

Contribution à la cristallographie des isotypes de ThCr_2Si_2 et CaBe_2Ge_2

I. Les systèmes $\text{LaT}_{2-x}\text{T}'_x\text{Ge}_2$ ($T, T' = \text{Ru, Rh, Pd, Ir, Pt}$) et $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{Ge}_2$: Distribution des éléments de transition dans le type CaBe_2Ge_2

G. VENTURINI, B. MALAMAN, ET B. ROQUES

*Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, associé au CNRS
No. 158, Université de Nancy I, BP 239, 54506 Vandoeuvre les
Nancy Cedex, France*

Received October 24, 1988

Il y a plusieurs singularités dans les systèmes étudiés. Bien que les trois germaniures LaT_2Ge_2 ($T = \text{Ru, Rh, Pd}$) soient isotypes de ThCr_2Si_2 , seuls LaRu_2Ge_2 et LaRh_2Ge_2 sont totalement miscibles; dans le système LaRh_2Ge_2 – LaPd_2Ge_2 , il y a des solutions solides intermédiaires de type CaBe_2Ge_2 . Les paramètres cristallins des isotypes de ThCr_2Si_2 varient curieusement en fonction de la concentration d'électrons de valence VEC. Les isotypes de CaBe_2Ge_2 sont localisés dans un étroit domaine de VEC. Le nouveau germaniure CaIr_2Ge_2 est ainsi de type ThCr_2Si_2 alors que LaIr_2Ge_2 est isotype de CaBe_2Ge_2 . Ce sont les atomes $T = \text{Ir}$ et Pt qui ont la plus forte affinité pour les sites pyramidaux du type CaBe_2Ge_2 . Ces résultats sont discutés. © 1989 Academic Press, Inc.

There are several singularities in the systems investigated. Although the three germanides LaT_2Ge_2 ($T = \text{Ru, Rh, Pd}$) are isostructural with ThCr_2Si_2 , a complete solid solution occurs only between LaRu_2Ge_2 and LaRh_2Ge_2 ; in the system LaRh_2Ge_2 – LaPd_2Ge_2 , there is a range of CaBe_2Ge_2 -type solid solutions. The lattice constants of the ThCr_2Si_2 -type compounds vary curiously according to the valence electron concentration (VEC). The CaBe_2Ge_2 -type germanides are confined in a narrow range of VEC. The new compound CaIr_2Ge_2 is then of the ThCr_2Si_2 -type while LaIr_2Ge_2 is of the CaBe_2Ge_2 -type. In the latter structural type, the square pyramids of Ge atoms are favorite sites for Ir or Pt atoms. These results are discussed. © 1989 Academic Press, Inc.

1. Introduction

Les intermétalliques ternaires de types ThCr_2Si_2 et CaBe_2Ge_2 , dérivés ordonnés du type BaAl_4 , forment une vaste famille qui compte notamment quelques 200 siliciures et germaniures d'éléments des terres rares et de métaux de transition; les isotypes de ThCr_2Si_2 sont d'ailleurs beaucoup plus nombreux que ceux de CaBe_2Ge_2 .

Plusieurs auteurs ont essayé de définir les facteurs qui déterminent la stabilité et les

évolutions paramétriques de ces structures: certains, comme Pearson et Villars (1), par des considérations géométriques, d'autres, comme Hoffmann et Zheng (2, 3), à partir d'un modèle de structure de bandes.

En étudiant de nouveaux germaniures RT_2Ge_2 ($R = \text{La}$ et lanthanoïdes, $T = \text{Ru, Rh, Ir}$) (4), nous avons noté plusieurs faits curieux:

—de très fortes différences entre les valeurs des rapports c/a des paramètres des

isotypes de ThCr_2Si_2 au ruthénium et au rhodium, différences déjà constatées entre les siliciures correspondants (5, 6);

—l'isotypie des germaniures d'iridium et $R = \text{La-Nd}$ avec CaBe_2Ge_2 alors que les composés correspondants de $T = \text{Ru, Rh}$, sont isotypes de ThCr_2Si_2 , comme ceux de $T = \text{Pd}$ (7); une transformation allotropique $\text{ThCr}_2\text{Si}_2\text{-CaBe}_2\text{Ge}_2$ avait d'ailleurs été caractérisée dans les siliciures d'iridium RIr_2Si_2 ($R = \text{La-Ho}$) (8-11);

—la différence de structure entre EuIr_2Ge_2 , isotype de ThCr_2Si_2 et dans lequel l'euporium est manifestement divalent, et les composés RIr_2Ge_2 des éléments trivalents, $R = \text{La-Nd}$; la taille de Eu(II) ne permettait pas de trancher entre un effet stérique et un effet de concentration électronique.

Par ailleurs, une étude des germaniures MPt_2Ge_2 ($M = \text{La-Dy, Ca}$) nous a montré que leurs structures monocliniques étaient des variantes déformées du type CaBe_2Ge_2 (12). Dans les solutions solides $\text{LaPt}_{2-x}\text{T}_x\text{Ge}_2$ ($T = \text{Ru, Rh, Pd, Ag, Ir}$), de faibles substitutions du platine ($x > 0,2$) suppriment la déformation et rétablissent la symétrie quadratique du type CaBe_2Ge_2 ($P4/nmm$).

