

THÈSE

présentée devant

L'UNIVERSITÉ SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE
ET L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jean-Michel MOREAU

Mise en évidence de motifs structuraux fondamentaux dans
les alliages binaires entre les métaux de terres rares et l'or
le nickel, le cobalt, le palladium et le rhodium

Soutenue le 18 Juin 1976, devant la Commission d'examen

MM. E.-F. BERTAUT *Président*

G. AUBERT
MME J. LAJZEROWICZ
MM. R. LEMAIRE
D. PACCARD
E. PARTHÉ

} *Examineurs*

70091
1976/DS

1976.2
(043)D.E

Monsieur CAU : Président
Monsieur JULLIEN : Vice-Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES



MM. ANGLES D'AURIAC Paul	Mécanique des fluides
ARNAUD Paul	Chimie
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
MM. BARBIER Jean-Claude	Physique expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOUD Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BERNARD Alain	Mathématiques Pures
Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Pathologie chirurgicale
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BOLLIET Louis	Informatique (IUT B)
BONNET Georges	Electrotechnique
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Clinique gastro-entérologique
Mme BONNIER Marie-Jeanne	Chimie Générale
BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUSSARD Jean-Claude	Mathématiques appliquées
BRAVARD Yves	Géographie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologique et hydrologique
CALAS François	Anatomie
CARLIER Georges	Biologie végétale
CARRAZ Gilbert	Biologie animale et pharmacodynamie
CAU Gabriel	Médecine légale et Toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHABAUTY Claude	Mathématiques Pures
CHARACHON Robert	Clinique Oto-Rhino-Laryngologique
CHATEAU Robert	Clinique de Neurologie
CHIBON Pierre	Biologie animale
COEUR André	Pharmacie chimique et chimie analytique
CONTAMIN Robert	Clinique gynécologique
COUDERC Pierre	Anatomie pathologique
CRAYA Antoine	Mécanique
Mme DEBELMAS Anne-Marie	Matière médicale
MM. DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELORMAS Pierre	Pneumo-Physiologie
DEPORTES Charles	Chimie minérale
DESRE Pierre	Métallurgie

MM. DESSAUX Georges	Physiologie animale
DODU Jacques	Mécanique appliquée (IUT A)
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCROS Pierre	Cristallographie
DUGOIS Pierre	Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALLISSOT François	Mathématiques Pures
GALVANI Octave	Mathématiques Pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GAVEND Michel	Pharmacologie
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques Pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
JANIN Bernard	Géographie
KAHANE André	Physique générale
KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques Pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
KUNTZMANN Jean	Mathématiques Appliquées
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie végétale
Mme LAJZEROWICZ Janine	Physique
MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie générale
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre	Mathématiques Appliquées
LEDRU Jean	Clinique médicale B
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Pierre	Sciences Nucléaires
LONGEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire
LOUP Jean	Géographie
Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques Pures
MALGRANGE Bernard	Mathématiques Pures
BOUTET DE MONVEL Louis	Mathématiques Pures
MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MARTIN-NOEL Pierre	Seméiologie médicale
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et Pétrographie
MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
MULLER Jean-Michel	Thérapeutique (néphrologie)
NEEL Louis	Physique du Solide
OZENDA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques Pures
PEBAY-PEVROULA Jean-Claude	Physique
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique
RINALDI Renaud	Physique
DE ROUGEMONT Jacques	Neuro-chirurgie
SEIGNEURIN Raymond	Microbiologie et Hygiène
SENGEL Philippe	Zoologie
SIBILLE Robert	Construction mécanique (IUT A)
SOUTIF Michel	Physique générale
TANCHE Maurice	Physiologie

MM. TRAYNARD Philippe	Chimie générale
VAILLANT François	Zoologie
VALENTIN Jacques	Physique Nucléaire
VAUQUOIS Bernard	Calcul électronique
Mme VERAIN Alice	Pharmacie galénique
MM. VERAIN André	Physique
VEYRET Paul	Géographie
VIGNAIS Pierre	Biochimie médicale
YOCOZ Jean	Physique nucléaire théorique

