

Analyse cristallochimique des mécanismes de formation des phases ternaires $Ln-M-X$ (terre rare-métal de transition-non métal) de formule $(\square, Ln, M)_2X$

R. MADAR, V. GHETTA, E. DHAHRI, P. CHAUDOUET,
ET J. P. SENATEUR

*INPG—U.A. 1109 CNRS, ENSIEG, Domaine Universitaire,
B.P. 46, 38402 Saint Martin d'Hères, France*

Received December 24, 1985; in revised form April 30, 1986

We have used the previous crystallochemical model of M_2X phases, based on the metalloïdic environment of the metal, for a uniform representation of the structure of ternary phases with a metal to nonmetal ratio close to 2. In addition to the tetrahedral and pyramidal sites common to the M_2X phases, the introduction of the rare earth leads to the formation of triangular prismatic and triangular sites. All the structures of the ternary phases that we have considered can be described as different arrangements of invariant atomic groups characterized by an equilibrium of formal oxidation numbers. This description gives us a simple approach to the building principles in these compounds which can be used for a systematic research of new phases. © 1987 Academic Press, Inc.

I. Introduction

Les phases ternaires sont constituées par définition de trois éléments occupant des sites cristallographiques distincts. Ces phases font l'objet de très nombreuses investigations dues à la possibilité de coexistence dans ces composés du magnétisme et de la supraconductivité (1-4). Les recherches sont surtout concentrées sur les systèmes terre rare (Ln)-métal de transition 4d ou 5d (M)-non métal (X), essentiellement S, Se, B, Si, Ge, et Sn. Les études sur les phosphures et arseniures correspondants sont plus récentes, en partie à cause des difficultés de synthèse. Cependant ces derniers présentent du point de vue de l'analyse et de l'interprétation des propriétés physiques, certains avantages (domaines de stoechiométrie étroits, répartition parfaite-

ment ordonnée des atomes) qui devraient conduire à intensifier les recherches dans ce domaine.

La méthode généralement utilisée pour la recherche de nouvelles phases à propriétés particulières est l'analyse systématique des composés mis en évidence dans les différents diagrammes ternaires (synthèse, caractérisation, détermination des propriétés physiques). Dans le cas des phosphures et arseniures ternaires, l'extrême complexité des diagrammes et le très grand nombre de phases rendent cette procédure extrêmement longue et difficile. Il était donc important de savoir si au moins dans un domaine de composition, l'analyse cristallochimique pouvait permettre une approche moins empirique de la recherche de nouveaux composés.

A la différence de l'approche cristal-

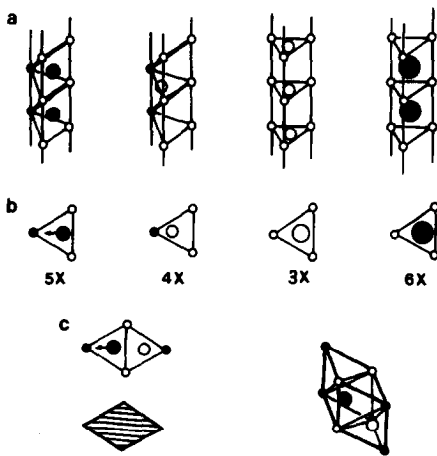


FIG. 1. Légende générale: Tout au long de cette publication, les atomes seront représentés de la manière suivante: Petits cercles pleins et vides: métalloïdes respectivement en cote 0 et $\frac{1}{2}$. Moyens cercles pleins et vides: métaux de transition respectivement en cote 0 et $\frac{1}{2}$. Grands cercles pleins et vides: zirconium ou terre rare respectivement en cote 0 et $\frac{1}{2}$. (a) Différents types de canaux. (b) Différents types de sites vus en projection suivant l'axe c . La flèche sur le site pyramidal indique le sommet de la pyramide. (c) Motif rhomboédrique et ses représentations. Sur les différentes figures les zones hachurées représentent des groupements de ce motif.

graphique classique qui est basée sur l'analyse rigoureuse des éléments de symétrie, l'analyse cristallographique s'intéresse plus spécialement aux environnements locaux ce qui permet de s'accommoder aisément des distorsions locales en les négligeant en première approximation. Dès lors que se trouvent dégagés les motifs invariants, éléments de construction de nombreuses phases, l'analyse cristallographique conduit à une description structurale simplifiée qui se prête bien à l'étude des problèmes d'ordre et de surstructures. C'est ce qui a été démontré durant ces dernières années pour les phosphures et arsénures de métaux de transition de formule $MM'X$ (5) grâce à un modèle cristallographique basé sur le réseau métalloïdique.

Cette publication a pour but de démontrer que cette analyse cristallographique

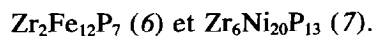
étendue aux phases ternaires $(\square, Ln, M)_2X$ permet une approche déductive des mécanismes de formation de ces phases et de ce fait constitue un moyen puissant de recherche de nouveaux composés.

II. Modèle cristallographique et analyse de structures types

Nous allons développer ici un modèle cristallographique basé sur le réseau métalloïdique, qui complète le modèle précédemment utilisé pour les phases M_2X (5) dans lesquelles n'intervenaient que deux types de sites: pyramide (Py) et tétraèdre (Tet).

Les atomes de phosphore ou d'arsenic forment des canaux triangulaires (Fig. 1a). Ces canaux sont constitués soit par un empilement de tétraèdres et de pyramides, soit par un empilement de prismes triangulaires selon la position relative des atomes de phosphore ou d'arsenic dans les chaînes. Cette disposition des atomes métalloïdiques peut être modélisée en projection sous la forme d'un réseau à deux dimensions de triangles équilatéraux dont les sommets sont en cote 1, $\frac{1}{2}$, ou 0.

La nature du site dans lequel est inséré l'atome métallique dépend de sa position (0 ou $\frac{1}{2}$) et de celles des atomes de phosphore ou d'arsenic premiers voisins (Fig. 1b): prismatique (6X), pyramidal (5X), tétraédrique (4X), triangulaire (3X). Ces divers sites apparaissent comme les quatre combinaisons possibles résultant de la position relative des atomes métalliques et métalloïdiques. Nous allons brièvement appliquer cette description à deux structures particulières



La structure de $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ a été déterminée sur monocristal par Ganglberger (6). La maille est hexagonale de paramètres $a = 9,000 \text{ \AA}$, $c = 3,592 \text{ \AA}$, groupe d'espace $P\bar{6}$. La projection de cette structure selon l'axe c (Fig. 3b) fait apparaître les canaux

triangulaires de phosphore avec les sites tétraédriques, pyramidaux, et prismatiques.