L'ensemble de ces données nous a incités à examiner les systèmes suivants:

— $\text{LaT}_{2-x}\text{T}'_x\text{Ge}_2$ associant deux par deux les métaux de la mine du platine: $T, T' = \text{Ru, Rh, Pd, Ir}$ et Pt , afin de préciser les particularités paramétriques des isotypes de ThCr_2Si_2 et les stabilités relatives des deux types ThCr_2Si_2 et CaBe_2Ge_2 ,

— $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{Ge}_2$, le calcium ne pouvant pas avoir un effet de taille car il est beaucoup plus petit que l'euporium II dans les intermétalliques, avec un volume atomique voisin de celui du néodyme.

Ce travail a été complété par la détermination de structures isotypes de CaBe_2Ge_2 , sur monocristaux. Les quaternaires suivants ont été analysés:

— $\text{LaPt}_{2-x}\text{T}_x\text{Ge}_2$ ($T = \text{Ru, Rh, Pd}$) et $\text{LaIr}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Ge}_2$, pour déterminer la distribution des éléments de transition et comparer les distances interatomiques,

—une nouvelle phase intermédiaire du système $\text{LaRh}_2\text{Ge}_2\text{-LaPd}_2\text{Ge}_2$, pour vérifier son isotypie avec CaBe_2Ge_2 et mesurer les distances interatomiques.

2. Rappel des analogies et différences entre les types ThCr_2Si_2 et CaBe_2Ge_2

Les deux types ThCr_2Si_2 et CaBe_2Ge_2 sont des variantes de distribution des métalloïdes symbolisés ici par X , et des petits atomes métalliques, ici T ou T' , dans la structure de BaAl_4 (fig. 1a).

Ils se distinguent par la dimensionnalité du sous-réseau des atomes T ou T' et $X = \text{Si, Ge, . . .}$:

—couches parallèles de tétraèdres TX_4 , reliées les unes aux autres par des paires $X\text{-X}$, dans le type ThCr_2Si_2 (fig. 1b).

—assemblage tridimensionnel de couches alternées de tétraèdres TX_4 et de pyramides carrées TX_5 , dans le type CaBe_2Ge_2 (fig. 1c).

Le remplacement des liaisons $X\text{-X}$ par des $T\text{-X}$ confère une plus grande rigidité aux structures de type CaBe_2Ge_2 ; les valeurs de leur rapport c/a varient peu autour de 2,3, alors que celles des isotypes de ThCr_2Si_2 sont beaucoup plus fluctuantes.

3. Conditions opératoires

Les alliages ont été synthétisés à partir de mélanges de leurs constituants (poudres ou limaille à 99,9% au moins); après un frittage, les échantillons sont fondus au four à induction puis recuits plusieurs fois à 1173 K. Leur composition a été déterminée par analyse à la microsonde électronique. Leurs paramètres cristallins ont été affinés par une méthode de moindres carrés à partir des distances réticulaires mesurées sur

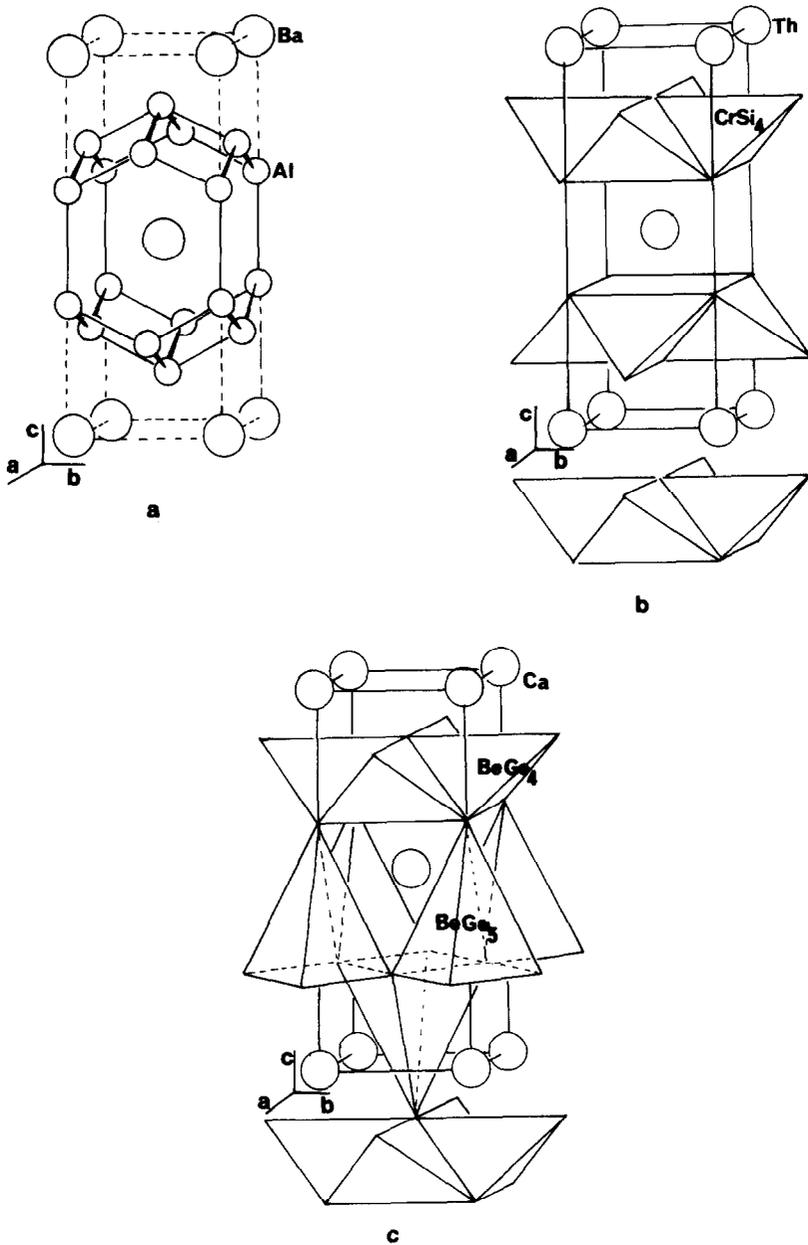


FIG. 1. (a) Structure de BaAl₄. (b) Structure de ThCr₂Si₂. (c) Structure de CaBe₂Ge₂.

des clichés pris en chambre de Guinier (rayonnement $\text{CuK}\alpha$), avec un étalon de silicium.