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. CLARK Gilbert	Spectrométrie Physique
CRABBE Pierre	CERMO
ENGLMAN Robert	Spectrométrie Physique
HOLTZBERG Frédéric	Basses Températures
ROST Ernest	Sciences Nucléaires

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mlle AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
MM. AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques Appliquées
BIAREZ Jean-Pierre	Mécanique
BILLET Jean	Géographie
BOUCHET Yves	Anatomie
BRUGEL Lucien	Energétique (IUT A)
BUISSON René	Physique (IUT A)
CONTE René	Physique (IUT A)
DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
GAUTHIER Yves	Sciences Biologiques
GAUTRON René	Chimie
GIDON Paul	Géologie et Minéralogie
GLENAT René	Chimie organique
GROULADE Joseph	Biochimie médicale
HACQUES Gérard	Calcul numérique
HOLLARD Daniel	Hématologie
HUGONOT Robert	Hygiène et Médecine Préventive
IDELMAN Simon	Physiologie animale
JOLY Jean-René	Mathématiques Pures
JULLIEN Pierre	Mathématiques appliquées
Mme KAHANE Josette	Physique
MM. KUHN Gérard	Physique (IUT A)
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT A)
LUU DUC Cuong	Chimie organique
MAYNARD Roger	Physique du solide
PELMONT Jean	Biochimie
PERRIAUX Jean-Jacques	Géologie et Minéralogie
PFISTER Jean-Claude	Physique du Solide
Mme PIERY Yvette	Physiologie animale
MM. RAYNAUD Hervé	M.I.A.G.
REBECQ Jacques	Biologie (CUS)
REVOL Michel	Urologie
REYMOND Jean-Charles	Chirurgie générale
RICHARD Lucien	Biologie végétale
Mme RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire

MM. ROBERT André	Chimie papetière
SARRAZIN Roger	Anatomie et chirurgie
SARROT-REYNAULD Jean	Géologie
SIROT Louis	Chirurgie générale
Mme SOUTIF Jeanne	Physique générale
MM. STREGLITZ Paul	Anesthésiologie
VIALON Pierre	Géologie
VAN CUTSEM Bernard	Mathématiques Appliquées

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

MM. AMBLARD Pierre	Dermatologie
ARMAND Gilbert	Géographie
ARMAND Yves	Chimie (IUT A)
BACHELOT Yvan	Endocrinologie
BARGE Michel	Neuro chirurgie
BARJOLLE Michel	MIAG
BEGUIN Claude	Chimie organique
Mme BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
MM. BOST Michel	Pédiatrie
BOUCHARLAT Jacques	Psychiatrie adultes
Mme BOUCHE Liane	Mathématiques (CUS)
MM. BRODEAU François	Mathématiques (IUT B)
BUTEL Jean	Orthopédie
CHAMBAZ Edmond	Biochimie médicale
CHAMPETIER Jean	Anatomie et organogénèse
CHARDON Michel	Géographie
CHERADAME Hervé	Chimie papetière
CHIAVERINA Jean	Biologie appliquée (EFP)
COHEN-ADDAD Jean-Pierre	Spectrométrie physique
COLOMB Maurice	Biochimie médicale
CONTAMIN Charles	Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
CORDONNIER Daniel	Néphrologie
COULOMB Max	Radiologie
CROUZET Guy	Radiologie
CYROT Michel	Physique du Solide
DELOBEL Claude	M.I.A.G.
DENIS Bernard	Cardiologie
DOUCE Roland	Physiologie végétale
DUSSAUD René	Mathématiques (CUS)
Mme ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
MM. FAURE Jacques	Médecine légale
FAURE Gilbert	Urologie
FONTAINE Jean-Marc	Mathématiques Pures
GAUTIER Robert	Chirurgie générale
GENSAC Pierre	Botanique
GIDON Maurice	Géologie
GROS Yves	Physique (IUT A)
GUITTON Jacques	Chimie
HICTER Pierre	Chimie
IVANES Marcel	Electricité
JALBERT Pierre	Histologie
KOLODIE Lucien	Hématologie
KRAKOWIAK Sacha	Mathématiques appliquées
LE NOC Pierre	Bactériologie-virologie
LEROY Philippe	IUT A
MACHE Régis	Physiologie végétale
MAGNIN Robert	Hygiène et Médecine préventive
MALLION Jean-Michel	Médecine du travail