Cette structure est formée de 26 polyèdres par maille: 18 tétraèdres, 6 pyramides, et 2 prismes. La moitié des sites pyramidaux et tétraédriques est occupée par des atomes de fer tandis que les atomes de Zr occupent les sites prismatiques, ce qui peut s'écrire sous la forme



La structure de $\text{Zr}_6\text{Ni}_{20}\text{P}_{13}$ a été déterminée récemment (7). La maille est hexagonale de paramètres $a = 12,485 \text{ \AA}$, $c = 3,622 \text{ \AA}$, groupe d'espace $P\bar{6}$.

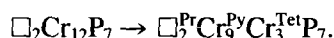
La projection de cette structure selon l'axe c représentée sur la Fig. 2a fait apparaître les canaux triangulaires de phosphore avec en plus des sites tétraédriques, pyramidaux, et prismatiques, deux sites triangulaires, ce qui peut s'écrire sous la forme



Les atomes métalliques sont généralement ordonnés et occupent dans un canal un seul type de site (un site sur deux étant inoccupé pour des raisons d'encombrement stérique). Ainsi dans un canal formé d'empilement de sites tétraédriques et pyramidaux, l'atome métallique n'occupe qu'un type de site. De même dans un canal formé de prismes, le métal occupe soit le site prismatique soit le site triangulaire. Pour les mêmes raisons d'encombrement stérique, deux atomes métalliques dans deux sites adjacents sont forcément en cote différente. Cela signifie que *pour un réseau métalloïdique donné, le positionnement d'un seul atome métallique induit celui des autres atomes métalliques*. Ainsi l'insertion dans un réseau métalloïdique d'un atome volumineux et électropositif (terre rare) en site prismatique conduit nécessairement, de proche en proche à une description complète de la structure.

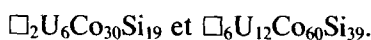
On remarque aisément que si en projec-

tion tous les triangles sont remplis, le composé présente un rapport métal sur métalloïde égal à 2. Dans le cas où certains sites restent vides la formule développée fait apparaître l'existence de lacunes dans le réseau métallique notées \square^{Pr} , \square^{Py} , \square^{Tet} ou \square^{Tri} , exemple:



La représentation, dans ce modèle, des phases ternaires $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ (8), HoCo_3P_2 (9), " UCo_5Si_3 " (10), " $\text{U}_6\text{Co}_{30}\text{Si}_{19}$ " (11), et YCo_5P_3 (12) est donnée avec les formules développées correspondantes (Figs. 2b, c, d, e, et 3d).

Dans le cas des siliciures ternaires UCo_5Si_3 et $\text{U}_6\text{Co}_{30}\text{Si}_{19}$ l'analyse cristallographique conduit à prévoir la possibilité d'existence d'atomes de silicium supplémentaires en position $(0, 0, \frac{1}{4})$ (symétrie hexagonale, groupe d'espace $P6_3/m$). Les atomes de cobalt (6h) entourant ce site (2a) prétendu vide dans ces deux composés, occupent une position analogue à celle observée dans les motifs hexagonaux de type Fe_2P pour lesquels l'occupation du site (2a) entraîne des positions excentrées des atomes métalliques, fonction de la nature de l'environnement (Py ou Tet). Il serait donc surprenant que cette position soit effectivement inoccupée. Compte tenu des études précédentes sur Cr_{12}P_7 (13, 14, 15), $\text{Rh}_{20}\text{Si}_{13}$ (13) et $\text{Rh}_{12}\text{As}_7$ (16, 17), il paraît plus vraisemblable d'admettre dans cette position un atome de silicium délocalisé le long de l'axe c avec un maximum d'occupation en $z = \frac{1}{4}$. Dans ce cas les formules exactes de ces composés devraient être:



III. Analyse cristallographique des mécanismes de formation

Le modèle cristallographique ainsi défini permet une représentation uniformisée des

