

L'Analogie des modes d'insertion et d'empilement dans les phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, Mn_5SiC , et Fe_5SiB_2

PH. L'HÉRITIER, P. CHAUDOUËT, ET R. FRUCHART

E.R. 155 du CNRS, ENSIEG, B.P. 46, 38402 Saint Martin d'Heres, France

ET C. B. SHOEMAKER ET D. P. SHOEMAKER

Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon 97331

Received September 19, 1984; in revised form December 11, 1984

The tetrahedrally close-packed (tcp) structures of intermetallic compounds are characterized by exclusively tetrahedral voids and cannot accommodate "interstitial atoms" like carbon or boron. In many transition metal compounds, boron and carbon are in trigonal prisms. As a consequence, the formation of ternary phases like $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ or Mn_5SiC requires a deformation of close-packed structures from which these structures may be derived. The hexagonal or pentagonal antiprisms surrounded by tetrahedral interstices which characterize these complex metallic structures are systematically transformed to hexagonal or pentagonal prisms surrounded by trigonal prisms. Similarly Fe_5SiB_2 may be derived from a hypothetical structure " Fe_5Si " of type Fe_5B in which the squared antiprisms surrounded by tetrahedral interstices are transformed to squared prisms surrounded by trigonal prisms. © 1985

Academic Press, Inc.

Introduction

Un nombre important de lettres des alphabets grec et romain σ , μ , δ , ν , χ , P , R , M , X , K , I , D , etc., servent à désigner les structures de nombreux composés métalliques que l'on rassemble à juste titre sous la dénomination de "phases intermétalliques complexes tétraédriques" (1, 2). Ces phases sont généralement affiliées à l'une d'entre elles, la phase σ de structure quadratique type Fe-Cr (3) qui a fortement retenu l'attention dans les années 50 en raison de ses effets fragilisants sur les aciers spéciaux. Notons que certains métaux de transition relèvent déjà des phases complexes: la structure quadratique β -uranium est précisément de type σ ; de même la structure

de α -manganèse est étroitement reliée à la structure σ .

La caractéristique essentielle de ces phases métalliques est la présence exclusive de sites tétraédriques. Une description classique de ces phases due à Frank et Kasper (4) consiste à mettre en relief les divers polyèdres de coordination: à la coordinnence C12 de type icosaédrique (et à l'exclusion de la coordinnence C12 de l'empilement compact simple représentée par les polyèdres de coordination cubo-octaédrique de type HC ou CFC) s'ajoutent les coordinnences supérieures C14, C15, C16. Cette dernière coordinnence C16 représentée par le polyèdre de Friauf est classiquement utilisée dans la description des phases de Laves. Mentionnons une autre présenta-

tion, sans doute plus pédagogique, des phases métalliques complexes due à Andersson (5): l'application des éléments de symétrie à quelques groupements métalliques tétraédriques simples, en forme de croix (Fig. 7), tel que le "Tetraederstern" de Schubert (6) par exemple, apporte une vue très simplifiée des relations structurales entre les diverses phases complexes.

Parmi les composés intermétalliques tétraédriques qui ont un intérêt technologique considérable, citons les supraconducteurs A_{15} type V_3Si et les tout récents super-aimants à base de fer de type $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ dont la structure qui en dérive étroitement a été déterminée concurremment dans plusieurs laboratoires (7-9).

Toutefois la présence d'un interstitiel, le bore, dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ introduit une donnée nouvelle dans les phases intermétalliques complexes. En effet l'inaptitude du bore à s'insérer dans un site métallique tétraédrique implique une opération géométrique capable d'engendrer les sites prismatiques triangulaires aptes à recevoir le bore: un plan de symétrie parallèle à une face triangulaire de tétraèdre engendre évidemment un prisme droit. C'est précisément un plan de symétrie qui engendre les sites permettant l'insertion du carbone dans Mn_5SiC (10). Une analogie structurale étroite entre Mn_5SiC et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ était donc attendue avant la détermination de la structure de cette dernière phase (9).

Description de la structure de Mn_5SiC

La structure de Mn_5SiC (10) est le résultat d'un doublement de structure par l'effet miroir d'un plan de symétrie appliqué à la phase de Laves hexagonale MgZn_2 (C14), perpendiculairement à la direction [11.0].

