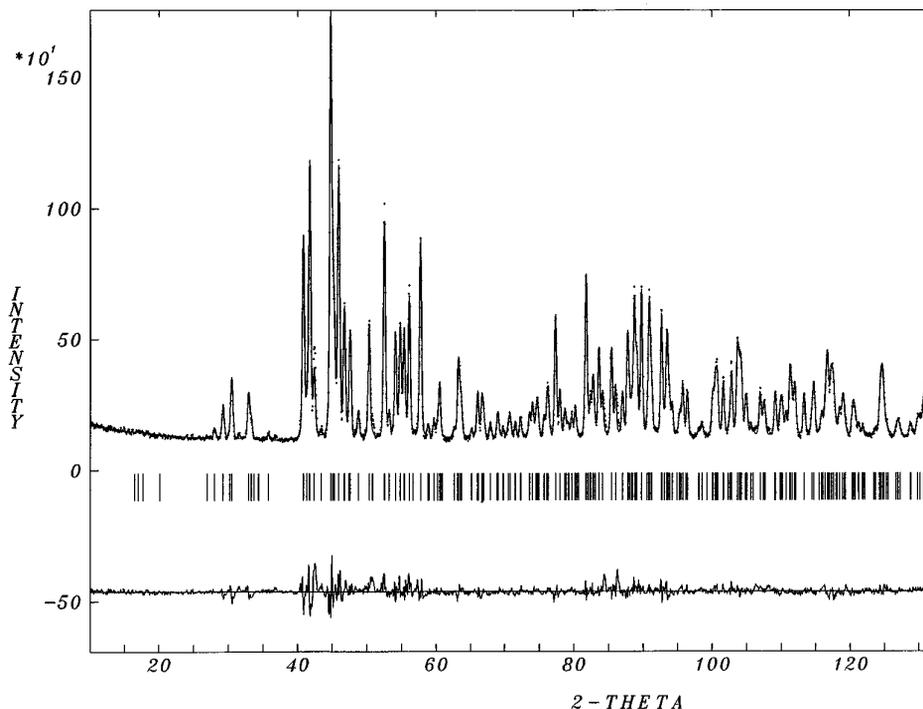


FIG. 1. Cr<sub>2</sub>P; diagramme de diffraction neutronique sur poudre enregistré au diffractomètre D1A de l'Institut "Laue-Langevin" (Grenoble). Les astérisques représentent les points expérimentaux, le trait continu représente le profil calculé à partir des données de l'affinement (Tableau 2), et la courbe inférieure représente la différence entre les profils observé et calculé. Les traits verticaux de la partie inférieure représentent les positions angulaires des réflexions permises pour Cr<sub>2</sub>P.

et supérieures au niveau des sites pyramidaux (avec la seule exception de  $d(\text{Cr}(1)\text{-P}(1)) = 2,243(3) \text{ \AA}$ ). Les distances chrome-chrome sont en général légèrement supérieures au diamètre de Goldschmidt ( $2r_{\text{Cr}} = 2,56 \text{ \AA}$ ).

La déformation conduisant au type Cr<sub>2</sub>P implique des déplacements atomiques par rapport aux positions idéales de la structure de type Fe<sub>2</sub>P.

*a. Déplacements des atomes métalliques.* Nous constatons d'abord les déplacements importants suivant la direction (100) (parallèle à l'axe  $c$  de Fe<sub>2</sub>P) de certains atomes de chrome situés en site tétraédrique de phosphore. Ces déplacements, de l'ordre de 0,25–0,30 Å par rapport aux positions idéales, conduisent à des distances métal-métal (entre amas triangulaires) alternativement longues et courtes selon la direction de l'axe  $a$  (Figure 4b). Les distances courtes ainsi apparues, 2,717(5) et 2,787(4) Å, un peu supérieures au diamètre atomique de Goldschmidt du chrome ( $2c_{\text{Cr}} = 2,56 \text{ \AA}$ ), deviennent comparables aux distances chrome-chrome au niveau des amas triangulaires, et sont donc significatives de l'existence de liaisons chrome-chrome. L'apparition des distances courtes reliant les amas triangulaires constitue un premier fait marquant dans Cr<sub>2</sub>P (les distances entre amas triangulaires dans les phases isotypes de Fe<sub>2</sub>P, sont égales au paramètre  $c$  hexa-

gonal et prennent des valeurs comprises entre 3,38 et 3,65 Å, très supérieures aux diamètres atomiques des métaux de transition). Une conséquence directe des déplacements des atomes de chrome est l'important étirement des amas triangulaires par rapport à la structure type Fe<sub>2</sub>P. Les triangles ne sont plus équilatéraux mais isocèles et allongés suivant [001]. Cet allongement est très marqué, avec une distance courte (2,590(3) Å) et deux nettement plus longues (2,827(5) Å). La première distance reste comparable à la distance fer-fer existant au niveau des amas triangulaires dans Fe<sub>2</sub>P (2,61 Å (1)), avec des atomes à rayons atomiques très similaire.

