

ETUDE DE LA STRUCTURE ET DES CONDITIONS DE STABILITE D'UN NOUVEL ARSENIURE

DE FER : $\text{Fe}_{12}\text{As}_5$

S. Maaref, R. Madar
E.N.I.G. Gabès (Tunisie)

P. Chaudouet, R. Fruchart, J.P. Sénateur
ER 155, E.N.S.I.E.G., B.P. 46 - 38402 Saint Martin d'Hères Cédex, (France)

M.T. Averbuch-Pouchot, M. Bacmann, A. Durif, P. Wolfers
Laboratoire de Cristallographie, C.N.R.S., Laboratoire associé à l'U.S.M.G.
38042 Grenoble Cédex (France)

(Received February 7, 1983; Communicated by E. F. Bertaut)

ABSTRACT

The crystal structure determination of the new phase $\text{Fe}_{12}\text{As}_5$ carried on the isostructural phase $(\text{RuFe})_{12}\text{As}_5$ gives a rhombohedral cell with the space group R3. The metallic atoms are for one part inserted in square pyramidal and triangular bipyramidal sites and for the other part gathered in a metallic bipyramidal cluster. This description makes clear the relation with the structures of M_2X and M_3X phases. This new structural type appears as an intermediate case resulting from the increase of metallic interactions leading to the formation of metallic clusters.

INTRODUCTION

Les composés métalliques des métaux de transition $\text{MM}'\text{X}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Si}, \text{Ge}$) cristallisent sous plusieurs formes dont les trois principales sont :

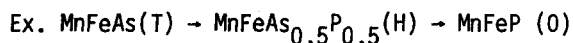
- le type Co_2P orthorhombique (Pnma) que nous désignons par O
- Le type hexagonal Fe_2P (P62m) que nous désignons par H
- Le type Fe_2As quadratique (P4/nmm) que nous désignons par T

Les études antérieures (1,2,3,4) nous ont permis d'établir une corrélation entre ces changements structuraux et la force des interactions métalliques dans ces composés. Dans le schéma qui en découle, l'évolution structurale obéit à un ordre bien déterminé dans le sens d'un passage $\text{T} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{O}$ en fonction de l'augmentation des interactions métalliques. Cette augmentation, liée au rapprochement des atomes peut être provoquée de trois manières différentes :

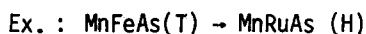
- Influence de la pression

Ex. $\text{Mn}_2\text{As}(\text{T}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{As}(\text{H})$ sous 35 kbars
 $\text{Fe}_2\text{P}(\text{H}) \rightarrow \text{Fe}_2\text{P}(\text{O})$ sous 80 kbars (5)

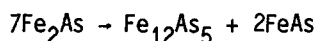
- Influence de la substitution d'un métalloïde isoélectronique de plus petite taille



- Influence de la substitution d'un métal $4d^n$ (n constant)



Or l'application d'une très haute pression sur $\text{Fe}_2\text{As(T)}$ ne conduit pas à la formation d'une phase hexagonale de type Fe_2P . Le schéma d'évolution précédent est donc mis en défaut en raison de l'instabilité de Fe_2As sous pression, qui se décompose selon la réaction :



La présente étude a pour objet d'analyser cette nouvelle structure afin de la situer dans un schéma structural d'ensemble prenant en compte l'instabilité de Fe_2As et de phases dérivées.

PREPARATION

La phase $\text{Fe}_{12}\text{As}_5$ s'obtient par décomposition de Fe_2As à 1000°C sous 30 kbars selon la réaction décrite ci-dessus. Refroidie sous pression, elle reste stable dans les conditions normales de température et de pression.

Des phases isomorphes substituées ont ensuite été obtenues à partir des éléments à la pression ordinaire, par diffusion de mélanges de poudre à 1100°K , en ampoules de quartz scellées à 10^{-5} torr. (6).

Ces substitutions ont porté soit sur le métal (Mo, Ru, Rh) soit sur le métalloïde (Ge) mais dans les deux cas elles n'ont été possibles que dans des domaines de composition restreints :

- 1 atome sur 7 au maximum pour le métal
- 1 atome sur 3 au maximum pour le métalloïde.

Il faut noter que les substitutions de l'arsenic par le phosphore ou le silicium n'ont pas permis la stabilisation de la phase M_{12}X_5 .

Les données cristallographiques déterminées par diffraction de rayons X (montage Seeman-Bohlin, $\lambda\text{K}\alpha_1\text{Cr}$) des phases obtenues sont rassemblées dans le tableau 1.