Des monocristaux ont été extraits d'échantillons de formules LaPtTGe_2 ($T =$

Ru, Rh, Pd), LaIrPdGe_2 et LaRhPdGe_2 , fondus au four à induction. Plusieurs cristaux de chaque lot ont été analysés à la microsonde électronique; nous avons ainsi constaté qu'ils avaient une composition

TABLEAU I
DÉTERMINATIONS STRUCTURALES: CONDITIONS D'ENREGISTREMENT DES DONNÉES
ET RÉSULTATS DES AFFINEMENTS

| Alliages | LaPt _{1,42} Pd _{0,58} Ge ₂ | LaPt _{1,14} Rh _{0,86} Ge ₂ | LaPt _{1,22} Ru _{0,78} Ge ₂ | LaIr _{1,20} Pd _{0,80} Ge ₂ | LaRh _{0,95} Pd _{1,05} Ge ₂ |
|--|---|---|---|---|---|
| Rayon moyen du cristal (μm) | ~10 | ~15 | ~10 | ~20 | ~25 |
| Coeff. d'absorption μ (mm^{-1}) | 37,4 | 39,3 | 37,9 | 37,2 | 20,5 |
| Nombre d'intensités: | | | | | |
| Enregistrées | 252 | 248 | 246 | 251 | 243 |
| Uniques non nulles retenues | 202 | 197 | 199 | 204 | 194 |
| ($\sigma(I)/I < 0,30$) | 156 | 149 | 151 | 145 | 142 |
| $F(000)$ | 490 | 488 | 486 | 488 | 424 |
| R (%) | 4,8 | 4,0 | 4,5 | 4,9 | 3,4 |

Note. Monochromateur en graphite, balayage $\theta - 2\theta$, Rayonnement $\text{AgK}\alpha$, domaine de Bragg $1-23^\circ$, 11 variables affinées (sauf pour $\text{LaRh}_{0,95}\text{Pd}_{1,05}\text{Ge}_2$, 9 variables affinées seulement). Les compositions des alliages ont été déterminées par analyse des cristaux à la microsonde électronique (cf. texte et tableau 6).

sensiblement constante mais le plus souvent différente de celle de l'alliage de départ. Un cristal de chaque lot a été étudié sur un diffractomètre Nonius CAD4. Les conditions d'enregistrement des intensités diffractées sont précisées dans le tableau I.

Le programme SHELX (13) a permis de déterminer la répartition des éléments de transition dans les sites pyramidaux et tétraédriques, sauf évidemment dans les alliages de rhodium et palladium. Le programme DISBUS (14) a été utilisé pour évaluer les distances interatomiques.

4. Les systèmes $\text{LaT}_{2-x}\text{T}'_x\text{Ge}_2$ ($T, T' = \text{Ru, Rh, Pd, Ir, Pt}$) et $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{Ge}_2$

Les tableaux II à V précisent la composition et les caractéristiques cristallographiques des limites de toutes les phases présentes dans les systèmes étudiés. Dans la solution complète $\text{LaRh}_{2-x}\text{Ru}_x\text{Ge}_2$, les variations de paramètres cristallins et du rapport c/a ont été déterminées en fonction de x .

TABLEAU III

COMPOSITIONS LIMITES DES ALLIAGES DE TYPE ThCr₂Si₂: CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET NOMBRE D'ÉLECTRONS DE VALENCE PAR UNITÉ FORMULAIRE (NEV)

| Alliages | a (Å) | c (Å) | c/a | V (Å ³) | NEV |
|---|----------|----------|-------|-----------------------|------|
| LaRu _{1,74} Pd _{0,26} Ge ₂ | 4,257(3) | 10,30(1) | 2,42 | 186,7 | 27,5 |
| LaRu _{1,74} Pt _{0,26} Ge ₂ | 4,258(2) | 10,27(1) | 2,41 | 186,1 | 27,5 |
| LaRu _{0,80} Ir _{1,20} Ge ₂ | 4,235(4) | 10,34(1) | 2,44 | 185,4 | 28,2 |
| LaRh _{1,91} Pd _{0,09} Ge ₂ | 4,185(2) | 10,54(1) | 2,52 | 184,4 | 29,1 |
| LaRh _{1,60} Ir _{0,40} Ge ₂ | 4,180(2) | 10,55(1) | 2,52 | 184,3 | 29,0 |
| LaRh _{1,94} Pt _{0,06} Ge ₂ | 4,183(4) | 10,54(1) | 2,52 | 184,4 | 29,1 |
| LaPd _{1,84} Ru _{0,16} Ge ₂ | 4,348(4) | 10,13(1) | 2,33 | 191,5 | 30,7 |
| LaPd _{1,92} Ir _{0,08} Ge ₂ | 4,376(3) | 10,05(1) | 2,30 | 192,3 | 30,9 |
| LaPd _{1,44} Pt _{0,56} Ge ₂ | 4,380(2) | 10,04(1) | 2,29 | 192,6 | 31,0 |
| LaPd _{1,76} Rh _{0,24} Ge ₂ | 4,356(1) | 10,08(1) | 2,31 | 191,4 | 30,8 |
| Ca _{0,52} La _{0,48} Ir ₂ Ge ₂ | 4,157(3) | 10,37(1) | 2,49 | 179,2 | 28,5 |