*b. Déplacements des atomes de phosphore.* Les déplacements alternés des atomes de chrome en sites tétraédriques conduisant alternativement au raccourcissement et à l'allongement des distances chrome-chrome entraînent la mise en zig-zag de la chaîne de phosphore P(1) et P(2) traversant les amas triangulaires. Il résulte de la mise en zig-zag de la chaîne de phosphore des modifications importantes de la coordinence métalloïdique des atomes Cr(1) et Cr(2). Ces atomes occupent les sites pyramidaux de phosphore qui alternativement se dilatent et se contractent fortement sous les effets additifs:

—un déplacement alterné des atomes de phosphore P(1) et P(2) situés aux sommets des pyramides, tel que la

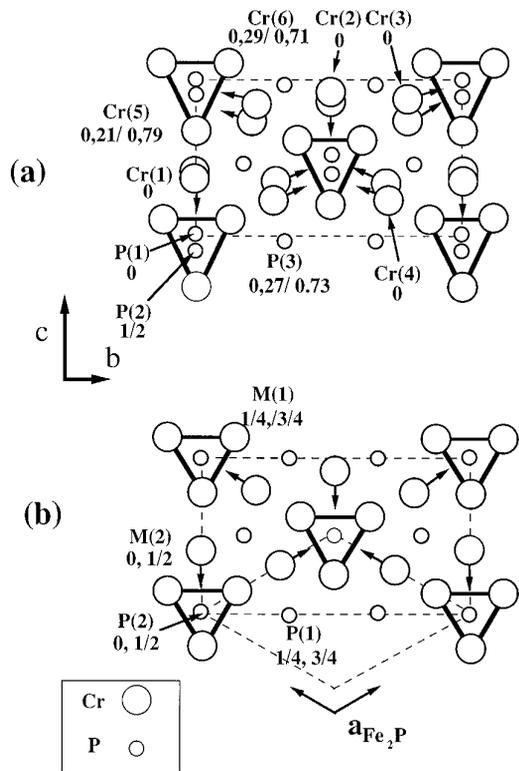


FIG. 2. Représentation schématique des structures de (a)  $\text{Cr}_2\text{P}$ , en projection sur le plan (100), et (b)  $\text{Fe}_2\text{P}$  en projection sur le plan (001), mettant en relief les amas triangulaires formés par les atomes métalliques en site tétraédrique de phosphore. Les deux structures sont décrites dans la maille orthorhombonale, et les chiffres indiquent les valeurs des coordonnées atomiques suivant la direction de projection.

hauteur des pyramides s'allonge et se réduit dans la direction de l'axe  $c$ .

—un déplacement alterné des atomes P(3) suivant la direction [100] qui conduit à une augmentation et à une diminution de la surface des bases rectangulaires des pyramides (le déplacement de P(3) plus faible est de l'ordre de  $0,1 \text{ \AA}$ ).

Le second fait essentiel est donc la différence importante de l'ordre de 40% des volumes des deux sites pyramidaux entourant Cr(1) ( $10,58 \text{ \AA}^3$ ) et Cr(2) ( $14,78 \text{ \AA}^3$ ). Les distances moyennes chrome–phosphore au niveau des deux sites reflètent cette différence (Tableau 4).

Les variations les plus marquées des distances chrome–phosphore au niveau des sites pyramidaux correspondent aux distances entre les atomes de chrome et les atomes de phosphore qui occupent les sommets des pyramides, atomes qui forment les chaînes en zig-zag: les distances Cr(1)–P(1) ( $2,243(8) \text{ \AA}$ ) sont particulièrement courtes, tandis que les distances Cr(2)–P(2) ( $3,093(8) \text{ \AA}$ ) deviennent très longues. Les distances Cr(1)–P(1) sont même inférieures aux distances chrome–phosphore au niveau des