TABLEAU 1

	$a(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$V(\text{\AA}^3)$
$\text{Fe}_{12}\text{As}_5$	6,7855(5)	16,301(2)	649,993
$\text{Mo}_{1,7}\text{Fe}_{10,3}\text{As}_5$	6,8298(4)	16,474(2)	665,480
$\text{Ru}_{1,7}\text{Fe}_{10,3}\text{As}_5$	6,8234(5)	16,364(2)	659,806
$\text{Rh}_{1,7}\text{Fe}_{10,3}\text{As}_5$	6,8485(9)	16,449(3)	668,138
$\text{Fe}_{12}\text{As}_{0,33}\text{Ge}_{0,67}\text{As}_5$	6,7747(4)	16,209(2)	644,289

DETERMINATION DE LA STRUCTURE

La préparation sous-pression de 30 Kbars de la phase pure Fe₁₂As₅ ne permettant pas d'obtenir de monocristaux, la structure a été résolue sur un monocristal de la phase isomorphe (RuFe)₁₂As₅ préparé par fusion. Des études préliminaires sur chambre de précession conduisent aux groupes d'espace possibles R3 ou R3̄.

Un cristal de dimensions 0,16 x 0,10 x 0,05 mm monté selon une direction voisine de $\bar{c}$ sur un diffractomètre à 4 cercles Philips a été utilisé pour les mesures d'intensité à température ambiante, avec la radiation K α de l'argent filtrée par un monochromateur en graphite. Toutes les réflexions ont été mesurées à vitesse constante (0,02°/s) dans un domaine angulaire de 1,4° selon un balayage ω . A chaque extrémité, le fond continu a été compté pendant 14 s. Les intensités, collectées dans l'intervalle $3 < \theta < 25^\circ$, ont été corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. Les corrections d'absorption n'ont pas été nécessaires ($\mu = 207 \text{ cm}^{-1}$).

L'écart type σ , estimé selon l'expression (1), tient compte des erreurs dues aux fluctuations statistiques de comptage σ_c et de celle provenant de l'instabilité instrumentale déterminée à partir des réflexions de contrôle.

$$\sigma^2(I) = \sigma_c^2(I) + \text{STAB}^2 \times I^2 \text{ avec STAB} = 0,0068 \quad (1)$$

Sur 2710 réflexions collectées, 967 réflexions indépendantes ont été extraites. Les valeurs conservées sont les valeurs moyennées des séries de réflexions équivalentes.

La détermination de la structure a été faite à l'aide de la fonction de Patterson. Son examen a conduit à choisir le groupe d'espace R3 et a permis de localiser les trois sites d'arsenic. Des séries de Fourier successives ont révélé l'ensemble de l'arrangement atomique. Pour l'affinement de la structure, 424 réflexions répondant au critère $I > 9\sigma(I)$ ont été retenues avec un schéma de pondération unitaire.

Les paramètres de position et d'agitation thermique isotrope ont tout d'abord été affinés sans tenir compte de la présence du ruthénium. On note alors pour les 3 positions Fe3, Fe4 et Fe5 (décrites dans le tableau 2) des valeurs de coefficients de température isotropes comprises entre 0,4 et 0,65 Å², nettement plus faibles que celles des six autres sites variant entre 0,85 et 1,1 Å². La répartition des atomes de ruthénium sur ces positions a permis d'obtenir des valeurs équivalentes pour les coefficients thermiques de l'ensemble des sites tout en améliorant le résidu ($R = 3,9 \%$ pour Ru_{1,3}Fe_{10,7}As₅). Les coordonnées atomiques et les facteurs d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés dans le tableau 2. Les distances interatomiques correspondantes sont groupées dans le tableau 3.

DESCRIPTION DE LA STRUCTURE

Selon la méthode utilisée précédemment pour les phases MM'P (4) et MM'As (3) nous présentons une description de la structure basée sur le sous-réseau métalloïdique, mettant en relief des polyèdres d'arsenic entourant le métal.

