

Mise en évidence d'une nouvelle série de pnictures ternaires de formule générale $Ln_6Ni_{20}X_{13}$ ($X = P, As$)

R. MADAR, P. CHAUDOUET, E. DHAHRI, J. P. SENATEUR,
ET R. FRUCHART

*E.R. 155—CNRS, ENSIEG, Domaine Universitaire,
B.P. 46, 38402 St Martin D'Herès, France*

ET B. LAMBERT

*Laboratoire de Cristallographie, CNRS 166 X,
38402 Grenoble Cédex, France*

Received May 25, 1984; in revised form August 15, 1984

Twenty five new compounds $Ln_6Ni_{20}X_{13}$, where $X = P$ or As , were synthesized. They crystallize with the hexagonal $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ type of structure. Their lattice constants are reported. The structural model previously used for the description of the transition metal phosphides has been applied to the structural analysis of these compounds. This $Ln_6Ni_{20}X_{13}$ structure derives from the $Rh_{20}Si_{13}$ one by filling up the empty prismatic sites in the same manner as the $Ln_2Ni_{12}X_7$ structure derives from the $Cr_{12}P_7$ structure. © 1985 Academic Press, Inc.

Introduction

Les phases ternaires terre rare-métal de transition-métalloïde font actuellement l'objet de très nombreuses études dues à la possibilité de coexistence dans ces composés du magnétisme et de la supraconductivité (1, 2).

La plupart des études publiées jusqu'à présent était plutôt consacrée à la synthèse, caractérisation, et détermination des propriétés physiques de sulfures, siliciures, borures, germaniures, et stannures ternaires (1-10).

Par comparaison, les études sur les pnictures ternaires sont moins nombreuses, vraisemblablement à cause des difficultés de synthèse. Cependant des résultats in-

téressants ont déjà été reportés, par exemple sur les composés de formule générale LnM_4X_{12} ($M = Fe$ ou Ru) (11).

Les pnictures ternaires présentent par rapport aux composés précédemment cités plusieurs avantages, principalement des domaines de composition restreints et des structures ordonnées avec des sites définis pour chaque atome, métal ou métalloïde.

Nous avons précédemment étudié les relations structures-propriétés physiques des phases $MM'P$ (M et M' : métaux de transition 3d ou 4d) à partir d'une analyse cristallographique de leurs structures basée sur l'environnement métalloïdique du métal (12). Ce type d'analyse permet de mieux comprendre les conditions de stabilité, les changements de structure, l'ordre des sub-

stitutions et les conditions d'apparition du magnétisme ou de la supraconductivité dans ces composés. Nous avons plus particulièrement étudié les phases ternaires faisant intervenir deux éléments de transition et le phosphore ou l'arsenic de rapport global métal sur métalloïde égal à 2 (12). A notre connaissance, il n'existe que cinq formules chimiques de composés définis correspondant à un tel rapport métal sur métalloïde, respectivement:

- les phases $MM'X$: Ex: MnCoP (12),
- les phases $M_2M'_{12}X_7$: Ex: $Zr_2Fe_{12}P_7$ (13) ou $Ln_2M_{12}X_7$: Ex: $Ln_2Ni_{12}P_7$ (14),
- les phases $M_2M'_4X_3$ dont les seuls exemples connus sont: $Hf_2Co_4P_3$ (15) et $Zr_2Co_4P_3$ (16),
- les phases $M_6M'_{20}X_{13}$ dont le seul exemple reporté à ce jour est la phase $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ (17),
- les phases MM'_5X_3 dont les seuls exemples connus sont $LaNi_5P_3$ (18) et $LaCo_5P_3$ (19).

L'analyse cristallographique de ce dernier composé en liaison avec les études précédentes sur les phases $Ln_2M_{12}X_7$ nous ont conduit à prédire l'existence d'une série de composés de formule $Ln_6Ni_{20}X_{13}$.

Synthèse et caractérisation

Les composés $Ln_6Ni_{20}P_{13}$ et As_{13} ont été préparé à partir des éléments de haute pureté (Ln 3N, Ni 5N, P et As 5N). La première étape de la synthèse est la préparation de l'alliage $Ln-Ni$ dans le rapport stoechiométrique 6/20 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 stoechiométriques et porté, en ampoule de quartz scellée sous vide, à 1273 K pendant 48 h.