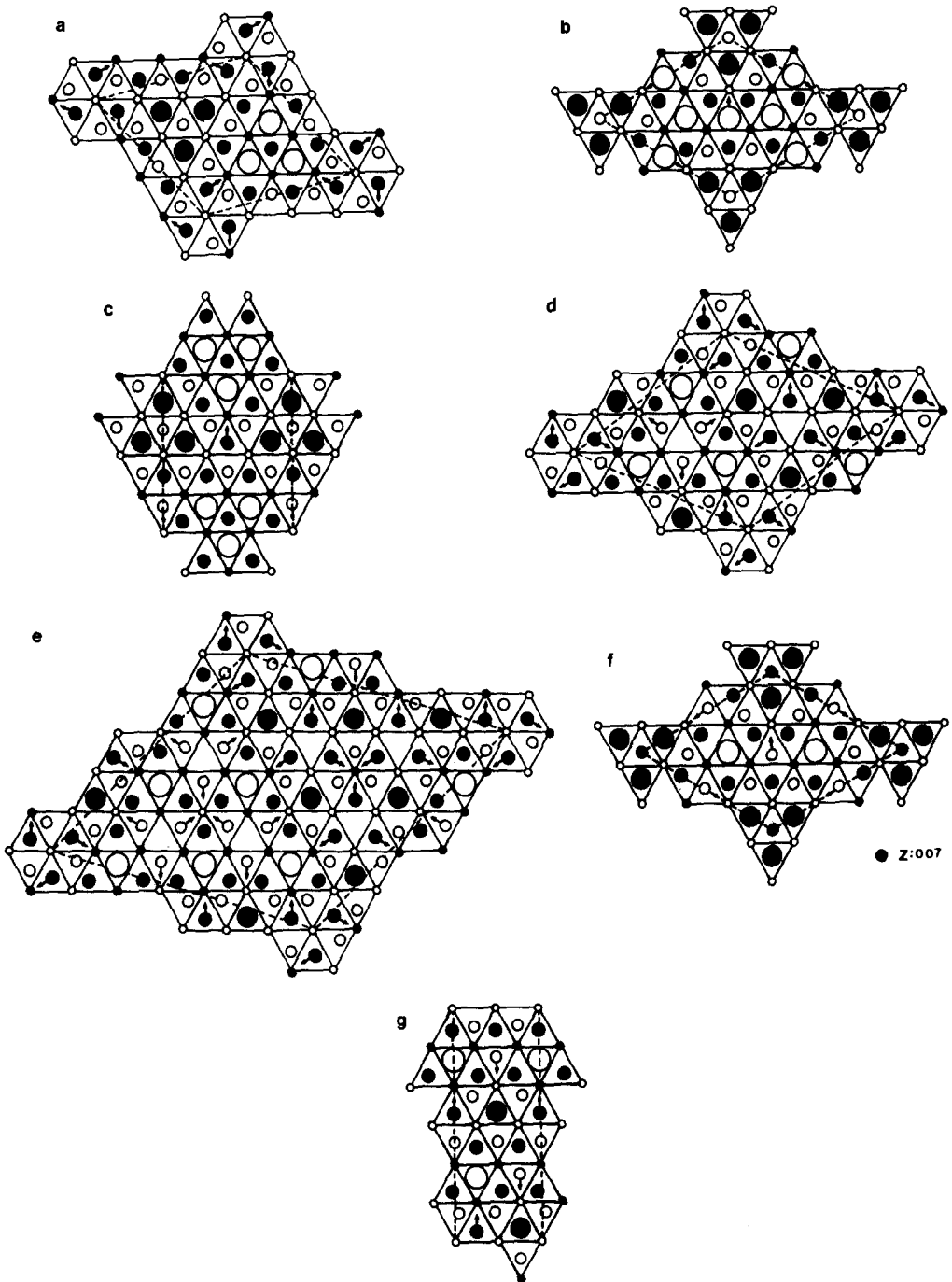


FIG. 2. Structures de (a) $Zr_6Ni_{20}P_{13}$, $Zr_6^{Pr}Ni_3^{Py}Ni_{13}^{Tet}Ni_2^{Tn}P_{13}$. (b) $Hf_2Co_4P_3$, $Hf_3^{Pr}Hf_3^{Py}Co_{15}^{Tet}Co_1^{Tn}P_{12}$. (c) $HoCo_3P_2$, $Ho_6^{Pr}Co_2^{Py}Co_{14}^{Tet}Co_7^{Tn}P_{12}$. (d) " UCo_5Si_3 ," $U_6^{Pr}Co_9^{Py}Co_{21}^{Tet}Si_{19}$. (e) " $U_6Co_{30}Si_{19}$," $U_{12}^{Pr}Co_2^{Py}(Co_{59}^{Tet}Si_{39})$. (f) $Zr_5Co_{19}P_{12}$, $Zr_5^{Pr}Co_5^{Py}Co_{15}^{Tet}Co_7^{Tn}P_{12}$. (g) UNi_5Si_3 , $U_4^{Pr}Ni_4^{Py}Ni_{16}^{Tet}Si_2$.

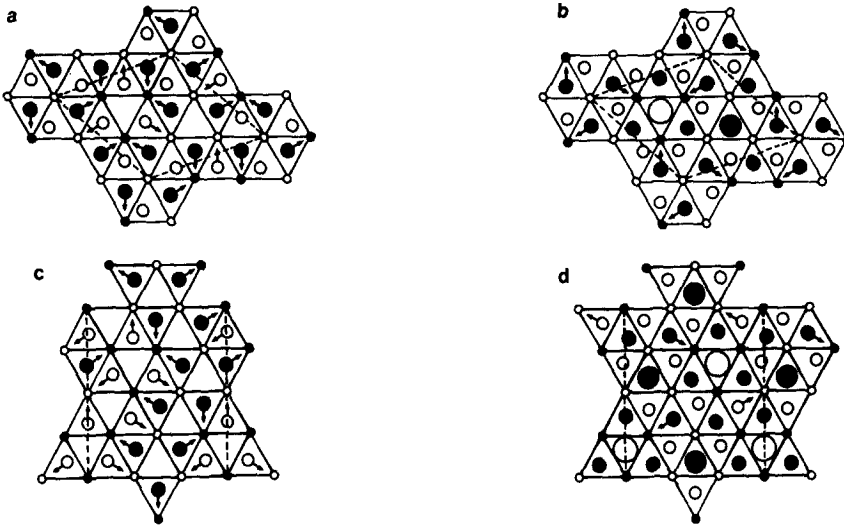


FIG. 3. Structures de (a) Cr_{12}P_7 , $\square_2^{\text{Pr}}\text{Cr}_5^{\text{Py}}\text{Cr}_3^{\text{Te}}\text{P}_7$. (b) $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$, $\text{Zr}_2^{\text{Pr}}\text{Fe}_3^{\text{Py}}\text{Fe}_9^{\text{Te}}\text{P}_7$. (c) Rh_4P_3 , $\square_4^{\text{Pr}}\text{Rh}_4^{\text{Py}}\text{P}_{12}$. (d) YCo_5P_3 , $\text{Y}_4^{\text{Pr}}\text{Co}_4^{\text{Py}}\text{Co}_{16}^{\text{Te}}\text{P}_{12}$.

structures qui peut être utilisée pour la recherche de nouveaux composés ternaires selon trois approches différentes.

1. Substitution métallique ordonnée

Des études précédentes par diffraction X et spectrométrie Mossbauër (18, 19) 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 ou arsenic décrites ci-dessus.

Schématiquement, plus l'atome métallique est volumineux et électropositif, plus il s'entoure d'un nombre important d'atomes métalloïdiques. Les métaux 3d, 4d, et 5d peuvent occuper des sites tétraédriques et pyramidaux, tandis que seuls les atomes de Ni, Co, Rh, Ru (13) 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.

Pour la recherche de nouveaux com-

posés, nous disposons de structures types de phases ternaires définies par leur réseau métalloïdique. 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 définies précédemment permet de prévoir l'existence et la structure d'un très grand nombre de nouvelles phases.