TABLEAU II

SOLUTIONS SOLIDES LaRu_{2-x}Rh_xGe₂: CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET NOMBRE D'ÉLECTRONS DE VALENCE PAR UNITÉ FORMULAIRE (NEV)

| Alliages | a (Å) | c (Å) | c/a | V (Å ³) | NEV |
|---|----------|----------|-------|-----------------------|------|
| LaRu ₂ Ge ₂ | 4,288(4) | 10,13(1) | 2,36 | 186,3 | 27,0 |
| LaRu _{1,85} Rh _{0,15} Ge ₂ | 4,283(2) | 10,17(1) | 2,37 | 186,6 | 27,1 |
| LaRu _{1,20} Rh _{0,80} Ge ₂ | 4,248(4) | 10,28(1) | 2,42 | 185,6 | 27,8 |
| LaRu _{0,15} Rh _{1,85} Ge ₂ | 4,189(3) | 10,52(1) | 2,51 | 184,6 | 28,8 |
| LaRh ₂ Ge ₂ | 4,184(4) | 10,54(1) | 2,52 | 184,5 | 29,0 |

TABLEAU IV

COMPOSITIONS LIMITES DES ALLIAGES DE TYPE CaBe_2Ge_2 : CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET NOMBRE D'ÉLECTRONS DE VALENCE PAR UNITÉ FORMULAIRE (NEV)

| Alliages | a (Å) | c (Å) | c/a | V (Å ³) | NEV |
|--|----------|----------|-------|-----------------------|------|
| $\text{LaIr}_{1,70}\text{Ru}_{0,30}\text{Ge}_2$ | 4,298(4) | 10,02(1) | 2,33 | 185,2 | 28,7 |
| $\text{LaIr}_{0,60}\text{Rh}_{1,40}\text{Ge}_2$ | 4,285(3) | 10,06(1) | 2,35 | 184,8 | 29,0 |
| $\text{LaIr}_{0,48}\text{Pd}_{1,52}\text{Ge}_2$ | 4,377(4) | 9,96(1) | 2,28 | 190,9 | 30,5 |
| $\text{LaPt}_{1,18}\text{Ru}_{0,82}\text{Ge}_2$ | 4,314(4) | 10,12(1) | 2,35 | 188,4 | 29,4 |
| $\text{LaPt}_{0,15}\text{Rh}_{1,85}\text{Ge}_2$ | 4,285(3) | 10,07(1) | 2,35 | 184,8 | 29,1 |
| $\text{LaPt}_{0,70}\text{Pd}_{1,30}\text{Ge}_2$ | 4,379(3) | 10,02(1) | 2,29 | 192,1 | 31,0 |
| $\text{La}_{0,89}\text{Ca}_{0,11}\text{Ir}_2\text{Ge}_2$ | 4,257(4) | 10,14(1) | 2,38 | 183,9 | 28,9 |

Les sections des diagrammes de phases à 1173 K sont représentées sur la figure 2, en fonction du nombre NEV d'électrons de valence par unité formulaire quand les éléments alliés, T et T' ou La et Ca, proviennent de groupes différents. Sur la figure 3, les valeurs du rapport c/a des paramètres de toutes les compositions analysées sont aussi portées en fonction du NEV.

Une première remarque s'impose au sujet des systèmes de deux isotopes de ThCr_2Si_2 . En effet, seuls LaRu_2Ge_2 et LaRh_2Ge_2 sont totalement miscibles alors que le sys-

TABLEAU V

SOLUTIONS SOLIDES $\text{LaRh}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Ge}_2$ DE TYPE CaBe_2Ge_2 : CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES ET NOMBRE D'ÉLECTRONS DE VALENCE PAR UNITÉ FORMULAIRE (NEV)

| Alliages | a (Å) | c (Å) | c/a | V (Å ³) | NEV |
|---|----------|----------|-------|-----------------------|------|
| $\text{LaRh}_{1,77}\text{Pd}_{0,23}\text{Ge}_2$ | 4,283(4) | 10,09(1) | 2,35 | 185,0 | 29,2 |
| $\text{LaRh}_{1,60}\text{Pd}_{0,40}\text{Ge}_2$ | 4,291(3) | 10,10(1) | 2,35 | 185,9 | 29,4 |
| $\text{LaRh}_{1,00}\text{Pd}_{1,00}\text{Ge}_2$ | 4,341(4) | 9,98(1) | 2,30 | 188,0 | 30,0 |
| $\text{LaRh}_{0,66}\text{Pd}_{1,34}\text{Ge}_2$ | 4,362(3) | 9,98(1) | 2,29 | 189,9 | 30,3 |

tème LaRu_2Ge_2 – LaPd_2Ge_2 ne comporte que des solutions solides terminales très limitées, de même que le système LaRh_2Ge_2 – LaPd_2Ge_2 où il y a par contre un large domaine intermédiaire d'isotypes de CaBe_2Ge_2 .