A partir d'un rapport initial 6:20:13 pour respectivement la terre rare, le nickel, et le phosphore, on obtient de manière reproductible un mélange d'une phase de

type $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ et une phase isotype de $Zr_2Ni_{12}P_7$ alors que pour le zirconium la même technique de synthèse conduit à une phase $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ pure. Nous avons donc été conduits à augmenter la proportion de terre rare par rapport au nickel tout en gardant le même rapport métal sur métalloïde. On obtient ainsi une phase unique isotype de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ pour une composition de départ voisine de $Ln_7Ni_{19}P_{13}$. Les variations de la composition de départ n'entraînent pas de modifications des paramètres de la maille hexagonale de la phase $Ln_6Ni_{20}P_{13}$ ce qui indique un domaine de composition restreint pour ces composés.

Les phases ont été identifiées par diffraction de rayons X (montage Seeman-Bohlin, radiation $K\alpha_1Cr$, étalon silicium). Les essais de synthèse de monocristaux par croissance en bain d'étain (20) se sont révélés infructueux. On obtient généralement des cristaux de la phase $Ln_2Ni_{12}P_7$.

Analyse cristallographique. Les diagrammes de poudre de ces nouveaux composés sont similaires à celui de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ et ont été indexés dans la même maille hexagonale. Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le Tableau II pour les phos-

TABLEAU I
POSITIONS ATOMIQUES DANS $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ (17)

Atomes	Position	x	y	z
Ni(1)	3j	0.7527	0.7830	0.0000
Ni(2)	3k	0.2522	0.9284	0.5000
Ni(3)	3j	0.4201	0.9787	0.0000
Ni(4)	3k	0.5860	0.0183	0.5000
Ni(5)	3k	0.9211	0.0834	0.5000
Ni(6)	3j	0.0944	0.8932	0.0000
Ni(7)	1d	0.3333	0.6666	0.5000
Ni(8)	1e	0.6666	0.3333	0.0000
Zr(1)	3j	0.5261	0.8060	0.0000
Zr(2)	3k	0.4732	0.1888	0.5000
P(1)	3j	0.6130	0.1390	0.0000
P(2)	3k	0.3873	0.8594	0.5000
P(3)	3j	0.9517	0.2351	0.0000
P(4)	3k	0.0578	0.7688	0.5000
P(4)	1a	0.0000	0.0000	0.0000

TABLEAU II
PARAMÈTRES DE LA MAILLE HEXAGONALE DES
PHASES $Ln_6Ni_{20}X_{13}$

$La_7Ni_{19}P_{13}$	$a:$ $c:$ $v:$ $a: 12,766$ $c: 3,829$ $v: 540,41$ $a: 12,820$ $c: 3,852$ $v: 548,27$ $a: 12,800$ $c: 3,835$ $v: 544,15$ $a: 12,748$ $c: 3,798$ $v: 534,53$ $a: 12,719$ $c: 3,777$ $v: 529,16$ $a: 12,694$ $c: 3,756$ $v: 524,15$ $a: 12,674$ $c: 3,744$ $v: 520,83$ $a: 12,645$ $c: 3,731$ $v: 516,65$ $a: 12,648$ $c: 3,721$ $v: 515,51$ $a: 12,637$ $c: 3,713$ $v: 513,50$ $a: 12,676$ $c: 3,747$ $v: 524,41$	$La_7Ni_{19}As_{13}$	$a: 13,258$ $c: 4,104$ $v: 615,35$ $a: 13,206$ $c: 3,970$ $v: 599,60$ $a: 13,207$ $c: 3,96$ $v: 599,54$ $a: 13,193$ $c: 3,949$ $v: 595,26$ $a: 13,146$ $c: 3,920$ $v: 586,68$ $a: 13,128$ $c: 3,894$ $v: 581,20$ $a: 13,124$ $c: 3,893$ $v: 575,69$ $a: 13,121$ $c: 3,869$ $v: 571,85$ $a: 13,083$ $c: 3,843$ $v: 569,66$ $a: 13,061$ $c: 3,839$ $v: 568,15$ $a: 13,073$ $c: 3,823$ $v: 566,83$ $a: 13,102$ $c: 3,859$ $v: 573,69$
$Ce_7Ni_{19}P_{13}$		$Ce_7Ni_{19}As_{13}$	
$Pr_7Ni_{19}P_{13}$		$Pr_7Ni_{19}As_{13}$	
$Nd_7Ni_{19}P_{13}$		$Nd_7Ni_{19}As_{13}$	
$Sm_7Ni_{19}P_{13}$		$Sm_7Ni_{19}As_{13}$	
$Gd_7Ni_{19}P_{13}$		$Gd_7Ni_{19}As_{13}$	
$Tb_7Ni_{19}P_{13}$		$Tb_7Ni_{19}As_{13}$	
$Dy_7Ni_{19}P_{13}$		$Dy_7Ni_{19}As_{13}$	
$Ho_7Ni_{19}P_{13}$		$Ho_7Ni_{19}As_{13}$	
$Er_7Ni_{19}P_{13}$		$Er_7Ni_{19}As_{13}$	
$Tm_7Ni_{19}P_{13}$		$Tm_7Ni_{19}As_{13}$	
$Y_7Ni_{19}P_{13}$		$Y_7Ni_{19}As_{13}$	