Structure de type MgZn_2

C. B. Shoemaker et D. P. Shoemaker (11) décrivent la structure de Laves de type MgZn_2 , selon la direction [11.0], par un em-

pilement de plans denses (plan A: MgZn) et de plans moins denses (plan B: Zn). Les plans denses (Fig. 1) constituent un réseau de type triangle-pentagone et se superposent de manière à engendrer des sites antiprismatiques pentagonaux $A A^a$ (A^a antisymétrique de A) contenant les atomes du plan moins dense B (séquence ABA^a avec A^a déduit de A par une translation $1/2$ dans le plan).

Une autre description cette fois en volume des trois couches atomiques ABA^a consiste à mettre en relief les sites antiprismatiques pentagonaux cerclés de six tétraèdres placés tête-bêche (quatre dans un sens, deux dans l'autre sens).

Structure de Mn_5SiC

La structure de Mn_5SiC (Fig. 2) résulte de l'effet miroir d'un plan de symétrie B' agissant dans la structure précédente au niveau d'un plan B sur deux. Le plan de symétrie B' appliqué au réseau triangle-pentagone engendre des sites prismatiques triangulaires et des sites prismatiques pen-

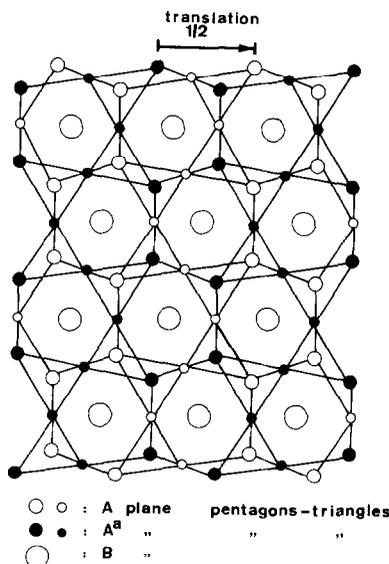


Fig. 1. Structure hexagonale de Laves de type MgZn_2 (G.S. $P6_3/mmc$), projection suivant la direction [11.0].

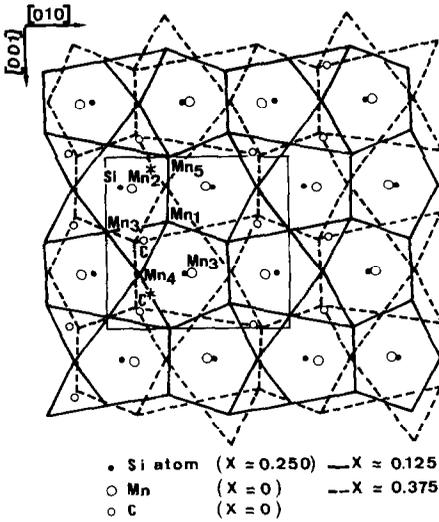
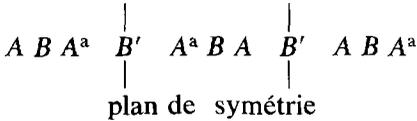


Fig. 2. Structure orthorhombique de Mn_5SiC (G.S. $Cmc2_1$).

tagonaux (empilements symétriques $AB'A$ ou $A^a B'A^a$) ce qui conduit à la séquence d'empilement caractéristique de Mn_5SiC :



Relativement le nombre d'atomes dans chaque plan est proportionnellement:

- A(2Mn) réseau pentagone-triangle
- B(Si) site antiprismatique pentagonal
- A^a (2Mn) réseau pentagone-triangle (translation 1/2)
- B' (Mn + C) sites prismatiques pentagonal et triangulaire
- A^a (2Mn) réseau pentagone-triangle (translation 1/2)
- B(Si) site antiprismatique pentagonal
- A(2Mn) réseau pentagone-triangle

L'alternance des sites prismatiques pentagonaux et des sites antiprismatiques pentagonaux va de pair avec l'occupation sélective des sites, respectivement par le

manganèse et le silicium, le premier site étant plus grand que le second. L'insertion du carbone dans les sites prismatiques triangulaires créés par effet miroir rappelle la cémentite Fe_3C dont l'élément structural de base est précisément le prisme droit triangulaire d'atomes de fer, contenant l'atome de carbone.

Description et discussion cristalochimique de la phase $Nd_2Fe_{14}B$

Schéma structural

La structure de $Nd_2Fe_{14}B$ est obtenue de manière similaire à la structure de Mn_5SiC : dans ce cas, un plan de symétrie double la structure quadratique de la phase σ (type Fe-Cr) perpendiculairement à l'axe c .