TABLEAU 2Coordonnées atomiques et facteurs d'agitation thermique anisotrope ($\times 10^4$)

Atomes	Posit.	x	y	z	B ₁₁	B ₂₂	B ₃₃	B ₁₂	B ₁₃	B ₂₃
As ₁	3a	0	0	0	54(6)	54(6)	10(1)	54(6)	0	0
As ₂	3a	0	0	0,7082(2)	62(6)	62(6)	8(1)	62(6)	0	0
As ₃	9b	0,3144(2)	0,3332(3)	0,1874(2)	43(3)	57(3)	14(1)	58(4)	-10(3)	-18(2)
Fe ₁	3a	0	0	0,2355(3)	58(9)	58(9)	12(1)	58(9)	0	0
Fe ₂	3a	0	0	0,4722(3)	51(9)	51(9)	14(1)	51(9)	0	0
0,33Ru ₁ +0,67Fe ₃	3a	0	0	0,8548(5)	49(12)	49(12)	9(2)	49(12)	0	0
0,15Ru ₂ +0,85Fe ₄	9b	0,0570(5)	0,4174(4)	0,2724(2)	56(4)	62(5)	9(1)	74(7)	5(4)	9(4)
0,15Ru ₃ +0,85Fe ₅	9b	0,7509(4)	0,7236(5)	0,1026(2)	55(5)	55(5)	10(1)	68(7)	-10(4)	-8(4)
Fe ₆	9b	0,3334(5)	0,4305(4)	0,0204(2)	64(4)	73(4)	12(1)	68(6)	7(3)	3(4)

Les facteurs de température sont de la forme :

$$T = \exp - [h^2 B_{11} + k^2 B_{22} + l^2 B_{33} + hkB_{12} + hkB_{13} + k l B_{23}]$$

TABLEAU 3

Principales distances interatomiques (Å)

As ₁	As ₂	3,996(1)	As ₂	As ₃	3,387(2)
	As ₃	3,387(2)		Fe ₂	3,863(5)
	Fe ₁	3,854(5)		Fe ₃	2,399(7)
	Fe ₃	2,375(7)		Fe ₄	2,460(3)
	Fe ₄	2,624(3)		Fe ₅	2,624(2)
	Fe ₅	2,461(3)		Fe ₆	2,689(2)
	Fe ₆	2,688(2)			
As ₃	As ₃	3,830(3)	Fe ₁	Fe ₂	3,872(5)
	Fe ₁	2,347(2)		Fe ₄	2,741(2)
	Fe ₂	2,351(2)		Fe ₅	2,824(4)
	Fe ₃	2,402(1)		Fe ₆	2,517(4)
	Fe ₄	2,414(3)			
	Fe ₅	2,410(3)	Fe ₃	Fe ₄	2,791(4)
	Fe ₆	2,788(3)		Fe ₅	2,801(4)
				Fe ₆	3,802(5)
Fe ₂	Fe ₄	2,831(4)			
	Fe ₅	2,740(2)	Fe ₄	Fe ₄	3,117(4)
	Fe ₆	2,521(4)		Fe ₅	2,759(3)
				Fe ₆	2,510(3)
Fe ₅	Fe ₆	2,520(3)			

Les cinq atomes d'arsenic se répartissent dans l'espace sur des plans alternativement denses à 3 atomes situés aux côtes $z = 0, 1/3, 2/3$ et des plans intercalaires moins denses situés aux côtes $z \approx 1/6, 1/2, 7/6$. Les plans denses forment un réseau triangulaire d'arsenic (fig. 1), les plans intercalaires forment un réseau d'hexagones d'arsenic (fig. 1). L'ensemble peut être décrit par des polyèdres constitués de 12 atomes d'arsenic très proches de cuboctaèdres réguliers hexagonaux. L'intérêt de la structure découle de la présence d'un cluster de 5 atomes de fer encagé dans ces polyèdres (fig. 1).