Note. a, c (Å); v (Å³).

phures et arséniures à l'exception des phases à l'euprium que nous n'avons pas essayé de synthétiser et du phosphore $La_6Ni_{20}P_{13}$ que nous n'avons pas réussi à préparer. L'isotypie avec la structure de $Zr_6Ni_{20}As_{13}$ a été confirmée par comparaison des intensités mesurées et calculées pour $Er_6Ni_{20}P_{13}$ et $Er_6Ni_{20}As_{13}$. Les résultats obtenus pour ces deux composés sont

reportés dans le Tableaux IIIa et IIIb. Le groupe d'espace utilisé pour la détermination des intensités calculées est $P\bar{6}$, les positions atomiques sont celles déterminées précédemment pour $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ (17). Compte tenu du faible nombre de raies, nous n'avons pas essayé d'affiner les positions atomiques et nous nous sommes contentés d'un accord global des intensités.

Discussion

Nous avons tracé sur la Fig. 1 les variations de paramètres cristallins et de volume des phases $Ln_6Ni_{20}P_{13}$ et As_{13} en fonction du numéro atomique de la terre rare. On retrouve dans la courbe de variation du volume l'habituelle contraction des lanthanides. La déviation observée pour le cerium pourrait être interprétée sur la base d'un cerium 4+ alors que les autres terres rares seraient dans un état 3+. Le même phénomène avait déjà été observé dans les phases $Ln_2Ni_{12}P_7$ (14).

L'analyse cristallographique de la structure de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ (17) basée sur l'environnement métalloïdique du métal conduit à considérer dans ce composé quatre types de sites métalliques définis par des environnements pyramidaux (py), tétraédriques (tet), triangulaires (tri), et triangulaires prismatiques (pr) de phosphore. Les trois premiers sont occupés par le nickel et le dernier par le zirconium selon la formule développée: $Zr_6^{pr}Ni_3^{py}Ni_{15}^{tet}Ni_2^{tri}P_{13}$ (Fig. 2). Les positions atomiques sont données dans le Tableau I.

La structure des phases $Ln_6Ni_{20}P_{13}$ et As_{13} dérive de celle de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ par substitution ordonnée du zirconium par la terre rare en site prismatique triangulaire. Mais on peut considérer plus généralement que la structure de ces composés et de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ est étroitement liée à celle de $Rh_{20}Si_{13}$ (21).