MM. MARECHAL Jean	Mécanique (IUT A)
MARTIN-BOUYER Michel	Chimie (CUS)
MICHOULIER Jean	Physique (IUT A)
Mme MINIER Colette	Physique (IUT A)
MM. NEGRE Robert	Mécanique (IUT A)
NEMOZ Alain	Thermodynamique
NOUGARET Marcel	Automatique (IUT A)
PARAMELLE Bernard	Pneumologie
PECCOUD François	Analyse (IUT B)
PEFFEN René	Métallurgie (IUT A)
PERRET Jean	Neurologie
PERRIER Guy	Géophysique - Glaciologie
PHELIP Xavier	Rhumatologie
RACHAIL Michel	Médecine interne
RACINET Claude	Gynécologie et obstétrique
RAMBAUD André	Hygiène et Hydrologie
RAMBAUD Pierre	Pédiatrie
Mme RENAUDET Jacqueline	Bactériologie
MM. ROBERT Jean-Bernard	Chimie-Physique
ROMIER Guy	Mathématiques (IUT B)
SHOM Jean-Claude	Chimie générale
STOEBNER Pierre	Anatomie pathologique
VROUSOS Constantin	Radiologie

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

M. COLE Antony Sciences Nucléaires

CHARGE DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

M. JUNIEN-LAVILLAVROY Paul O.R.L.

Fait à SAINT MARTIN D'HERES, DECEMBRE 1975.

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

Président : M. Louis NEEL
Vice-Présidents : MM. Jean BENOIT
Lucien BONNETAIN

PROFESSEURS TITULAIRES

MM. BENOIT Jean	Radioélectricité
BESSON Jean	Electrochimie
BLOCH Daniel	Physique du solide
BONNETAIN Lucien	Chimie Minérale
BONNIER Etienne	Electrochimie et Electrometallurgie
BRISSENEAU Pierre	Physique du solide
BUYLE-BODIN Maurice	Electronique
COUMES André	Radioélectricité
FELICI Noël	Electrostatique
LESPINARD Georges	Mécanique
MOREAU René	Mécanique
PARIAUD Jean-Charles	Chimie-Physique
PAUTHENET René	Physique du solide
PERRET René	Servomécanismes
POLOUJADOFF Michel	Electrotechnique
SILBER Robert	Mécanique des Fluides

PROFESSEURS ASSOCIES

MM. RUPPERSBERG Albert, Henner	Chimie
ROUXEL Roland	Automatique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. BLIMAN Samuel	Electronique
BOUVARD Maurice	Génie Mécanique
COHEN Joseph	Electrotechnique
DURAND Francis	Métallurgie
FOULARD Claude	Automatique
LACOUME Jean-Louis	Géophysique
LANCIA Roland	Electronique
VEILLON Gérard	Informatique Fondamentale et Appliquées
ZADWORNÝ François	Electronique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. ANCEAU François	Mathématiques Appliquées
BOUDOURIS Georges	Radioélectricité
CHARTIER Germain	Electronique
GUYOT Pierre	Chimie Minérale
IVANES Marcel	Electrotechnique
JOUBERT Jean-Claude	Physique du solide
MORET Roger	Electrotechnique Nucléaire
PIERRARD Jean-Marie	Hydraulique
ROBERT François	Analyse numérique
SABONNADIÈRE Jean-Claude	Informatique Fondamentale et Appliquée
Mme SAUCIER Gabrièle	Informatique Fondamentale et Appliquée

MAITRE DE CONFERENCES ASSOCIE

M. LANDAU Ioan	Automatique
----------------	-------------

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire Interdisciplinaire de Cristallographie aux Rayons X de l'Université de Genève.

Je suis très reconnaissant à Monsieur E. F. Bertaut, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'intérêt toujours bienveillant qu'il a manifesté à l'égard de nos travaux et pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury de thèse.

J'exprime ma gratitude au professeur E. Parthé, Directeur du Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Genève, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Des très nombreuses discussions que nous avons eues j'aurais dû retirer un souci d'ordre et de précision, qui fait sans doute encore défaut dans ce mémoire. Grâce à l'ambiance de travail exceptionnellement favorable du laboratoire, la liberté de recherche que nous avons eue ne fut jamais une solitude et je tiens à en remercier tout particulièrement le docteur H. D. Flack.