Sur la figure 3, on voit d'ailleurs que les rapports c/a de tous les isotopes de ThCr_2Si_2 varient fortement et uniformément en fonction du NEV, tout en se répartissant dans deux groupes:

—un premier qui s'étend, en croissant, de NEV = 27 (LaRu_2Ge_2) jusqu'à des NEV voisins de 29 (LaRh_2Ge_2),

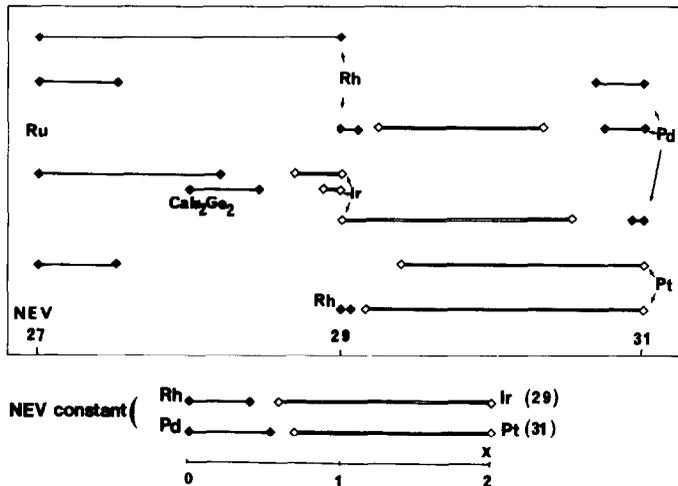


FIG. 2. $\text{LaT}_{2-x}T'_x\text{Ge}_2$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{Ge}_2$: Sections des diagrammes de phases à 1173 K en fonction du nombre d'électrons de valence par unité formulaire (NEV).

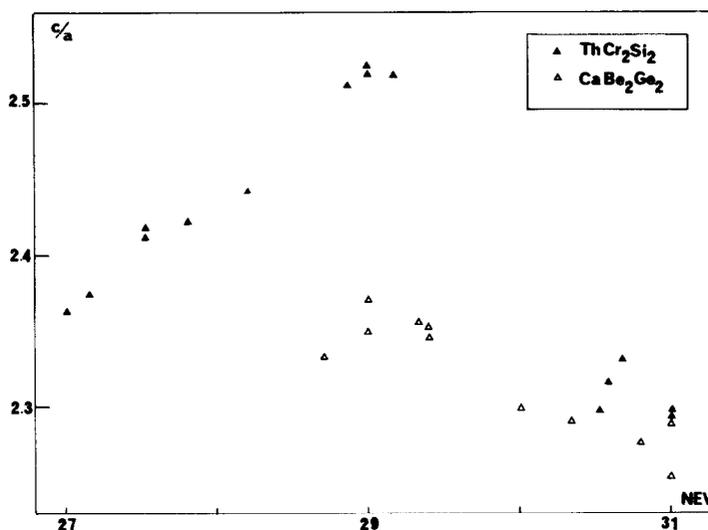


FIG. 3. $\text{LaT}_{2-x}\text{T}'_x\text{Ge}_2$ et $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{Ge}_2$: Variations du rapport c/a en fonction du NEV.

—un second, de valeurs encore plus faibles que celle de LaRu_2Ge_2 , regroupé au voisinage de $\text{NEV} = 31$ (LaPd_2Ge_2).

Il y a donc une évolution structurale continue entre LaRu_2Ge_2 et LaRh_2Ge_2 , et ces deux germaniures se différencient nettement de LaPd_2Ge_2 , malgré l'isotypie et la similitude des rapports c/a de ce dernier composé et de LaRu_2Ge_2 .

Dans les systèmes LaRu_2Ge_2 ou LaRh_2Ge_2 — LaPt_2Ge_2 , il n'y a aussi que des solutions très limitées de type ThCr_2Si_2 , alors que les isotypes ou variantes déformées de CaBe_2Ge_2 s'étendent dans un domaine relativement large de NEV, de 31 (LaPt_2Ge_2) jusqu'au voisinage de 29.

Dans les systèmes à NEV variable formés à partir de LaIr_2Ge_2 , on constate que cette phase isotype de CaBe_2Ge_2 supporte un large accroissement de NEV, par dissolution du palladium, alors qu'elle dissout très peu de ruthénium. Ce fait se confirme dans le système $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ir}_2\text{Ge}_2$ où il n'y a qu'un étroit domaine d'isotypes de CaBe_2Ge_2 , à côté d'une solution étendue de lanthane dans CaIr_2Ge_2 qui est isotype de

ThCr_2Si_2 . Ce nouveau composé du calcium a le même volume formulaire que NdIr_2Ge_2 , isotype de CaBe_2Ge_2 . C'est donc un facteur électronique, et non pas stérique, qui détermine le changement de structure des germaniures d'iridium, isotypes de CaBe_2Ge_2 avec $R = \text{La-Nd}$, et de ThCr_2Si_2 avec le calcium ou l'euprium (II).

Dans la figure 2, la situation de l'ensemble des compositions isotypes ou variantes déformées de CaBe_2Ge_2 fait bien ressortir l'influence de la concentration électronique sur la stabilité de ce type structural. Le domaine correspondant de NEV est assez étroit, compris entre 28,5 et 31.

On sait que la transformation ThCr_2Si_2 — CaBe_2Ge_2 implique la suppression de liaisons $X-X$, remplacées par des $T-X$. Les stabilités relatives de ces deux types dépendent donc probablement de la position du niveau de Fermi dans leurs structures de bande, position plus ou moins favorable à l'une ou l'autre de ces liaisons $X-X$ et $T-X$; d'où l'influence de la concentration d'électrons de valence. Comme le niveau de Fermi dépend non seulement du nombre d'électrons mais aussi de leurs niveaux

d'énergie, il peut y avoir des différences entre les composés des métaux Rh($4d^9$) et Ir($5d^9$) ou Pd($4d^{10}$) et Pt($5d^{10}$).