Ainsi la formule développée de $\text{Hf}_2\text{Co}_4\text{P}_3$ ($\text{Hf}_5^{\text{Pr}}\text{Hf}_3^{\text{Py}}\text{Co}_{15}^{\text{Te}}\text{Co}_{12}^{\text{Tri}}\text{P}_{12}$) permet de prédire l'existence de famille de composés de formule générale $\text{Ln}_5M_{19}\text{P}_{12}$ avec $M = \text{Co}, \text{Ni},$ et Rh , ceci a été confirmé récemment par la synthèse dans trois différents laboratoires, de composés appartenant à cette série: $\text{Ho}_5\text{Ni}_{19}\text{P}_{12}$ (20), $\text{Sc}_5\text{Co}_{19}\text{P}_{12}$ (21), $\text{Zr}_5\text{Co}_{19}\text{P}_{12}$ (22) (Fig. 2f), ainsi que $\text{Ln}_5\text{Ru}_{19}\text{P}_{12}$ (23).

2. Remplissage de sites lacunaires

Le mécanisme de passage de la structure Cr_{12}P_7 à celle de type $\text{Zr}_2\text{Fe}_{12}\text{P}_7$ a été analysé par différents auteurs (15). L'insertion de l'atome de Zr en site prismatique s'accompagne pour des raisons d'encombrement stérique, d'un déplacement de $c/2$ des

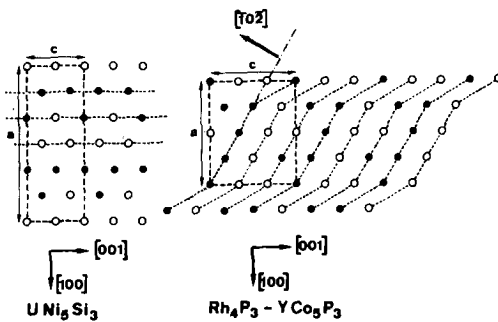
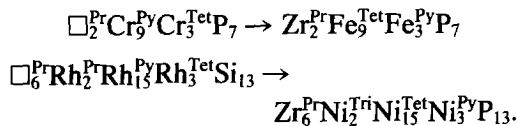


FIG. 4. Relation entre les réseaux métalloïdiques de UNi_5Si_3 et $Rh_4P_3 - YCo_5P_3$.

atomes métalliques, le réseau métalloïdique demeurant inchangé (Figs. 3a,b).

Plus récemment le même mécanisme a été mis en évidence dans le passage de la structure $Rh_{20}Si_{13}$ à celle de type $Zr_6Ni_{20}P_{13}$ (20, 24).

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 Tet) ou pyramidal à tétraédrique (Py \rightarrow Tet).

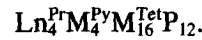


Il s'agit donc d'un mécanisme général, susceptible d'être appliqué à d'autres composés présentant le même type de sites lacunaires.

Si l'on considère par exemple la structure de Rh_4P_3 (25) représentée schématiquement en projection sur la Fig. 3c, on voit que l'on peut attribuer à ce composé la formule développée suivante



Le remplissage des sites lacunaires selon le mécanisme précédemment décrit conduit à prédire l'existence d'une famille de composés de symétrie orthorhombique et de formule développée



La formule et la structure ainsi déduites correspondent aux phases récemment mises en évidence de structure type YCo_5P_3 (12) (Fig. 3d).

Un examen de la littérature sur les phases ternaires révèle que la structure de type UNi_5Si_3 (26) représentée en Fig. 2g peut aussi être décrite dans le même formalisme cristallographique selon la formule développée:



La comparaison des réseaux métalloïdiques des deux structures (Fig. 4) montre que si l'on déplace les atomes du plan de base de la structure YCo_5P_3 par une translation périodique de $c/3$ de période a dans la direction $[001]$ on obtient dans la direction $[102]$ une séquence de plans identique à celle observée dans la structure UNi_5Si_3 pour la direction $[001]$.

3. Généralisation de relations géométriques

Les structures des phases M_2X pouvaient être décrites comme des arrangements différents d'un même motif rhomboédrique formé de deux sites tétraédriques et deux sites pyramidaux (Fig. 1c), représenté en projection sous la forme d'un losange.

Les quatre dispositions possibles de ce motif sont représentées en Fig. 5 avec les structures correspondantes: Fe_2P , Co_2P , Fe_2As , $(Pd, Mn)_2Ge$ (27).

L'examen des structures des phases ternaires présentant des sites prismatiques fait apparaître de nouveaux motifs invariants, éléments de construction des diverses structures (nous nous sommes limités volontairement aux structures de symétrie hexagonale).

Ainsi à l'élément (A) hexagonal, caractéristique de la structure de type Fe_2P , s'ajoutent différents motifs triangulaires représentés en Fig. 6. La représentation de

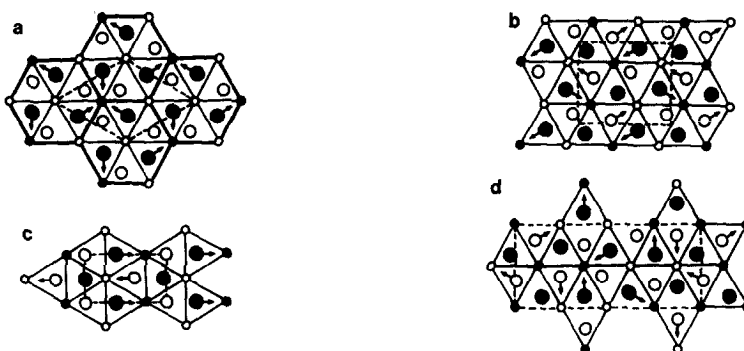


FIG. 5. Représentation schématique de $MM'X$. (a) Fe_2P , (b) Co_2P , (c) Fe_2As , (d) $(Pd,Mn)_2Ge$.

quelques structures en symétrie hexagonale, basée sur ces motifs est donnée sur cette même figure.

Cette représentation fait apparaître deux filiations géométriques possibles pour la description des structures dérivant de celle de Fe_2P . Dans les deux cas on conserve les motifs (A) au sommet de la maille, reliés entre eux par des motifs triangulaires disposés soit entre sommets (S_n) soit adjacents (A_n) aux cotés des hexagones.

Un calcul simple de surface conduit pour les deux filiations aux formules suivantes:

$$S_n: k = n^2 + 3(n + 1)$$

$$A_n: k = n^2 + 3$$

n étant un entier défini comme le rapport du coté du motif triangulaire au coté de l'hexa-

gone (A) et k le nombre d'atomes métalloïdiques par maille.

Les formules correspondantes aux valeurs croissantes de n dans les deux configurations sont données dans le Tableau 1 avec celles des structures types déjà connues.