La structure de ce dernier (hexagonale, groupe d'espace $P6_3/m$, $a = 11,851$ Å $c =$

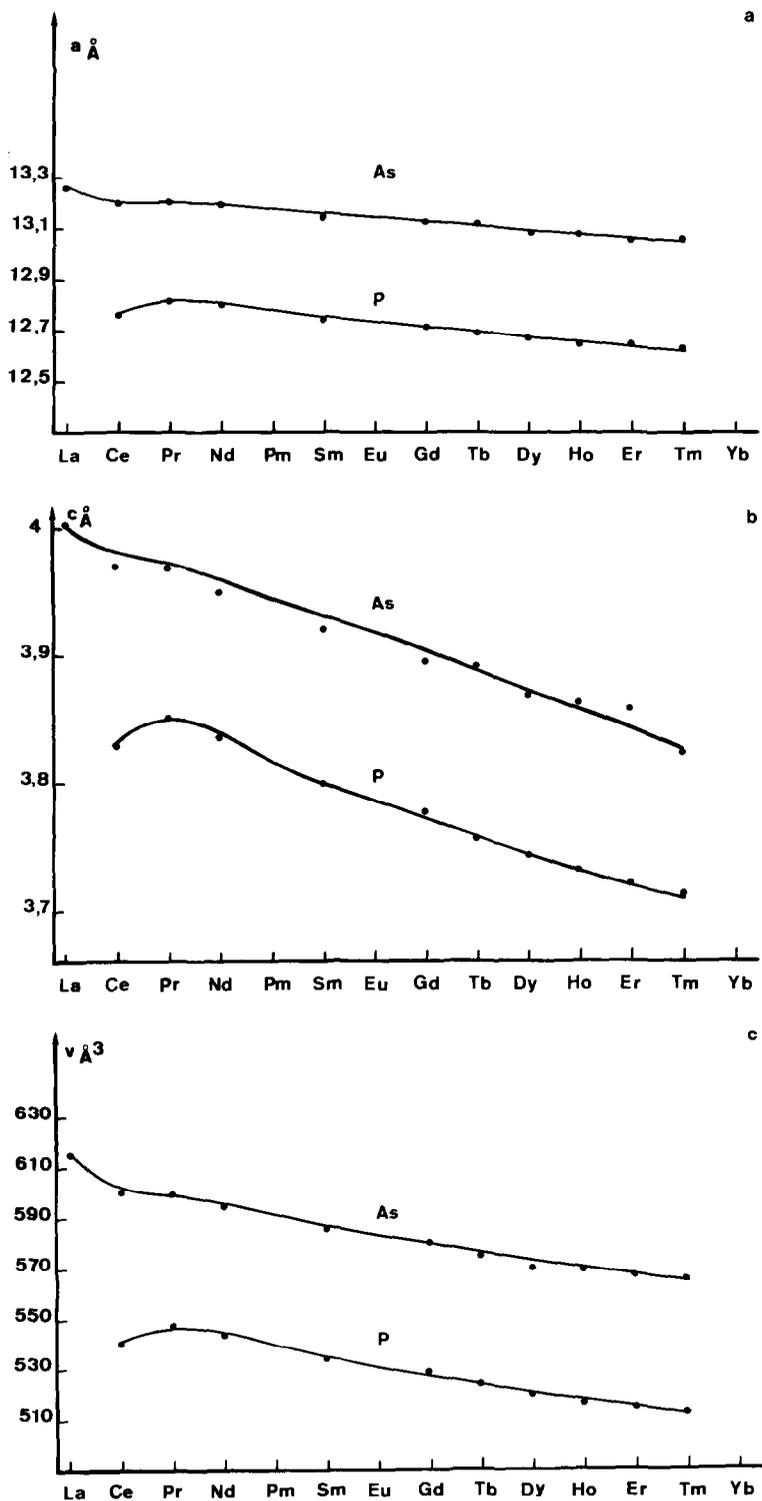


FIG. 1. Variation des paramètres et du volume de la maille hexagonale de $Ln_6Ni_{20}X_{13}$ en fonction du numéro atomique de la terre rare.