Comment pourrais-je remercier le professeur D. Paccard, Directeur de l'I.U.T. d'Annecy au Centre Universitaire de Savoie. Il fut l'initiateur d'une partie de ces recherches et sa participation à ce travail fut constante, efficace, enthousiaste et, de plus, amicale.

C'est Monsieur R. Lemaire, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui m'a initié, pendant un séjour commun à l'Université de Missouri-Rolla (USA), aux problèmes posés par les structures atomiques des alliages. Pour toutes les fructueuses discussions que nous avons eues, je suis très heureux de l'en remercier ici. En cette occasion, je tiens à remercier le professeur W. J. James, directeur du Graduate Center for Materials Research pour son soutien constant pendant les trois années passées dans son laboratoire de l'Université de Missouri-Rolla.

Je suis reconnaissant à Madame J. Lajzerowicz qui fut mon premier professeur de cristallographie d'avoir bien voulu participer à ce jury de thèse. Je remercie également le professeur G. Aubert pour sa participation à ce jury de thèse.

Ce travail a bénéficié d'une collaboration avec le groupe de recherches dirigé par le professeur J. Muller, au Département de Physique de la Matière Condensée de l'Université de Genève, notamment les docteurs R. Flückiger, J.-L. Staudenmann, C. Susz et Monsieur A. Naula, qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

J'associe enfin dans une pensée amicale tous les collaborateurs du Laboratoire de Cristallographie qui ont contribué à la réussite de ce travail en particulier le professeur K. Yvon, Madame B. Künzler et Madame M. Winkler.

INTRODUCTION

Après quelques décennies d'études structurales sur les composés métalliques et organiques, des structures de plus en plus complexes sont résolues mais il n'existe pas de théorie générale permettant de prévoir la structure de tous ces composés.

Cependant, pour les composés organiques formés par un empilement de molécules, on a constaté que les rayons intermoléculaires des éléments sont universels et constants, compte tenu d'une faible variabilité. Une théorie de l'empilement des molécules développée par Kitaïgorodski (62) permet de prévoir la structure de ces cristaux moléculaires.

La formation de composés intermétalliques ordonnés dépend principalement de deux facteurs qui sont géométrique et électronique; c'est-à-dire que l'existence d'un alliage binaire dépend principalement de la taille relative des atomes et de la concentration des électrons de valence dans la maille élémentaire. Mais à part quelques vagues prédictions basées sur les positions des éléments dans le système périodique on ne peut ni calculer la composition d'un alliage métallique ni prévoir sa structure cristalline. En raison des propriétés métalliques on pense qu'il y a des électrons libres, donc sans liaisons directionnelles, entre les noyaux des atomes, mais en raison de la complexité des structures observées il faut aussi admettre des mécanismes covalents de liaison, donc des liaisons directionnelles et des électrons localisés. La plupart des

travaux théoriques sont basés sur l'hypothèse des électrons libres (par exemple, l'explication des surstructures d'une structure compacte par Sato). Il semble toutefois que les caractéristiques des structures plus complexes ne peuvent être expliquées qu'avec des liaisons covalentes et directionnelles. Dans ce cas il existerait des orbitales atomiques hybridées partiellement occupées par les électrons. Actuellement on ne peut pas faire de prévisions concernant l'apparition d'une structure particulière. Dans ce cas on cherche à établir des règles empiriques par observation de la tendance au moyen des données expérimentales. Naturellement cette procédure n'est pas aussi satisfaisante - au point de vue intellectuel - que l'approche théorique, mais au moins elle ne perd pas contact avec la réalité.

Les composés des éléments de terres rares, Sc et Y inclus, sont pour trois raisons un bon matériau pour trouver des règles empiriques:

- 1) Sauf pour Eu et Yb la configuration électronique extérieure est la même pour tous les éléments de terres rares y compris Y et Sc.
- 2) La dimension des atomes de terres rares diminue régulièrement de La jusqu'à Lu (contraction des lanthanides). Y est placé entre Tb et Dy, et Sc, le plus petit élément de la série, se situe à part.
- 3) La contribution relative des électrons 4f aux liaisons interatomiques diminue régulièrement de La jusqu'à Lu, tandis que Y et Sc n'ont aucun électron 4f.