LaRh₂Ge₂ et LaPd₂Ge₂ semblent d'ailleurs constituer des limites de stabilité pour le type ThCr₂Si₂, compte-tenu des transformations en CaBe₂Ge₂ provoquées par des taux de substitution très faibles à faibles:

—du rhodium par les métaux d^{10} (Pd, Pt) ou par l'iridium,

—du palladium par les métaux d^9 (Rh, Ir) ainsi que par le platine (fig. 2).

Ou peut enfin remarquer les variations

relativement faibles du rapport c/a des isotopes de CaBe₂Ge₂ (fig. 3), confirmation de la rigidité de ce type structural.

5. Structures cristallines de quaternaires isotopes de CaBe₂Ge₂

Le tableau VI rassemble les résultats relatifs aux cinq alliages étudiés sous forme de monocristaux, résultats des analyses à la microsonde électronique et par diffraction X. Les paramètres cristallins sont dans le tableau VII et les distances interatomiques dans le tableau VIII.

TABLEAU VI
COORDONNÉES ATOMIQUES DES ALLIAGES QUATERNAIRES ÉTUDIÉS, FACTEURS D'AGITATION THERMIQUE INDIVIDUELS ET ISOTROPES ET ÉCARTS TYPES (ENTRE PARENTHÈSES)

| Alliages | Atomes | Sites | x | y | z | B (Å ²) | m |
|---|------------------------------------|-------|---------------|---------------|---------------|-----------------------|---------------|
| LaPt _{2-x} Pd _x Ge ₂ $x = 0,58$ (2) $x_x = 0,56$ (7) $x_i = 1$ | La | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,7461(3) | 0,32(6) | — |
| | Pt ₁ [Pd ₁] | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,3782(2) | 0,47(2) | 0,96[0,04](4) |
| | Pt ₂ [Pd ₂] | 2(a) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 | 0,82(10) | 0,48[0,52](4) |
| | Ge ₁ | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,1287(7) | 0,63(10) | — |
| | Ge ₂ | 2(b) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,29(10) | — |
| LaPt _{2-x} Rh _x Ge ₂ $x = 0,86$ (2) $x_x = 0,85$ (4) $x_i = 1$ | La | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,7451(3) | 0,43(5) | — |
| | Pt ₁ [Rh ₁] | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,3746(2) | 0,49(6) | 0,83[0,17](3) |
| | Pt ₂ [Rh ₂] | 2(a) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 | 0,62(6) | 0,32[0,68](1) |
| | Ge ₁ | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,1298(7) | 0,85(11) | — |
| | Ge ₂ | 2(b) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,41(9) | — |
| LaPt _{2-x} Ru _x Ge ₂ $x = 0,78$ (2) $x_x = 0,81$ (6) $x_i = 1$ | La | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,7471(4) | 0,48(6) | — |
| | Pt ₁ [Ru ₁] | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,3735(3) | 0,54(6) | 0,91[0,09](3) |
| | Pt ₂ [Ru ₂] | 2(a) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 | 0,34(10) | 0,28[0,72](3) |
| | Ge ₁ | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,1241(8) | 0,73(11) | — |
| | Ge ₂ | 2(b) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,39(11) | — |
| LaIr _{2-x} Pd _x Ge ₂ $x = 0,80$ (2) $x_x = 0,82$ (8) $x_i = 1$ | La | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,7435(6) | 0,64(8) | — |
| | Ir ₁ [Pd ₁] | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,3755(4) | 0,47(7) | 0,78[0,22](4) |
| | Ir ₂ [Pd ₂] | 2(a) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 | 0,74(11) | 0,40[0,60](4) |
| | Ge ₁ | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,1291(11) | 0,88(13) | — |
| | Ge ₂ | 2(b) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,61(12) | — |
| LaRh _{2-x} Pd _x Ge ₂ $x = 1,05$ (2) $x_x = \text{non affiné}$ $x_i = 1$ | La | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,7451(3) | 0,45(4) | — |
| | Rh ₁ [Pd ₁] | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,3753(4) | 0,60(6) | — |
| | Rh ₂ [Pd ₂] | 2(a) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0 | 0,69(6) | — |
| | Ge ₁ | 2(c) | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | 0,1290(5) | 0,81(9) | — |
| | Ge ₂ | 2(b) | $\frac{3}{4}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 0,73(9) | — |

Note. Groupe spatial: $P4/nmm$. Les indices x_x ont été déterminés à partir des taux d'occupation m affinis à l'aide de la procédure FVAR du programme SHELX (13). Les indices x résultent de l'analyse des cristaux à la microsonde. Les indices x_i sont ceux des alliages de départ.

TABLEAU VII
CARACTÉRISTIQUES CRISTALLOGRAPHIQUES DES
CRISTAUX ÉTUDIÉS (CF. TEXTE ET TABLEAU I)

| Alliages | <i>a</i> (Å) | <i>c</i> (Å) | <i>c/a</i> | <i>V</i> (Å ³) |
|---|--------------|--------------|------------|----------------------------|
| LaPt _{1,42} Pd _{0,58} Ge ₂ | 4,373(2) | 9,914(7) | 2,27 | 189,6 |
| LaPt _{1,14} Rh _{0,86} Ge ₂ | 4,306(3) | 10,080(10) | 2,34 | 186,9 |
| LaPt _{1,22} Ru _{0,78} Ge ₂ | 4,305(2) | 10,130(9) | 2,35 | 187,7 |
| LaIr _{1,20} Pd _{0,80} Ge ₂ | 4,335(3) | 9,964(6) | 2,30 | 187,2 |
| LaRh _{0,95} Pd _{1,05} Ge ₂ | 4,322(4) | 9,986(8) | 2,31 | 186,5 |

L'examen du tableau VI montre d'abord que les cristaux au rhodium et au palladium ont pratiquement conservé la composition de l'alliage fondu: LaRh_{0,95}Pd_{1,05}Ge₂ au lieu de LaRhPdGe₂; il ne laisse aucun doute au sujet de la structure de la solution solide intermédiaire du système LaRh₂Ge₂-LaPd₂Ge₂ qui est bien de type CaBe₂Ge₂.