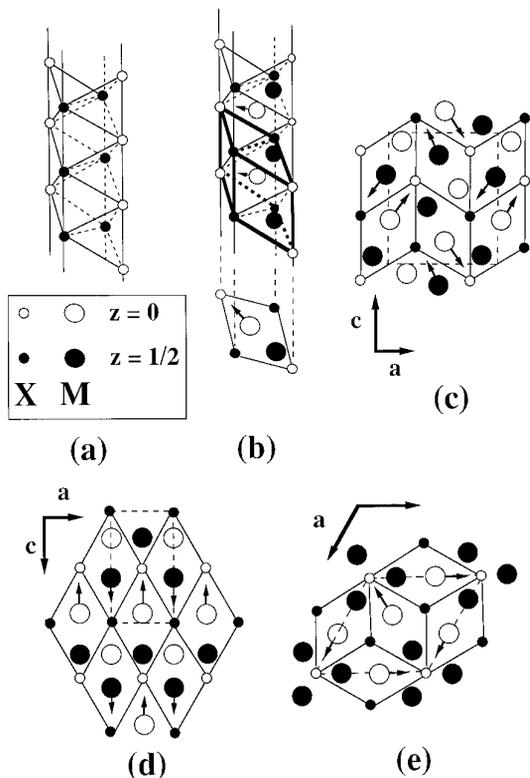


FIG. 3. Représentation schématique du mode d'organisation du réseau de non-métal dans les trois types structuraux fondamentaux des phases  $MM'X$  (a) canaux à section triangulaire, (b) unité pseudo-rhomboédrique (la flèche indique le sommet du site pyramidal occupé), et représentation sur un plan perpendiculaire à la direction des canaux, des trois types fondamentaux (c)  $\text{Co}_2\text{P}$ , (d)  $\text{Fe}_2\text{As}$ , et (e)  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

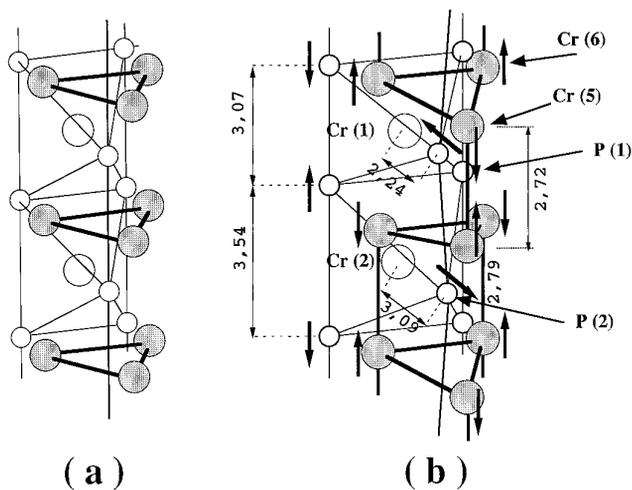


FIG. 4. Comparaison des amas triangulaires des atomes métalliques dans les types (a)  $\text{Fe}_2\text{P}$  et (b)  $\text{Cr}_2\text{P}$ . Les cercles gris et blancs représentent respectivement les atomes de chrome en site tétraédrique et pyramidal de phosphore, les petits cercles représentent les atomes de phosphore. Les flèches indiquent le sens des déplacements atomiques par rapport aux positions idéales dans le type  $\text{Fe}_2\text{P}$ .

TABLEAU 4

Cr<sub>2</sub>P: Distances interatomiques correspondant au voisinage métalloïdique immédiat des atomes Cr(1) et Cr(2), et volume des sites pyramidaux formés par les atomes de phosphore

	$d$ (Å)		$d$ (Å)
Cr(1) 1 × P(1)	2,243(8)	Cr(2) 1 × P(2)	3,093(8)
4 × P(3)	2,431(3)	4 × P(3)	2,506(2)
Distance moyenne Cr-P (Å)	2,39		2,62
$\Delta_{ij}^a$	-6,6		+2,3
Volume de la pyramide (Å <sup>3</sup> )	10,58		14,76

<sup>a</sup>  $\Delta_{ij} = 100 * ([d_{ij}/r_i + r_j] - 1)$ , où  $d_{ij}$  est la distance interatomique expérimentale, et  $r_i$  et  $r_j$  sont les rayons atomiques des atomes impliqués.

sites tétraédriques ce qui constitue une situation tout à fait singulière dans la série de composés  $MM'X$ . En effet, les distances métal-non-métal les plus courtes au niveau du site pyramidal dans une phase de type Fe<sub>2</sub>P se trouvent dans Ni<sub>2</sub>P (20), avec des valeurs 2,37 et 2,46 Å, qui sont supérieures aux distances courtes homologues trouvées dans Cr<sub>2</sub>P (à plus forte raison compte tenu des rayons atomiques  $2r_{Ni} = 2,50$  Å,  $2r_{Cr} = 2,56$  Å). Les distances chrome-phosphore au niveau du site pyramidal en expansion sont très supérieures (de l'ordre de 30%) à la somme des rayons atomiques, indiquant un fort relâchement de l'interaction chrome-phosphore.