Structure σ

La phase σ déterminée par B. G. Bergman et D. P. Shoemaker (3) se décrit également par l'alternance de plans denses A et de plans moins denses B, les plans denses constituant cette fois un réseau triangle-hexagone (Fig. 3).

La séquence des trois plans ABA^a se décrit également en volume sous forme d'anti-

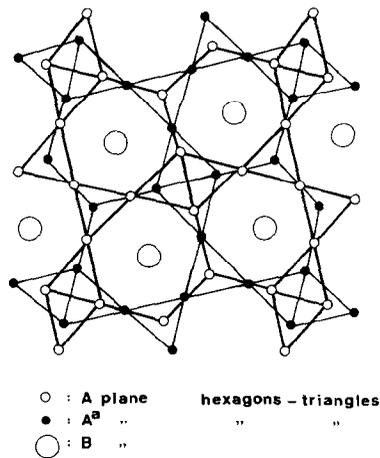


FIG. 3. Structure quadratique de la phase σ (G.S. $P4_2/mnm$).

prismes hexagonaux délimités par sept tétraèdres placés tête-bêche (quatre dans un sens, trois en sens contraire) (Fig. 3).

Analyse cristallographique de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$

La structure de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ répond au schéma séquentiel de Mn_5SiC appliqué cette fois à un réseau dense de type hexagone-triangle (type phase σ) (Figs. 4 et 5). Le plan de symétrie B' agissant également au niveau d'un plan B sur deux introduit l'alternance des sites antiprismatiques et des sites prismatiques hexagonaux occupés sélectivement par le fer d'une part, la terre rare d'autre part, en relation avec la dimension plus grande du second site. L'atome de bore se place en position interstitielle dans des sites prismatiques triangulaires comme le carbone dans Mn_5SiC .

Dans le modèle plan que nous venons de décrire, une occupation complète des sites prismatiques triangulaires par le bore conduirait à la formule " $\text{Nd}_2\text{Fe}_{13}\text{B}_3$ ". En fait, la présence dans le plan de symétrie B' d'atomes interstitiels de bore petits ($R = 0,88 \text{ \AA}$) et d'atomes de terres rares volumineux ($R \approx 1,80 \text{ \AA}$) pris en sandwich entre deux triples couches de fer de type σ , impose à ces couches σ des contraintes locales très différentes qui se traduisent par un très fort gaufrage des couches σ , très rapprochées au niveau des liaisons fer-bore et au contraire très éloignées au niveau des atomes

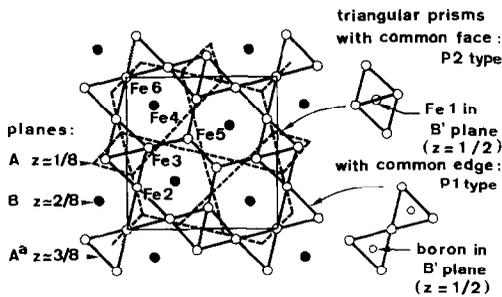


FIG. 4. Structure de la phase quadratique $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (G.S. $P4_2/mnm$): séquence $A B A'$; projection sur (001).

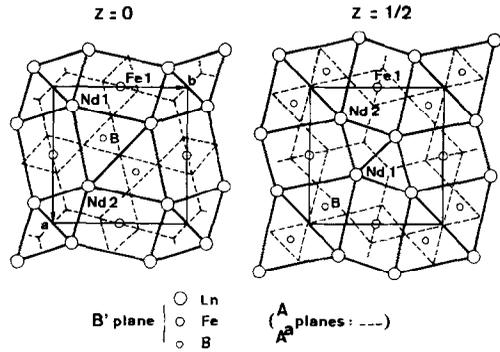


FIG. 5. Plan B' de la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

de terre rare. Le gaufrage lié géométriquement à l'expansion du réseau au niveau de la terre rare est évidemment incompatible avec la contraction qu'engendrerait la présence de bore dans les sites prismatiques triangulaires $P2$ (Fig. 4). Il en résulte le non parallélisme des faces hexagonales du prisme qui est en fait un tronc de prisme oblique hexagonal, ce qui va de pair avec la position excentrée de la terre rare dans son site (Fig. 6).