Nous nous sommes limités volontairement à $n = 8$ car déjà pour cette valeur, le grand nombre d'atomes par maille rend toute vérification expérimentale par diffraction de rayons X extrêmement difficile.

Parmi les formules reportées dans ce tableau certaines correspondent à des structures déjà observées, les autres ne sont pas connues. Parmi ces dernières, la représentation simplifiée des structures montre que certaines formules ne peuvent conduire à des configurations stables pour des raisons

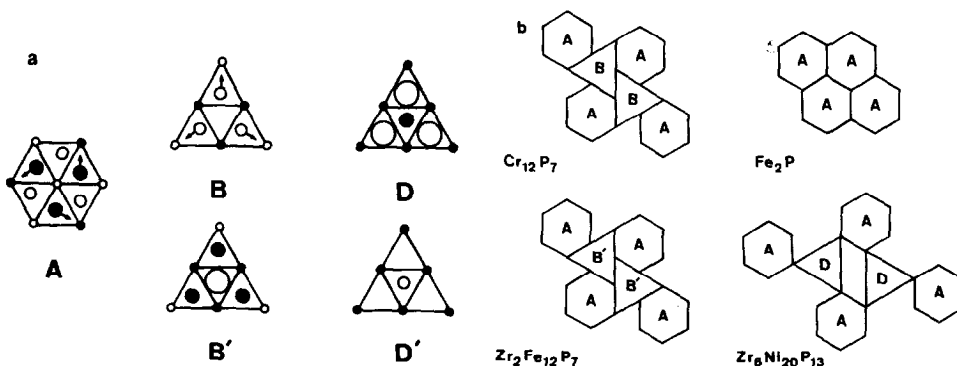


FIG. 6. (a) Motifs invariants. (b) Représentation de quelques structures à partir des motifs invariants.

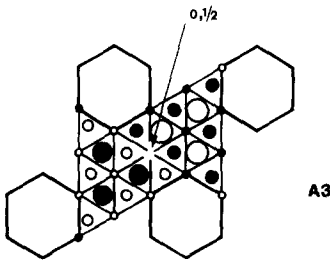
TABLEAU I
LISTE DES PHASES DÉDUITES DES DEUX FILIATIONS S_n ET A_n

	Filiation S_n $(\square, Ln, M)_{2n^2+6(n+1)}X_{n^2+3(n+1)}$		Filiation A_n $(\square, Ln, M)_{2n^2+6}X_{n^2+3}$	
	Formule	Exemple	Formule	Exemple
$n = 0$	$(\square, Ln, M)_6X_3$	Fe_2P	$(\square, Ln, M)_6X_3$	Fe_2P
$n = 1$	$(\square, Ln, M)_{14}X_7$	$\square_2Cr_{12}P_7$ $Zr_2Fe_{12}P_7$	$(\square, Ln, M)_8X_4$	I
$n = 2$	$(\square, Ln, M)_{26}X_{13}$	$\square_6Rh_{20}Si_{13}$ $Zr_6Ni_{20}P_{13}$	$(\square, Ln, M)_{14}X_7$	$\square_2Cr_{12}P$ $Zr_2Fe_{12}P_7$
$n = 3$	$(\square, Ln, M)_{42}X_{21}$		$(\square, Ln, M)_{24}X_{12}$	I
$n = 4$	$(\square, Ln, M)_{62}X_{31}$	I	$(\square, Ln, M)_{38}X_{19}$	$\square_2U_6Co_{30}Si_{19}$
$n = 5$	$(\square, Ln, M)_{86}X_{43}$	$HO_{20}Ni_{66}P_{43}$	$(\square, Ln, M)_{56}X_{28}$	I
$n = 6$	$(\square, Ln, M)_{114}X_{57}$	I	$(\square, Ln, M)_{78}X_{39}$	$\square_6U_{12}Co_{60}Si_{39}$
$n = 7$	$(\square, Ln, M)_{146}X_{73}$		$(\square, Ln, M)_{104}X_{52}$	I
$n = 8$	$(\square, Ln, M)_{182}X_{91}$	I	$(\square, Ln, M)_{134}X_{67}$	$\square_{12}U_{20}Co_{102}Si_{67}$

Note. I: Phases ne pouvant exister.

purement géométriques. Nous examinerons à titre d'exemple la structure correspondant à $n = 3$ adjacent (A_3) représentée en Fig. 7. Dans ce cas, certains atomes métalloïdiques indiqués sur la figure se trouvent par construction en cote 0 et $\frac{1}{2}$, ce qui est évidemment impossible.

Une fois éliminées ces configurations marquées (I) sur le Tableau I, il subsiste certaines formules qui devraient conduire à des composés stables.



$n = 3$, adjacent : impossible .

FIG. 7. Tentative de construction d'une structure hypothétique à l'aide des filiations géométriques. Ce cas qui correspondrait à la formule $(\square, Ln, M)_{24}X_{12}$ est impossible, le métalloïde ne pouvant se trouver simultanément en cote 0 et $\frac{1}{2}$.

Cependant pour $n > 2$, une formule peut correspondre à un certain nombre de structures différentes caractérisées par la répartition des atomes métalliques entre les différents sites. Ainsi la formule relative à S_5 $(\square, Ln, M)_{86}X_{43}$ correspond à 128 configurations possibles!

Ce modèle géométrique permet, avec comme seule donnée le paramètre a hexagonal, de choisir entre les deux filiations et de déterminer le nombre d'atomes métalloïdiques par maille. Le choix entre les différentes structures possibles nécessite l'introduction de critères complémentaires.

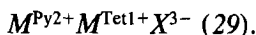
IV. Analyse des structures sur le plan des valences formelles

L'analyse purement géométrique ne permettant pas un choix entre les diverses structures possibles, nous nous sommes intéressés à l'aspect électronique par le biais des équilibres de charges. S'agissant de composés métalliques, ce concept de charge est à manier avec précaution mais l'utilisation des valences formelles dans les phases semimétalliques a déjà permis de

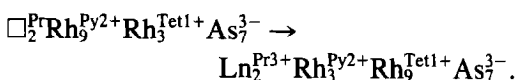
prévoir l'existence de phases nouvelles (exemple: $ZrCuSiAs$ (28)).