TABLEAU IIIa

INDEXATION DU CLICHÉ DE DIFFRACTION DE RAYONS X SUR POUDRE DE Er₆Ni₂₀P₁₃

<i>hkl</i>	<i>d_m</i>	<i>d_c</i>	<i>I_m</i>	<i>I_c</i>
120	4.140	4.140	tf	4.3
101	3.523	3.523	f	4.1
111	3.206	3.207	tf	8.1
220	3.163	3.162	tf	0.4
130				
201	3.04	3.077	f	11.8
211	2.768	2.767	f	3.5
400	2.738	2.738	tf	1.0
301	2.605	2.606	f	3.2
320	2.512	2.512	f	7.4
221	2.40	2.409	mF	32.5
410		2.390		
311	2.354	2.353	F	100.0
401	2.204	2.205	f	10.1
330	2.108	2.108	tf	0.6
321	2.07	2.082		
420		2.070	m	25.2
411	2.010	2.011	tf	0.8
510	1.967	1.967	mf	16.0
002	1.861	1.860	mF	31.6
102		1.834		
331	1.83	1.834		4.4
600		1.825	tf	
421	1.809	1.808	tf	1.0
202		1.761		
520	1.75	1.754	mF	37.1
151	1.739	1.739	f	6.6
431	1.621	1.620	f	14.7
312		1.586		
521	1.586	1.586	mF	38.0
700		1.564		
530	1.565	1.564	f	9.6
042	1.540	1.539	f	0.4

Note. tf, très faible; f, faible; mf, moyenne faible; mF, moyenne forte; F, forte. *a* = 12.648 Å, *c* = 3.721 Å.

TABLEAU IIIb

INDEXATION DU CLICHÉ DE DIFFRACTION DE RAYONS X SUR POUDRE DE Er₆Ni₂₀As₁₃

<i>hkl</i>	<i>d_m</i>	<i>d_c</i>	<i>I_m</i>	<i>I_c</i>
120	4.275	4.275	tf	1.7
111	3.308	3.309	f	12.0
220	3.264	3.265	tf	1.1
211	2.84	2.856		
040		2.827	f	6.6
031	2.690	2.690	f	6.6
230	2.594	2.595	f	10.9
221	2.47	2.487		
140		2.468	mF	35.3
131	2.430	2.429	F	100.0
041	2.275	2.276	f	10.3
330	2.176	2.176	tf	1.7
231	2.14	2.149	m	19.2
240		2.137		
141	2.075	2.076	f	6.0
150	2.030	2.031	mf	15.8
002	1.920	1.919	mF	37.6
331		1.893		
102	1.89	1.892	tf	5.7
600		1.885		
241	1.86	1.867	f	3.1
430		1.859		
202	1.81	1.817	F	72.7
250		1.811		
151	1.795	1.795	f	6.8
251		1.638		
132	1.63	1.637		
440		1.632	mF	33.0
700	1.615	1.615		
350		1.615	f	6.3
042	1.589	1.588	f	2.0

Note. tf, très faible; f, faible; mf, moyenne faible; mF, moyenne forte; F, forte. *a* = 13.061 Å, *c* = 3.839 Å.

3,623 Å) représentée en prenant pour base l'environnement métalloïdique du métal est dessinée en Fig. 3. Si l'on fait abstraction du problème du Si_{III} en position 2b, l'analyse cristallographique conduit à attribuer à ce composé la formule développée □₆^{Pr}Rh₂^{Pr}Rh₃^{Te}Rh₁₅^{Py}Si₁₃.

La structure des phases Ln₆Ni₂₀P₁₃ dérive de celle de Rh₂₀Si₁₃ par insertion d'atomes

de terre rare dans les sites prismatiques triangulaires initialement vides. Cette insertion s'accompagne d'une translation de *c*/2 des atomes métalliques, le réseau métalloïdique restant inchangé. Il en résulte une inversion des sites tétraédriques et pyramidaux et le passage de deux atomes métalliques d'un site prismatique à un site triangulaire.

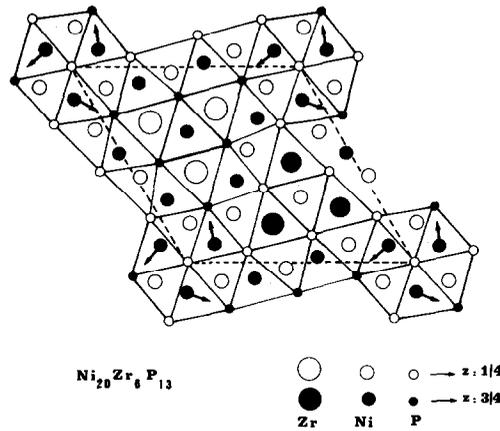
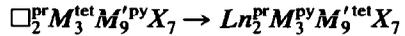
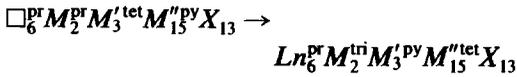


FIG. 2. Représentation cristallographique de la structure de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ basée sur le réseau de phosphore, en projection sur le plan (0001).