## DISCUSSION

Le phosphore Cr<sub>2</sub>P présente une structure cristalline qui dérive du type Fe<sub>2</sub>P par une déformation orthorhombique distincte de celle existant dans le composé TiFeSi (6). Cependant on peut souligner l'analogie des mécanismes de transformation de la structure de type Fe<sub>2</sub>P avec la mise en zig-zag d'une chaîne de silicium dans TiFeSi et de façon similaire de la chaîne de phosphore homologue dans Cr<sub>2</sub>P (Figure 2a: chaîne P(1)–P(2)). Ces mises en zig-zag s'effectuent dans des plans perpendiculaires (plan  $ab$  dans TiFeSi, plan  $ac$  dans Cr<sub>2</sub>P) et impliquent le doublement du paramètre:  $a_{orth} = 2c_{hex}$ .

La déformation conduisant à la structure de Cr<sub>2</sub>P pourrait être attribuée à une instabilité de Peierls (21) donnant lieu à une dimérisation des chaînes infinies d'atomes de chrome (Cr(5) et Cr(6)) parallèles à l'axe  $a$  ( $a \sim 2c$  de la sous-maille de type Fe<sub>2</sub>P) avec un abaissement de l'énergie électronique et une interaction forte chrome-chrome. Il est difficile cependant d'accorder à ces chaînes un caractère unidimensionnel; elles doivent être groupées par trois pour tenir compte des amas triangulaires soulignés précédemment et il est impossible de négliger les très fortes interactions avec les atomes de phosphore et les autres atomes métalliques voisins.

La "dimérisation" qui intervient dans Cr<sub>2</sub>P doit être examinée dans le contexte cristallographique des phases  $MM'X$  où il apparaît que les interactions  $X-X$  sont pratiquement négligeables en raison des distances  $X-X$  ( $P-P \gg 3$  Å) très supérieures aux distances de liaison covalente ( $2r_P = 2,10$  Å (19)). Schématiquement le modèle cristallographique souligne deux types d'interactions fortes, les interactions  $M-X$  et les interactions purement métalliques  $M-M$ . Ces interactions résultent de l'hybridation entre les orbitales  $d$  du métal et les orbitales  $p$  du non-métal, dans le premier cas, et entre les orbitales  $d$  du métal, dans le deuxième cas. Etant donné que le maillage de l'espace en pyramides et tétraèdres de phosphore reste sensiblement inchangé lors du passage d'un type structural à l'autre, il est permis de penser que les changements de structure résultent en première approximation, des modifications au niveau des interactions  $M-M$ . La représentation de la structure de Cr<sub>2</sub>P à partir des unités pseudo-rhomboédriques  $MM'X$  permet de localiser les déformations sur quelques rhomboèdres alternativement comprimés ou en expansion selon l'axe  $a$  (Figure 3). En effet, la chaîne d'atomes de phosphore (engendrée selon l'axe  $c$  à partir de l'atome de phosphore P(2), (0,0,1/2) de la structure de type Fe<sub>2</sub>P) se met en zig-zag et affecte très fortement les pyramides qui sont alternativement allongées ou raccourcies selon la direction apicale. Il y a donc successivement renforcement et relâchement de l'hybridation  $d-p$  tout le long de certains canaux de phosphore (un canal sur trois). Le volume du polyèdre de non-métal entourant le métal est très significatif de l'interaction  $d-p$  que l'on peut situer par rapport aux interactions  $d-d$ . Rappelons que dans l'étude des transitions de phases des solutions solides (Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)<sub>2</sub>P ( $0 \leq x \leq 1$ ) (22), il a été constaté expérimentalement que toute augmentation des interactions métalliques se fait au détriment des interactions  $d-p$  et vice et versa. Nous trouverons donc la clef de la déformation en identifiant les interactions métalliques qui profitent du relâchement de l'hybridation  $d-p$ . L'expansion du rhomboèdre de phosphore, qui exprime un affaiblissement de l'hybridation  $d-p$ , apparaît directement liée à l'appariement des atomes de chrome Cr(6)–Cr(6) selon l'axe  $a$ . Pour l'essentiel cette dimérisation s'effectue au détriment de l'interaction Cr(2)–P(2). L'inverse se produit dans le rhomboèdre comprimé: l'interaction Cr(1)–P(3) se renforce au détriment de l'interaction Cr(5)–Cr(5) selon l'axe  $a$  (Figure 4). Ces données confirment bien que la déformation apparaît étroitement liée à une compétition entre les interactions métal-métal et les interactions métal-non-métal. En avantageant alternativement l'une ou l'autre, l'énergie du système est abaissée par la distorsion.