Cette analyse est basée sur la récente détermination des structures de $Rh_{12}As_7$ (17, 18) et $Ln_2Rh_{12}As_7$ (17) (15). Il s'agit du premier cas d'insertion d'une terre rare dans une structure de type $M_{12}X_7$ sans modification du métal M . Cette insertion s'accompagne évidemment d'un déplacement de $c/2$ des atomes métalliques qui a pour effet d'inverser le rapport du nombre de sites tétraédriques et pyramidaux.

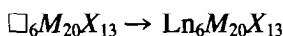
L'analyse de cette insertion sur le plan des valences formelles des divers éléments est particulièrement intéressante. Le métal de transition aurait une charge formelle 2+ en site pyramidal et 1+ en site tétraédrique, en accord avec le schéma de valence proposé précédemment pour les phases M_2P et M_2As :



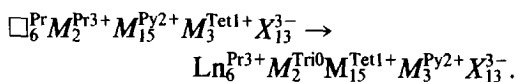
L'attribution d'une charge formelle 3+ à la terre rare conduit au schéma suivant:



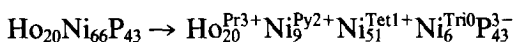
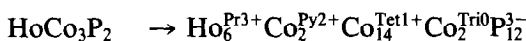
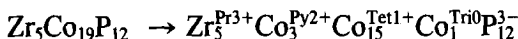
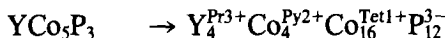
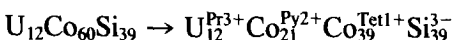
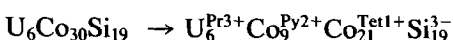
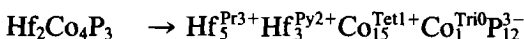
Ce schéma de valence formelle peut aussi s'appliquer au passage:



à condition d'attribuer une charge formelle nulle au métal de transition en site triangulaire:



De même les autres structures types de phases ternaires peuvent être décrites à partir du même modèle de valence formelle:



L'analyse géométrique était basée sur l'existence de motifs invariants, éléments de construction des diverses structures, parmi ces motifs on ne conservera que ceux présentant un équilibre de charge.

Le motif le plus simple que l'on peut ainsi définir est le motif rhomboédrique M_2X : $M^{Py2+}M^{Tet1+}X_3^{3-}$, élément de construction des phases M_2X , et $MM'X$.

Toute combinaison réalisée à partir de ce motif est forcément équilibrée du point de vue des charges (ainsi le motif (A) caractéristique des phases de structure Fe_2P).

Parmi les éléments invariants considérés

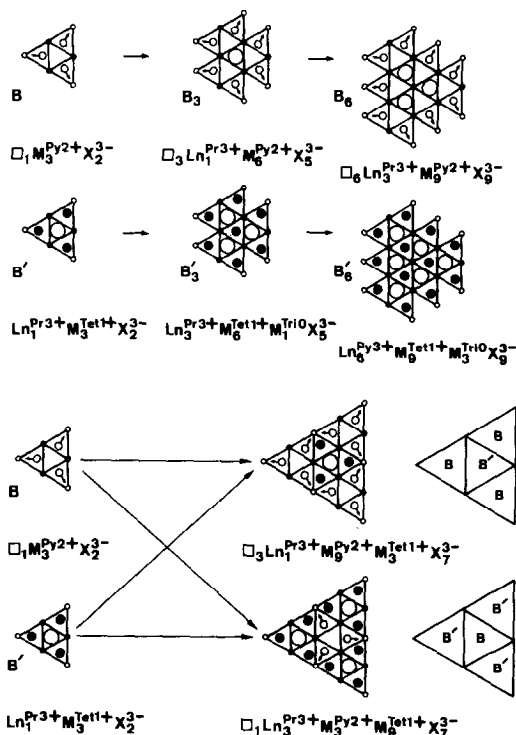


FIG. 8. Motifs invariants permettant un équilibre des charges et quelques combinaisons de ceux-ci.