Seuls les prismes triangulaires $P1$ ayant une arête commune sont occupés par le bore. Les autres $P2$ deux fois plus nombreux et beaucoup plus allongés, présentant une face commune, ne contiennent pas de bore mais encadrent un atome de fer au

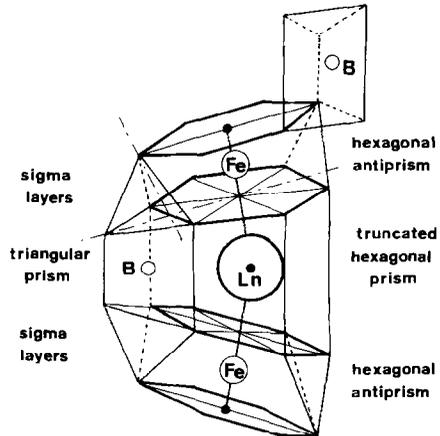


FIG. 6. Vue schématique de la structure $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

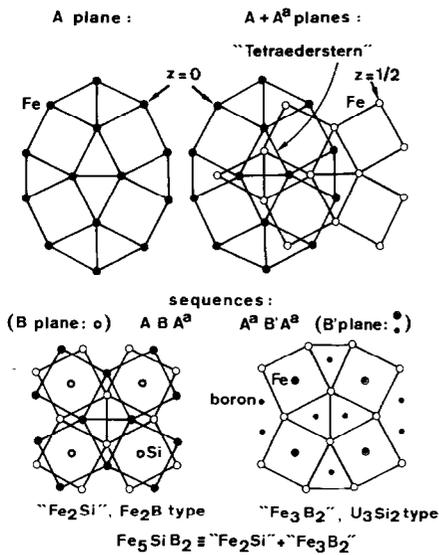


FIG. 7. Éléments structuraux du composé quadratique Fe_5SiB_2 (G.S. $I4/mcm$), projection suivant l'axe c .

centre de leur face commune. L'occupation du bore est en accord avec ce que l'on sait des borures métalliques depuis l'analyse générale de Kiessling (12). Les atomes de bore sont isolés les uns des autres dans les phases peu riches en bore, c'est le cas dans les sites $P1$ ayant une arête commune et ce ne serait pas le cas des sites prismatiques $P2$ présentant une face commune, ce qui conduirait à une distance $B-B$ courte (cas de FeB par exemple). Notons également que l'atome de fer dans le plan de symétrie B' assure la continuité dans la chaîne des groupements tétraédriques en forme de croix (Tetraederstern de Schubert (6)) disposés en enchaînements linéaires infinis dans de très nombreuses phases (5, 6, 13, 14), (cas de Fe_3P (13) et Fe_2B (Fig. 7) cités à titre d'exemples).

Discussion

La description des phases $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ et Mn_5SiC sur la base de réseaux plans denses de type hexagone-triangle, mode (6-3) pour le premier composé, de type pentagone-triangle, mode (5-3) pour le second

nous amène à étendre l'analogie au mode (4-3).

L'application de la même séquence:



au mode plan carré triangle (4-3) nous conduit à l'exemple bien connu de la structure Mo_5SiB_2 (15) isomorphe de Fe_5SiB_2 (16), structures ordonnées dérivant du type Cr_5B_3 (17, 18) groupe d'espace $I4/mcm$ (Fig. 7).

La structure de $\text{Fe}_5\text{SiB}_2 = \text{"Fe}_2\text{Si"} + \text{"Fe}_3\text{B}_2\text{"}$ s'obtient en juxtaposant à la séquence antisymétrique ABA^a "Fe₂Si" de type Fe_2B (Fig. 7) (18) la séquence symétrique $A^a B' A^a$ "Fe₃B₂" de type U_3Si_2 . En accord avec leurs dimensions respectives, le site antiprismatique à bases carrées et le site prismatique carré sont occupés sélectivement par le silicium et un atome de fer. Le bore occupe tous les sites prismatiques triangulaires. Les réseaux plans de mode 4-3 ne sont pas déformés en raison de l'écart beaucoup moins important des rayons du fer ($R = 1,24 \text{ \AA}$) et du bore ($R = 0,88 \text{ \AA}$) pris en sandwich dans le plan de symétrie B' . Rappelons le faible gaufrage observé dans Mn_5SiC (plans denses de mode 5-3) qui est en relation avec l'écart plus important des rayons atomiques du manganèse ($R = 1,30 \text{ \AA}$) et du carbone ($R = 0,77 \text{ \AA}$) situés dans le plan B' . Le gaufrage des plans devient évidemment très important dans $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ en raison de la grande différence des rayons atomiques du bore ($R = 0,88 \text{ \AA}$) et de la terre rare ($R = 1,80 \text{ \AA}$).