L'idée d'une compétition entre interactions  $d-d$  et interactions  $d-p$  a déjà été invoquée pour expliquer la stabilité des phases intermétalliques  $M_3X$  (17, 23) ou encore le mécanisme de la transition cristalline entre les types Fe<sub>2</sub>P

et  $\text{Co}_2\text{P}$  en fonction de la température dans les solutions solides  $(\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x)_2\text{P}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) (22). La compétition entre les deux types d'interactions s'exprime sur le site pyramidal de phosphore, précisément là où elles sont les plus faibles. La tendance au renforcement des interactions métalliques au niveau de ce site dans la phase hexagonale de haute température  $\text{MnFeP}$  est suffisamment importante pour donner lieu à un changement du mode d'organisation des unités rhomboédriques, caractéristique de la transition au type  $\text{Co}_2\text{P}$  (24). Par contre dans la déformation conduisant au type  $\text{Cr}_2\text{P}$  il n'y a pas de réorganisation importante de ce réseau; le renforcement et l'affaiblissement des interactions en site pyramidal se produisent d'une façon alternée tout au long des canaux formés par le réseau de phosphore, donnant lieu à un doublement du paramètre cristallin dans la direction de ces canaux.

### REMERCIEMENTS

M. A. remercie la "diputación General de Aragón" (Espagne) pour l'attribution d'une bourse doctorale B IT-10/88, et le C.I.C.Y.T. (Espagne) pour l'aide financière sous le projet MAT 91-487.

### RÉFÉRENCES

1. B. Carlsson, M. Gölin, et S. Rundqvist, *J. Solid State Chem.* **8**, 57 (1973).
2. M. Elander, G. Hägg, et A. Westgren, *Arkiv. Kemi, Mineral., Geol.*, **12B**(1) (1936-1938).
3. S. Rundqvist et F. Jellinek, *Acta Chem. Scand.* **13**, 425 (1959).
4. B. Deyris, J. Roy-Montreuil, R. Fruchart, et A. Michel, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1303 (1968).
5. B. Deyris, J. Roy-Montreuil, A. Rouault, R. Fruchart, et A. Michel, *C.R. Seances Acad. Sci. Paris, Sér. C* **270**, 47 (1971).
6. W. Jeitschko, *Acta. Crystallogr. Sect. B* **26**, 815 (1970).
7. T. Hahn (Ed.), "International Tables for Crystallography." Kluwer Academic, Dordrecht, 1983.
8. W. Jeitschko, *Metall. Trans.* **1**, 2963 (1970).
9. G. Venturini, B. Malaman, J. Steinmetz, A. Courtois, et B. Roques, *Mater. Res. Bull.* **17**, 259 (1982).
10. G. P. Meissner et H. C. Ku, *Appl. Phys. A* **31**, 201 (1983).
11. J. Roy-Montreuil, B. Deyris, A. Michel, R. Fruchart, J. P. Sénateur, et D. Boursier, *Ann. Chim. Fr.* **4**, 411 (1979).
12. J. Roy-Montreuil, "Thèse d'Etat." University of Paris-Sud, 1982.
13. Y. Andersson, "Proc. of the VII Int. Conf. on Solid Compounds of Transition Elements, Grenoble." 1982.
14. P. Jernberg, A. A. Yousif, L. Häggström, et S. Rundqvist, *J. Solid State Chem.* **53**, 313 (1984).
15. J. Laugier et A. Filhol, non publié.
16. J. Rodriguez-Carvajal, "XVth Congr. Int. Union of Crystallography, Proc. of the Satellite Meet. on Powder Diffraction, Toulouse, France, 1990," p. 127.
17. R. Fruchart, *Ann. Chim. Fr.* **7**, 563 (1982).
18. S. Rundqvist, *Ark. Kemi* **20**(7), 67 (1962).
19. L. Pauling, "The Nature of the Chemical Bond," 3rd ed. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1960.
20. E. Larsson, *Ark. Kemi* **23**, 335 (1965).
21. R. E. Peierls, "Quantum Theory of Solids," p. 108. Oxford. Univ. Press, London, 1955.
22. B. Chenevier, Thèse d'État, Univ. de Grenoble-I, 1990.
23. J.-O. Willerström et S. Rundqvist, *J. Solid State Chem.* **39**, 128 (1981).
24. B. Chenevier, J. L. Soubeyroux, M. Bacmann, D. Fruchart, et R. Fruchart, *Solid State Commun.* **64**(1), 57-61 (1968).