Les autres cristaux ont par contre des compositions différentes de celles des liquides dont ils sont issus. Les cristallisations se sont sûrement déroulées dans des conditions très éloignées des équilibres solide-liquide; c'est très fréquent, notamment pour le procédé que nous avons utilisé, de fusion de petits échantillons sur sole refroidie. La diffraction *X* garantit néanmoins que ces cristaux ont une composition uniforme, les raies ou taches de diffraction étant toujours très fines.

D'après les résultats des déterminations structurales, il est clair que le platine et l'iridium occupent préférentiellement les

sites pyramidaux et les métaux *T* = Ru, Rh, Pd, les sites tétraédriques.

Ce fait est à rapprocher de l'une des conclusions du modèle de structure de bande établi par Zheng et Hoffmann (3); d'après ce modèle, le sous-réseau des coordinations pyramidales des atomes métalliques *T* serait moins stable que celui de leurs coordinations tétraédriques, en raison notamment de la différence d'électronégativité entre leurs constituants *T* et *X*. Si cette idée est juste, les électronégativités de l'iridium et du platine sont plus proches de celle du germanium que celles des éléments 4d: Ru, Rh et Pd.

Les taux de distribution de ces éléments 4d sont très voisins dans les deux sites des germaniures LaPt_{2-x}T_xGe₂. On peut en déduire les constantes des équilibres,

$$T_{\text{pyra}} + \text{Pt}_{\text{tétra}} = T_{\text{tétra}} + \text{Pt}_{\text{pyra}}$$

$K = (T_{\text{tétra}})(\text{Pt}_{\text{pyra}})/(T_{\text{pyra}})(\text{Pt}_{\text{tétra}})$, mais celles-ci ne sont significatives que si elles sont indépendantes de la composition globale et donc de l'indice *x* des alliages considérés. Comme ce n'est pas démontré et que les valeurs de *K* ainsi obtenues sont très peu différentes:

| LaPt _{2-x} T _x Ge ₂ | <i>T</i> = | Ru | Rh | Pd |
|--|------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | <i>K</i> = | 3,8 × 10 ⁻² | 9,6 × 10 ⁻² | 3,8 × 10 ⁻² |

Il est impossible de classer ces éléments *T* en fonction de leurs affinités relatives pour les deux sites du type CaBe₂Ge₂.

TABLEAU VIII
LaT_{1-x}T'_xGe₂: PRINCIPALES DISTANCES INTERATOMIQUES (Å)

| Atomes | <i>M</i> ₁ (<i>M</i> ₁) | | <i>M</i> ₂ (<i>M</i> ₂) | | La | | | | |
|---|---|------------------|---|------------------|------------------|-----------------|---|---|---|
| | Ge ₁ | 4Ge ₂ | 4Ge ₁ | 4Ge ₁ | 4Ge ₂ | Ge ₁ | 4 <i>M</i> ₁ (<i>M</i> ₁) | 4 <i>M</i> ₂ (<i>M</i> ₂) | <i>M</i> ₁ (<i>M</i> ₁) |
| LaPt _{1,42} Pd _{0,58} Ge ₂ | 2,473(7) | 2,498(1) | 2,531(3) | 3,328(2) | 3,276(3) | 3,793(8) | 3,328(2) | 3,334(3) | 3,648(5) |
| LaPt _{1,14} Rh _{0,86} Ge ₂ | 2,467(8) | 2,497(2) | 2,520(4) | 3,295(3) | 3,277(3) | 3,878(9) | 3,275(2) | 3,352(3) | 3,735(5) |
| LaPt _{1,22} Ru _{0,78} Ge ₂ | 2,526(9) | 2,505(2) | 2,493(4) | 3,312(4) | 3,301(3) | 3,819(10) | 3,280(2) | 3,346(3) | 3,785(8) |
| LaIr _{1,20} Pd _{0,80} Ge ₂ | 2,455(11) | 2,497(2) | 2,520(6) | 3,317(5) | 3,253(5) | 3,842(7) | 3,287(3) | 3,351(5) | 3,667(8) |
| LaPd _{1,05} Rh _{0,95} Ge ₂ | 2,460(7) | 2,494(3) | 2,516(3) | 3,304(3) | 3,265(3) | 3,833(7) | 3,284(3) | 3,339(3) | 3,693(6) |

L'examen des distances interatomiques (tableau VIII) montre qu'une seule d'entre elles varie sensiblement parmi les divers composés étudiés: la distance d_1 entre le métal en site pyramidal et l'atome Ge_1 situé au sommet de la pyramide. Nous avons donc comparé cette distance d_1 à la distance d_2 , prise comme référence, entre le même métal et les atomes Ge_2 qui délimitent la base carrée de la pyramide.