Le même mécanisme avait déjà été mis en évidence dans les phases $Ln_2M_{12}X_7$ (20) dont la structure dérive de celle de $Cr_{12}P_7$ par insertion d'atomes de terre rare dans les lacunes prismatiques, accompagnée d'une translation de $c/2$ des atomes métalliques selon le schéma

La seule différence entre les deux mécanismes provient de l'absence de sites prismatiques occupés dans $Cr_{12}P_7$.

L'analogie entre les structures Fe_2P , $Cr_{12}P_7$, et $Rh_{20}Si_{13}$ a été analysée récemment par Andersson (23) d'un point de vue purement géométrique. L'analyse cristallographique de ces phases permet en plus

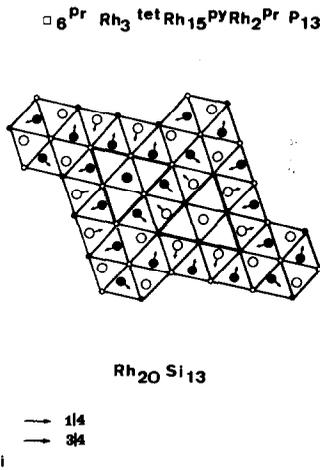


FIG. 3. Représentation cristallographique de la structure de $Rh_{20}Si_{13}$ basée sur le réseau de silicium, en projection sur le plan (0001).

d'une part d'expliquer l'existence des phases $Ln_2M_{12}X_7$ et $Ln_6M_{20}X_{13}$ et d'autre part de prévoir l'ordre dans ces composés à partir des règles définies précédemment pour les phases $MM'P$ (12). C'est ainsi par exemple que pour insérer un atome de terre rare en site prismatique, il est nécessaire de substituer l'atome de rhodium, stable en site pyramidal, par un atome de nickel moins électropositif et donc susceptible d'occuper un site tétraédrique et même triangulaire.

Pendant cette description cristallographique ne permet pas d'expliquer la nécessité, mise en évidence expérimentalement, d'un excès de terre rare par rapport à la composition idéale, c.a.d $Ln_6Ni_{20}P_{13}$. En effet, cette structure ne comporte que six sites prismatiques triangulaires susceptibles d'être occupés par un atome de terre rare, les autres sites étant trop petits pour accommoder un atome de cette taille. Ce problème que l'on retrouve dans les phases $Ca_{2+x}Ni_{12-x}P_7$ et $Mg_{2+y}Ni_{12-x}P_7$ (24) ne pourra être résolu que par une étude sur monocristal.

L'analogie avec les phases $Ln_2Ni_{12}X_7$ est confirmée par la non existence de $La_6Ni_{20}P_{13}$. On peut considérer en effet que ce composé comme $La_2Ni_{12}P_7$ n'existe pas pour des raisons stériques, l'atome de lanthane de par sa taille ne pouvant être inséré dans un prisme triangulaire de phosphore.

Conclusion

A partir d'une analyse cristallographique de la structure de $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ nous avons prédit par analogie avec les phases $Ln_2Ni_{12}X_7$ l'existence d'une nouvelle série de composés ternaires de formule générale $Ln_6Ni_{20}X_{13}$.

Nous avons préparé et caractérisé ces composés, phosphures et arséniures, pour l'ensemble des terres rares à l'exception de l'euporium et du lanthane dans le cas des phosphures.

L'analogie structurale de ces phases avec le composé $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ a été confirmée par diffraction de rayons X sur poudre. Une analyse cristallographique plus poussée sur monocristal sera cependant nécessaire pour déterminer avec précision les positions atomiques et pour comprendre le problème posé par la stabilisation de cette structure par un excès de terre rare.

Nous avons aussi montré que cette structure dérive de celle de $Rh_{20}Si_{13}$ selon un mécanisme déjà mis en évidence dans le cas de la formation des phases $Ln_2Ni_{12}X_7$.