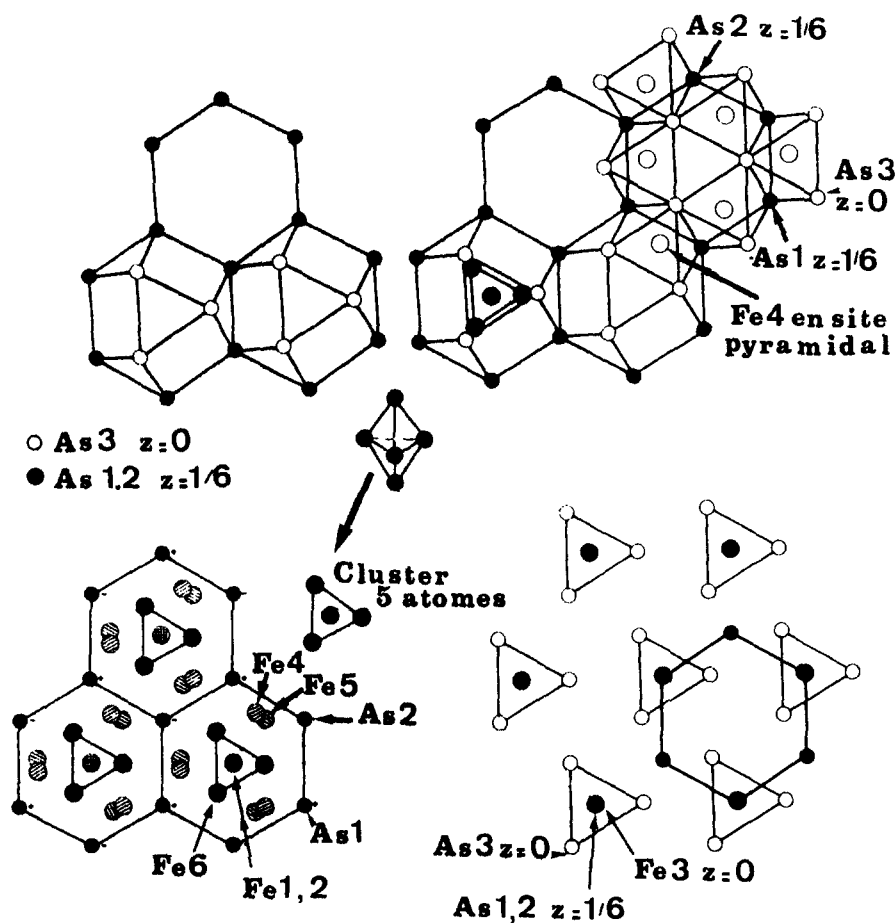


FIG. 1
Eléments de structure de $\text{Fe}_{12}\text{As}_5$

Six autres atomes de fer sont situés dans des pyramides d'arsenic dont les bases carrées correspondent aux faces carrées du cuboctaèdre d'arsenic. Ce type d'entourage pyramidal à base carrée se retrouve précisément dans les phases $\text{MM}'\text{P}$ et $\text{MM}'\text{As}$.

Le douzième atome de fer occupe le centre d'une bipyramide à base triangulaire d'arsenic (fig. 1).

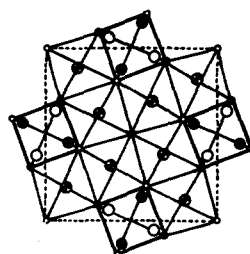
On peut donc considérer que mis à part le cluster à 5 atomes de fer, les 7 autres atomes de fer sont situés dans des polyèdres à 5 atomes d'arsenic.

COMPARAISON DES STRUCTURES M_2X , $M_{12}X_5$, M_3X ($X = P, As$)

La nouvelle phase $Fe_{12}As_5$ se situe par sa composition entre les phases M_2X ($M_{12}X_6$) et les phases M_3X ($M_{12}X_4$).

L'analogie avec les phases M_2X a été soulignée sur le plan cristallochimique par l'analyse précédente qui a mis en évidence la présence commune de pyramides à bases carrées. Dans le cadre de cette analyse, il est intéressant de comparer les structures des composés $Fe_{12}As_5$ et $Ni_{12}P_5$ (7). Dans cette dernière chaque atome de nickel se trouve placé dans un entourage tétraédrique de phosphore (fig. 2). En relation avec les problèmes d'ordre métallique dans les phases $MM'P$ et $MM'As$ qui nous ont appris que l'élément le plus électropositif occupe le site pyramidal à base carrée, alors que l'élément le moins électropositif se place en site tétraédrique, nous constatons que le fer, plus électropositif que le nickel occupe dans $Fe_{12}As_5$ uniquement des sites à cinq voisins arsenic alors que le nickel occupe uniquement des sites tétraédriques dans $Ni_{12}P_5$.

L'analogie avec les phases M_3X est liée à l'existence du cluster de fer. La figure 3 représente la structure des phases M_3P (8) constituée de groupements tétraédriques infinis d'atomes de fer (2 sur 3), le troisième atome métallique se trouvant encagé dans des



$Ni_{12}P_5$

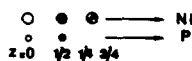
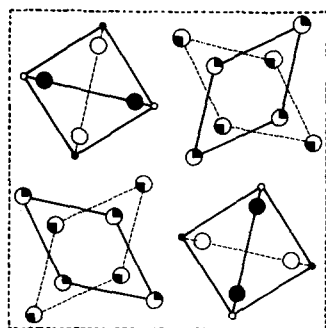


FIG. 2
Structure de $Ni_{12}P_5$ (7)