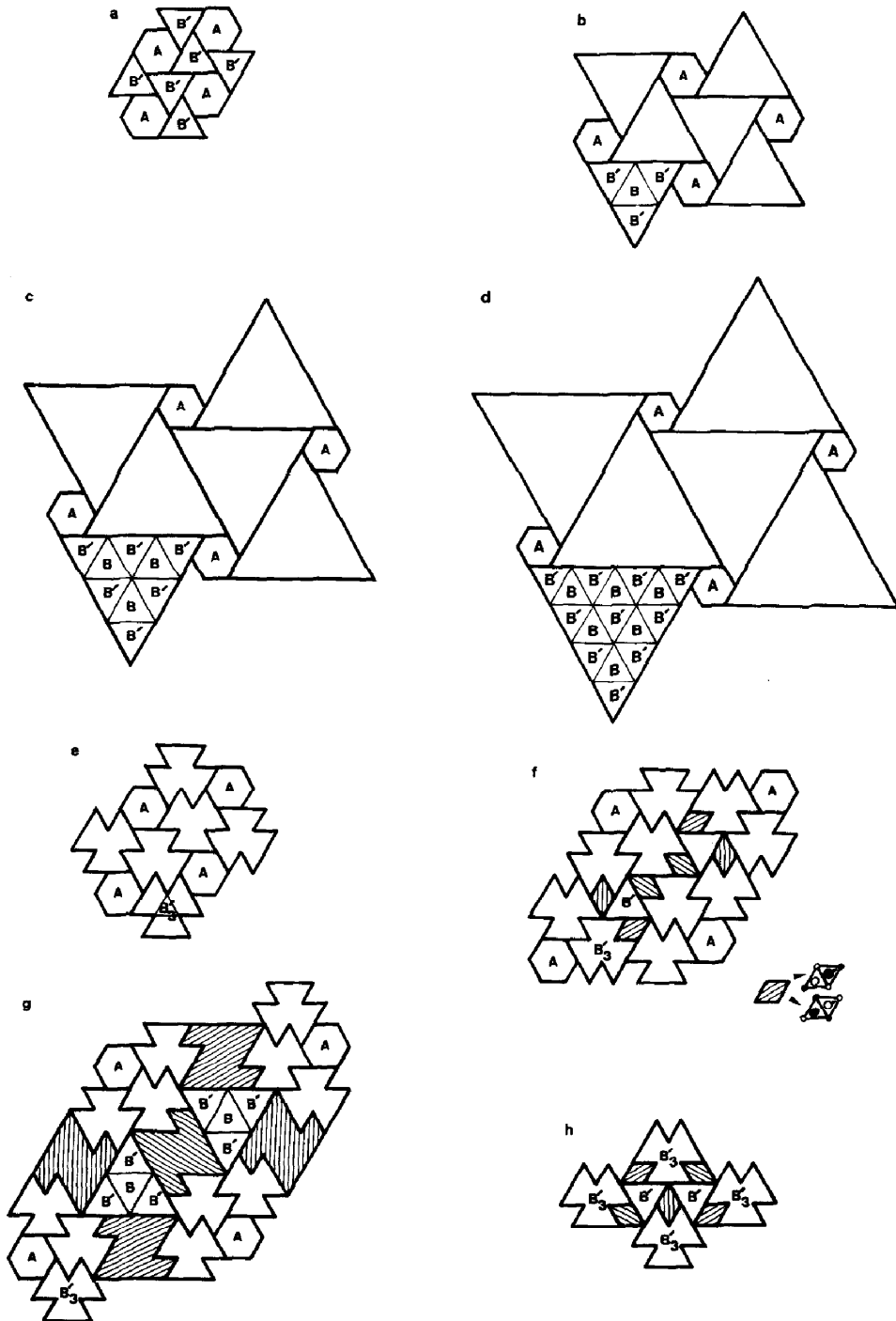


FIG. 9. Représentation cristallographique de structures de quelques phases ternaires en structures hexagonale et orthorhombique. (a) $Zr_2Fe_{12}P_7$, (b) $U_6Co_{30}Si_{19}$, (c) $U_{12}Co_{60}Si_{39}$, (d) $U_{20}Co_{102}Si_{67}$, (e) $Zr_6Ni_{20}P_{13}$, (e) $Zr_6Ni_{20}P_{13}$, (f) $Ho_{20}Ni_{66}P_{43}$, (g) $Ln_{24}Ni_{120}P_{73}$, (h) $Hf_2Co_4P_3$, (i) YCo_5P_3 , (j) $HoCo_3P_2$.



FIG. 9—Continued.

précédemment (Fig. 6) seuls les motifs (*B*) et (*B'*) et leurs combinaisons (Fig. 8) présentent un équilibre des charges formelles.

L'utilisation de ces motifs pour la représentation des structures de phases ternaires en symétrie hexagonale (Figs. 9a–9h) montre bien que toutes ces structures ne sont que des arrangements différents d'un faible nombre de motifs invariants formellement équilibrés et de leurs combinaisons. On retrouve d'ailleurs les mêmes motifs arrangés différemment en symétrie orthorhombique (Figs. 9i,j).

Inversement on pourrait considérer que seules seraient susceptibles d'exister les phases dont la structure pourrait être décrite comme une combinaison de ces motifs. Ainsi pour la configuration S_5 et parmi les 11 solutions correspondant à un rapport $Ln/M = 20/66$ seules les deux structures représentées en Fig. 10 respectent cette condition. Il est remarquable de constater que la structure effectivement mise en évi-

dence, $Ho_{20}Ni_{66}P_{43}$, est l'une des deux solutions ainsi proposées (Fig. 10a).

La recherche des arrangements possibles de ces différents motifs dans un espace à 2D constitue une voie de recherche privilégiée de nouvelles structures. On peut envisager cette recherche de deux manières différentes:

— Soit par extrapolation d'un mécanisme déduit des relations entre structures. Ainsi l'examen des structures de Fe_2P , $Zr_2Fe_{12}P_7$, $U_6Co_{30}Si_{19}$, et $U_{12}Co_{60}Si_{39}$ nous a conduit à prédire l'existence d'une phase hexagonale A_8 de formule $\square_{12}U_{20}Co_{102}Si_{67}$ et de paramètres $a \approx 27.8 \text{ \AA}$ et $c \approx 3.7 \text{ \AA}$ (Fig. 9d) qui a été effectivement synthétisée récemment (30). De même l'examen des structures de Fe_2P , $Ln_6Ni_{20}P_{13}$, et $Ln_{20}Ni_{66}P_{43}$ conduit à prédire l'existence d'une phase hexagonale S_7 de formule $\square_2Ln_{24}Ni_{120}P_{73}$ (Fig. 9g) de paramètres $a \approx 30.1 \text{ \AA}$ et $c \approx 3.7 \text{ \AA}$, non encore mise en évidence.

— Soit par la recherche systématique in-

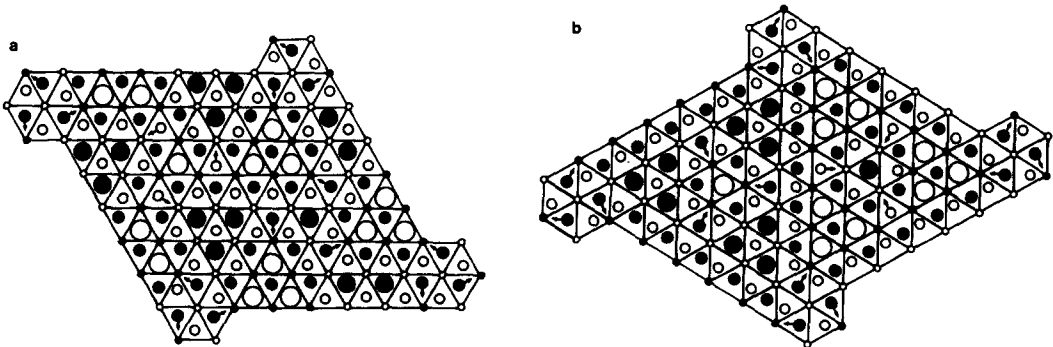


FIG. 10. Structures formées de blocs équilibrés, correspondant à S_5 . (a) Structure mise en évidence: $Ho_{20}Ni_{66}P_{43}$. (b) Structure ne correspondant à aucune phase existante.

formatisée des arrangements possibles des divers motifs et de leurs combinaisons, ce qui nécessiterait la mise au point d'algorithmes spécifiques.

V. Conclusion

L'analyse structurale des phases ternaires terre rare-métal de transition-non métal, de rapport $(Ln,M)/X \approx 2$, nous a permis de définir un modèle cristallographique basé sur l'existence de motifs invariants présentant un équilibre de charges formelles. Ce modèle conduit à une description simplifiée des mécanismes de filiation entre ces divers composés.