Les propriétés physiques des phases $Ln_6Ni_{20}X_{13}$ devraient donc pouvoir être analysées à partir des règles établies précédemment pour les phases $MM'P$ et $Ln_2M_{12}X_7$. Les résultats correspondants seront publiés ultérieurement.

References

1. W. A. FERTIG, D. C. JOHNSTON, L. E. DELONG, R. M. MCCALLUM, M. B. MAPLE, AND B. T. MATTHIAS, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 987 (1977).
2. M. ISHIKAWA AND O. FISHER, *Solid State Commun.* **23**, 37 (1977).
3. G. T. ESPINOSA, A. S. COPPER, H. BARZ, AND J. P. REMEIK, *Mater. Res. Bull.* **15**, 1635 (1980).
4. H. A. MOOK, W. C. KOEHLER, M. B. MAPLE, Z. FISK, D. C. JOHNSTON, AND L. D. WOOLF, *Phys. Rev. B* **25**, 372 (1982).
5. B. CHEVALIER, P. LEJAY, J. ETOURNEAU, AND P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **18**, 315 (1983).
6. B. T. MATTHIAS, E. CORENZWIT, J. M. VANDENBERG, AND H. BARZ, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77**, 1334 (1977).
7. J. M. VANDENBERG AND B. T. MATTHIAS, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **74**, 1336 (1977).
8. H. F. BRAUN, in "Ternary Superconductors," Proceedings of the International Conference on Ternary Superconductors, Lake Geneva, Wisconsin, 1980 (G. K. Shenoy *et al.*, Eds.), p. 225, Elsevier/North-Holland, Amsterdam (1981).
9. H. F. BRAUN AND C. U. SEGRE, "Ternary Superconductors," Proceedings of the International Conference on Ternary Superconductors, Lake Geneva, Wisconsin, 1980 (G. K. Shenoy *et al.*, Eds.), p. 239, Elsevier/North-Holland, Amsterdam (1981).
10. H. C. KU AND H. BARZ, "Ternary Superconductors," Proceedings of the International Confer-

- ence on Ternary Supraconductors, Lake Geneva, Wisconsin, 1980 (G. K. Shenoy *et al.*, Eds.), p. 109, Elsevier/North-Holland, Amsterdam (1981).
11. G. P. MEISNER, *Physica B* **108**, 763 (1981).
 12. R. FRUCHART, "Proceedings, 7th International Conference on Solid Compounds of Transition Elements, Grenoble, France, juin 1982"; *Ann. Chim.* **7**, 563 (1982).
 13. E. GANGLBERGER, *Monatsh. Chem.* **99**, 557 (1968).
 14. W. JEITSCHKO, D. J. BRAUN, R. H. ASHCRAFT, AND R. MARCHAND, *J. Solid State Chem.* **25**, 309 (1978).
 15. E. GANGLBERGER, *Monatsh. Chem.* **99**, 566 (1968).
 16. YA. F. PALFII AND Y. B. KUZ'MA, *Visn. Derzh. Univ., Ser. Khim.* **19**, 49 (1977).
 17. EL GHADRAOUI, thèse 3ème Cycle, Rennes (1982).
 18. W. K. HOFMANN AND W. JEITSCHKO, *J. Solid State Chem.* **51**, 152 (1984).
 19. V. N. DAVIDOV AND YU. B. KUZ'MA, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR Ser. A: Fiz.-Mat. Tekh. Nauki* No. 1, 81 (1981).
 20. R. MADAR, J. P. SENATEUR, AND R. FRUCHART, "Proceedings, 4th Conference on Crystal Growth, Boston, July 1977."
 21. I. ENGSTROM, *Acta Chem. Scand.* **19**, 1924 (1965).
 22. S. MAAREF, R. MADAR, P. CHAUDOUET, J. P. SENATEUR, AND R. FRUCHART, *J. Solid State Chem.* **40**, 131 (1981).
 23. S. ANDERSSON AND B. G. HYDE, *Z. Kristallogr.* **158**, 119 (1982).
 24. A. MEWIS, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **31**, 144 (1976).