Les variations de $(d_1 - d_2)$ sont représentées sur la figure 4 en fonction du nombre NEV d'électrons de valence. Elles présentent un minimum au voisinage de $\text{NEV} = 29,8$ qui est précisément la valeur autour de laquelle se stabilise la solution intermédiaire $\text{LaRh}_{2-x}\text{Pd}_x\text{Ge}_2$ de type CaBe_2Ge_2 (fig. 2). Le renforcement de cette liaison $T\text{-Ge}$ pourrait donc compenser l'affinité relativement faible du rhodium et du palladium pour le site pyramidal.

Cette interprétation correspondrait bien à une autre conclusion de Zheng et Hoffmann (3) qui se résume comme suit: la stabilité relativement faible des couches de pyramides par rapport à celle de tétraèdres favorise le type ThCr_2Si_2 par rapport au

type CaBe_2Ge_2 ; par contre, les interactions $T\text{-X}$ interplanaires sont favorables à l'empilement mixte, pyramides-tétraèdres, du type CaBe_2Ge_2 . Nos résultats semblent montrer que la force de ces interactions dépend beaucoup du nombre NEV d'électrons de valence. Ceci expliquerait que les germaniures de métaux de transition, MT_2Ge_2 , ne soient isotopes de CaBe_2Ge_2 que dans un étroit domaine de NEV, compris entre 28,8 et 31 environ.

6. Conclusion

Les structures de type ThCr_2Si_2 ont un large domaine de stabilité en fonction de la concentration électronique mais ce paramètre a tout de même des effets sur ce type structural, à en juger par les singularités des germaniures LaT_2Ge_2 où $T = \text{Ru}, \text{Rh}$ et Pd : fortes variations du rapport c/a , larges lacunes de miscibilité entre le composé du palladium et ceux de $T = \text{Ru}, \text{Rh}$. Ces particularités ne peuvent résulter que de changements mineurs au sein de ces structures: variation de la coordonnée z des atomes de germanium et déformation des polyèdres de coordination. Nous avons donc prolongé notre étude par des déterminations structurales sur monocristaux, dans une gamme de compositions MT_2Ge_2 permettant de dégager les effets stériques et électroniques. Ce travail constitue la deuxième partie de notre article.

La concentration électronique apparaît par contre comme un facteur essentiel de la stabilité du type CaBe_2Ge_2 , peut-être en raison de son effet sur les interactions $T\text{-X}$ qui unissent les deux types de polyèdres de coordination des métaux T : pyramides à base carrée et tétraèdres de X . Les métaux 5d: Ir et Pt, ont d'ailleurs beaucoup plus d'affinité que les 4d pour la coordination pyramidale, peut-être parce que leur électronégativité est plus proche de celle des semi-métaux $X = \text{Ge}$ ou Si .

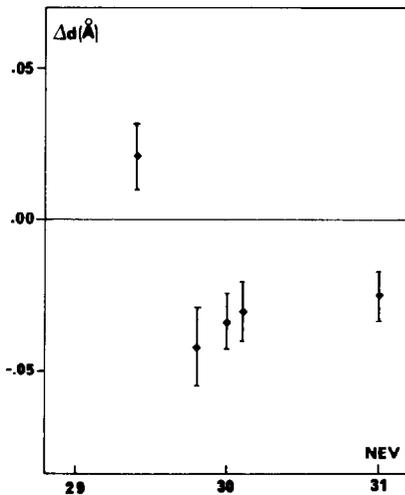


FIG. 4. $\text{LaT}_{2-x}\text{T}'_x\text{Ge}_2$: Variations de $(d_1 - d_2)$ en fonction du NEV (cf. texte).

Remerciements

Nous remercions les services communs de diffractométrie et de microanalyse de l'Université de Nancy I dont nous avons utilisé les matériels.

Références

1. W. B. PEARSON ET P. VILLARS, *J. Less-Common Met.* **97**, 119 (1984); *J. Less-Common Met.* **97**, 133 (1984).
2. R. HOFFMANN ET C. ZHENG, *J. Phys. Chem.* **89**, 4175 (1985).
3. C. ZHENG ET R. HOFFMANN, *J. Amer. Chem. Soc.* **108**, 3078 (1986).
4. M. FRANÇOIS, G. VENTURINI, J. F. MARÉCHÉ, B. MALAMAN, ET B. ROQUES, *J. Less-Common Met.* **113**, 231 (1985).
5. C. GODART, L. C. GUPTA, ET M. F. RAVET-KRILL, *J. Less-Common Met.* **94**, 187 (1983).
6. I. FELNER ET I. NOWICK, *Phys. Chem. Solids* **46**(6), 681 (1985).
7. D. ROSSI, R. MARAZZA, ET R. FERRO, *J. Less-Common Met.* **66**, 17 (1979).
8. H. F. BRAUN, N. ENGEL, ET E. PARTHE, *Phys. Rev. B* **28**, 1389 (1983).
9. P. LEJAY, I. HIGASHI, B. CHEVALIER, M. HIRJAK, J. ETOURNEAU, ET P. HAGENMULLER, *C.R. Acad. Sci.* **236**, 1583 (1983).
10. M. HIRJAK, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **19**, 727 (1984).
11. WANG-XIAN-ZHONG, B. LLORET, WEE LAM NY, B. CHEVALIER, J. ETOURNEAU, ET P. HAGENMULLER, *Rev. Chim. Miner.* **22**, 711 (1985).
12. G. VENTURINI, B. MALAMAN, ET B. ROQUES, *J. Less-Common Met.*, sous presse (1988).
13. G. M. SHELDRICK, SHELX76, Program for Crystal Structure Determination, Univ. of Cambridge (1976).
14. W. R. BUSING, K. O. MARTIN, ET M. A. LEVY, ORFLS, Oak Ridge National Laboratory Report ORNL-TM-305 (1962).