Cette analyse cristallographique peut être étendue à d'autres séries comme le montre la récente mise en évidence de phases isotopes de $Zr_2Fe_{12}P_7$ et $Ln_6Ni_{20}P_{13}$ dans les systèmes $Tl-Ag-(S-Se-Te)$ (31).

Par contre certaines structures de composés ternaires correspondant à un rapport métal sur métalloïde = 2 comme $LaCo_5P_3$ (32) ne peuvent être décrites dans le cadre de ce modèle, la terre rare n'occupant pas un site prismatique triangulaire.

Cette approche cristallographique basée sur le réseau métalloïdique est complémentaire de celle fondée sur divers arrangements de prisme trigonaux métalliques (33, 34, 35) et les intercroissances de structures simples (36). Dans tous les cas le but visé est une représentation simplifiée de structures différentes qui peut servir de base pour la recherche de nouvelles phases.

La description cristallographique que nous avons utilisée offre l'avantage de s'appuyer sur des motifs définis "chimiquement," ce qui pourrait conduire à une analyse des propriétés de ces composés à partir de concepts utilisés habituellement en chimie moléculaire.

References

1. W. A. FERTIG, D. C. JOHNSTON, L. E. DELONG, R. M. MCCALLUM, M. B. MAPLE, ET B. T. MATHIAS, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 987 (1977).
2. M. ISHIKAWA ET O. FISCHER, *Solid State Commun.* **23**, 37 (1977).
3. O. FISCHER, *Ann. Chim.* **9**, 867 (1984).
4. R. TOURNIER, *Ann. Chim.* **9**, 875 (1984).
5. R. FRUCHART, *Ann. Chim.* **7**, 563 (1982).
6. E. GANGLBERGER, *Monatsh. Chem.* **99**, 557 (1968).
7. R. GUERIN, H. EL GHADRAOUI, J. Y. PIVAN, J. PADIOU, ET M. SERGENT, *Mater. Res. Bull.* **19**, 1257 (1984).
8. E. GANGLBERGER, *Monatsh. Chem.* **99**, 566 (1968).
9. U. JAKUBOWSKI ET W. JEITSCHKO, *J. Less-Common Met.* **110**, 339 (1985).
10. YA. P. YARMOLYUK, L. G. AKSEL'RUD, ET E. I. GLADYSHEVSKII, *Kristallografiya* **23**, 942 (1978).
11. YA. P. YARMOLYUK, L. G. AKSEL'RUD, U. S. FUNDAMENSKU, ET E. I. GLADYSHEVSKII, *Kristallografiya* **25**, 169 (1980).
12. U. MEISEN ET W. JEITSCHKO, *J. Less-Common Met.* **102**, 127 (1984).
13. E. DHAHRI, thèse, Grenoble (1985).
14. H. K. CHUN ET G. B. CARPENTER, *Acta Crystallogr., Sect. B* **35**, 30 (1979).
15. S. MAAREF, R. MADAR, P. CHAUDOUET, J. P. SENATEUR, ET R. FRUCHART, *J. Solid State Chem.* **40**, 131 (1981).
16. P. Y. PIVAN, R. GUERIN, ET M. SERGENT, *J. Less-Common Met.* **107**, 249 (1985).
17. B. LAMBERT, E. DHAHRI, P. CHAUDOUET, ET R. MADAR, *J. Less-Common Met.*, à paraître.
18. E. DHAHRI, R. MADAR, ET J. P. SENATEUR, *Ann. Chim.* **10**, 15 (1985).
19. J. P. SENATEUR, A. ROUAULT, D. FRUCHART, D. BOURSIER, J. ROY-MONTREUIL, ET B. DEYRIS, *J. Phys. Colloq. C 7*, 12, 38 (1977).
20. J. Y. PIVAN, R. GUERIN, ET M. SERGENT, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. 2*, **299**, n°11 (1984).
21. E. J. REINBOLD ET W. JEITSCHKO, *Z. Naturforsch. B* **40**, 900 (1985).
22. V. GHETTA, P. CHAUDOUET, R. MADAR, J. P. SENATEUR, ET B. LAMBERT-ANDRON, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
23. V. GHETTA, P. CHAUDOUET, R. MADAR, J. P. SENATEUR, ET B. LAMBERT-ANDRON *J. Solid State Chem.*, à paraître.
24. R. MADAR, P. CHAUDOUET, E. DHAHRI, J. P. SENATEUR, R. FRUCHART ET B. LAMBERT-ANDRON, *J. Solid State Chem.* **56**, 335 (1985).
25. S. RUNDQVIST ET A. HEDE, *Acta Chem. Scand.* **14**, 893 (1960).
26. L. G. AKSEL'RUD, V. I. YAROVETS, O. I. BODAK, YA. P. YARMOLYUK, ET E. I. GLADYSHEVSKII, *Kristallografiya* **21**, 210 (1976).
27. G. VENTURINI, B. MALAMAN, J. STEINMETZ, ET B. ROQUES, *Mater. Res. Bull.* **16**, 715 (1981).
28. V. JOHNSON ET W. JEITSCHKO, *J. Solid State Chem.* **11**, 161 (1974).

29. J. B. GOODENOUGH, "Magnetism and the Chemical Bond," Interscience, New York (1963).
30. L. G. AKSEL'RUD, YA. P. YARMOLYUK, E. I. GLADYSHEVSKII, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. A* **5**, 79 (1980).
31. K. O. KLEPP, Extended Abstracts of the 8th, International Conference of Solid Compounds of Transition Elements, P1 A11, April 9-13 (1985), Vienna/Austria.
32. V. N. DAVYDOV ET B. KUZ'MA, *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR, Ser. A*, **1**, 81 (1981).
33. A. SIMON, *Angew. Chem.* **20**, 1 (1981).
34. E. I. GLADYSHEVSKII ET YU. N. GRIN', *Kristallografiya* **26**, 683 (1981).
35. E. PARTHE, B. CHABOT, ET E. HOVESTREYDT, *Acta Crystallogr., Sect. B* **39**, 596 (1983).
36. E. PARTHE, B. A. CHABOT, ET K. CENZUAL, *Chimia* **39**, Nr.6, 164 (1985).