A travers les exemples que nous venons de décrire, nous voyons comment la nature s'organise dans les phases intermétalliques complexes pour fermer les cycles pentagonaux, non avec cinq tétraèdres qui laisseraient le cycle ouvert, mais avec six tétraèdres placés tête-bêche (quatre dans un sens et deux en sens contraire) et comment elle évite le chevauchement de six tétraèdres

pour former un hexagone, en plaçant tête-bêche sept tétraèdres (quatre dans un sens, trois dans l'autre). Le site antiprismatique quadratique est obtenu, quant à lui, par la juxtaposition de huit tétraèdres en sens alternés (Fig. 7). Les entités antiprismatiques pentagonales, hexagonales, carrées observées dans les phases complexes, associées aux tétraèdres qui les engendrent doivent sans doute inspirer les modèles de description locale des systèmes beaucoup plus désorganisés que constituent les amorphes métalliques. De même les interstitiels associés aux prismes droits qu'ils engendrent stabilisent sans doute des sites prismatiques d'ordre 5, 6, ou 4 selon les contraintes stériques propres à chaque système multiatomique désorganisé.

Conclusion

L'introduction d'atomes interstitiels dans une phase intermétallique complexe nécessite que soient créés les sites prismatiques triangulaires susceptibles de les accepter dans le réseau. Nous avons constaté que l'association tétraèdres-antiprisme de symétrie locale 4, 5, ou 6 qui caractérise les phases intermétalliques complexes se transforme alors en une association prismes droits triangulaires-prisme de symétrie 4 ou 5 ou 6. La transformation généralisée aux trois types de symétrie locale d'ordre 4, 5, et 6, et observée respectivement dans les trois structures de Fe_5SiB_2 , Mn_5SiC , et $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, devrait théoriquement s'étendre aux autres phases intermétalliques complexes. Il est vraisemblable que l'ordre local dans les phases amorphes correspondantes repose sur les mêmes principes.

Remerciement

La collaboration des laboratoires a bénéficié d'un soutien de l'OTAN.

Références

1. C. B. SHOEMAKER ET D. P. SHOEMAKER, *Acta Crystallogr. B* **37**, 1 (1981).
2. A. K. SINHA, "Topologically Close-Packed Structures of Transition Metal Alloys," Pergamon, New York/Oxford (1972).
3. B. G. BERGMAN ET D. P. SHOEMAKER, *Acta Crystallogr.* **7**, 857 (1954).
4. F. C. FRANK ET J. S. KASPER, *Acta Crystallogr.* **11**, 184 (1958); **12**, 483 (1959).
5. S. ANDERSSON, *J. Solid State Chem.* **23**, 191 (1978).
6. K. SCHUBERT, "Kristallstrukturen zweikomponentiger Phasen," p. 150, Springer-Verlag, New York/Berlin (1964).
7. J. F. HERBST, J. J. CROAT, F. E. PINKERTON, ET W. B. YELON, *Phys. Rev. B* **29**, 4176 (1984).
8. D. GIVORD, H. S. LI, ET J. M. MOREAU, *Solid State Commun.* **50**, 497 (1984).
9. C. B. SHOEMAKER, D. P. SHOEMAKER, ET R. FRUCHART, *Acta Crystallogr. C* **40**, 1665 (1984).
10. P. SPINAT, R. FRUCHART, M. KABBANI, ET P. HERPIN, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **93**, 171 (1970).
11. C. B. SHOEMAKER, ET D. P. SHOEMAKER, *Acta Crystallogr. C* **23**, 239 (1967).
12. R. KIESSLING, *Acta Chem. Scand.* **4**, 209 (1950).
13. R. FRUCHART, VII^e CICSET, Grenoble (1982); *Ann. Chim. Fr.* **7**, 563 (1982).
14. P. CHAUDOUËT, thèse INP, Grenoble (1983).
15. B. ARONSSON, *Acta Chem. Scand.* **12**, 31 (1958).
16. B. ARONSSON ET I. ENGSTRÖM, *Acta Chem. Scand.* **14**, 1403 (1960).
17. F. BERTAUT ET P. BLUM, *C.R. Acad. Sci. (Paris)* **236**, 1055 (1953).
18. B. ARONSSON, T. LUNDSTRÖM, ET S. RUNDQVIST, "Borides, Silicides and Phosphides," p. 60, Wiley, New York (1965).