Fe_3P e

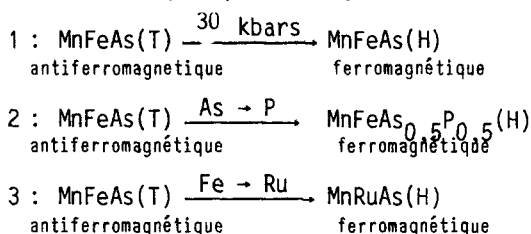
FIG. 3
Structure de Fe_3P (8)

sites tétraédriques de phosphore. Ceci nous amène à considérer la formation du cluster comme la première étape de la condensation des atomes de fer, condensation qui s'amplifie dans les phases M_3P sous forme de chaînes infinies de tétraèdres métalliques que l'on retrouve dans de très nombreuses autres phases métalliques dites tétraédriques (phases de Laves,).

DISCUSSION

La précédente description des relations structurales entre les phases M₁₂X₆, M₁₂X₅ et M₁₂X₄ souligne la compétition entre les interactions métallique M-M et les liaisons à caractère polaire de type M-X, les premières prenant progressivement le pas sur les secondes avec la diminution de la teneur en métalloïde.

Si nous revenons à l'idée de départ qui était la préparation d'une phase hexagonale de type Fe₂P à partir de Fe₂As sous l'effet d'une augmentation des interactions métalliques par analogie avec MnFeAs :



A partir de Fe₂As, seule la substitution As-P conduit à la structure de type Fe₂P. Il est remarquable de constater que les deux autres voies (haute pression et substitution Fe-Ru) provoquent non seulement la destabilisation de la phase Fe₂As mais conduisent aussi à la même structure de type Fe₁₂As₅.

Le polyèdre de phosphore entourant le métal assure des liaisons M-P relativement plus fortes que les liaisons M-As puisque le phosphore destabilise la structure de type Fe₁₂As₅ au profit des phases M₂P. De plus à l'instabilité de Fe₂As sous pression s'ajoute l'inexistence des composés ternaires RuFeAs, RuCoAs, et RuNiAs alors qu'il existe les trois phosphures correspondants orthorhombiques (0) :

RuFeP	a = 5,796 Å	b = 3,723 Å	c = 6,731 Å
RuCoP	a = 5,688 Å	b = 3,691 Å	c = 6,756 Å
RuNiP	a = 5,717 Å	b = 3,656 Å	c = 6,838 Å

Il nous semble donc que la rareté de la nouvelle structure qui apparaît à travers les possibilités réduites de substitution tient à des conditions très limitatives de stabilité. Dans la mesure où nous assistons à une compétition entre interactions métalliques et interactions à caractère plus polaire M-X nous pensons que la stabilité de cette structure est liée à un équilibre entre les deux. Il est manifeste que les interactions métalliques ont bien été augmentées au cours de la formation du cluster 5Fe dans la structure Fe₁₂As₅.

Sommairement, nous résumons la situation en disant que les forces de liaison M-X doivent contrebalancer les forces de liaison M-M pour permettre la formation du cluster. La stabilisation est donc obtenue par des substitutions allant vers cet équilibre :

1) Augmentation des interactions métalliques

- Effet de la pression sur Fe₂As
- Effet de la substitution du fer par le ruthénium

2) Affaiblissement de la liaison M-X par substitution de l'arsenic par un élément moins électronégatif, le germanium.

Les phases de type $M_{12}X_5$ présentent un comportement "ferromagnétique" à basse température, leurs structures magnétiques sont actuellement à l'étude.

REFERENCES

1. J. Roy-Montreuil, B. Deyris, A. Michel, A. Rouault, P. L'Héritier, A. Nylund, R. Fruchart, Mat. Res. Bull. 7, 813 (1972)
2. B. Deyris, J. Roy-Montreuil, A. Michel, J.P. Sénateur, A. Rouault, A. Krumbugel-Nylund et R. Fruchart, Mat. Res. Bull. 10, 603 (1975)
3. J. Roy-Montreuil, Thèse Paris (1982)
4. R. Fruchart, "Proceedings of the 7ème Conférence Internationale sur les Composés Solides des Elements de Transition (CICSET), Grenoble juin 1982
5. J.P. Sénateur, A. Rouault, R. Fruchart, J.J. Capponi et M. Perroux, Mat. Res. Bull. 11, 631 (1976)
6. S. Maaref, Thèse, Gabès (Tunisie) (1981)
7. S. Rundqvist et E. Lapsson, Acta Chem. Scand. 13, 551 (1959)
8. B. Aronsson, Acta. Chem. Scand. 9, 137 (1955)