Ces trois règles ont été utilisées avec succès pour expliquer quelques caractéristiques structurales des composés de terres rares et particulièrement leur changement dans la série La-Lu. Par exemple, la contribution variable des électrons 4f a été employée pour rendre compte du changement successif de la structure cubique compacte à la structure hexagonale compacte dans la série La-Lu par Gschneidner & Valleta (64), et par Gschneidner & Pearson (65). D'autre part les considérations sur la grandeur des éléments peuvent expliquer pourquoi seulement le Scandium et les petits éléments des terres rares forment des carbures interstitiels.

Un autre facteur est caractéristique de la nature des liaisons dans les solides: c'est le nombre de coordination et le type de polyèdre de coordination des atomes. La détermination précise des structures atomiques par diffraction de rayons X sur monocristaux permet seule, par une analyse des distances interatomiques, de déterminer la grandeur et la nature de ces polyèdres de coordination.

Nous avons plus particulièrement étudié les alliages entre les terres rares et les éléments suivants: cobalt, nickel, palladium, rhodium et or. Des composés nouveaux ont été préparés, leur structure atomique a été déterminée et une étude cristallographique comparée a été faite.

Dans le chapitre 1, nous discutons les différentes techniques de préparation et de reconnaissance des différentes phases existant entre les terres rares et les métaux étudiés (Co,

Ni, Pd, Rh, Au) et nous décrivons les méthodes de détermination des structures par diffraction de Rayons X sur des monocristaux. Les cinq chapitres suivants sont respectivement consacrés à l'étude des composés binaires existant entre les terres rares et l'or, le cobalt, le nickel, le palladium et le rhodium. Enfin dans le dernier chapitre, nous avons rapporté toutes les caractéristiques cristallographiques de toutes les structures connues pour les composés de formule R_xCo , R_xNi , R_xPd et R_xRh avec $x \geq 1$. et une synthèse des résultats obtenus est présentée.

Chapitre I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE PREPARATION DES ALLIAGES

ET

METHODES DE DETERMINATION DES STRUCTURES PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X.

I. Préparation des échantillons

La pureté des éléments constituant les différents composés étudiés est de 99.9% pour les terres rares ou l'yttrium et de 99.9% pour l'or, le palladium, le rhodium, le cobalt ou le nickel. Les échantillons cristallins ont été préparés par plusieurs techniques:

A) Le four à arc: Les constituants sont fondus dans un bac en cuivre refroidi dans une enceinte sous atmosphère d'argon. Les avantages de cette méthode sont une trempe rapide et pas de contamination avec le creuset qui est refroidi. Mais les échantillons ne sont pas toujours très homogènes à cause du fort gradient de température qui existe à l'intérieur de l'échantillon pendant la fonte et il est nécessaire de fondre le même échantillon plusieurs fois pour obtenir une phase unique.

B) Le four à levitation: Les constituants sont fondus par la chaleur provenant de courants à haute fréquence induits par une spire. L'avantage de cette méthode est une meilleure homogénéisation de l'échantillon avec une trempe très rapide qui permet la préparation de phases "haute température" cristallisant directement depuis l'état liquide. De plus la fonte s'effectue sans creuset et des risques de contamination sont ainsi évités.

C) Le four à induction: Les constituants sont fondus dans un creuset d'alumine ou de beryllium par induction. En contrôlant l'intensité du courant dans la spire inductrice, on peut laisser l'échantillon solide à une température déterminée pendant un certain temps. On peut ainsi préparer des phases "basse température" et c'est ainsi que nous avons obtenu Y_3Co_2 . L'échantillon est homogène mais il y a des risques de contamination avec le creuset qui n'est pas refroidi.

Pour obtenir une meilleure cristallisation, les alliages ainsi préparés, ont été recuits, en poudre, sous vide, dans des ampoules de quartz scellées. La température de recuit variait de $600^{\circ}C$ à $1000^{\circ}C$ selon l'alliage et la durée de 3 jours à 4 semaines.

La taille optimum des monocristaux nécessaires pour les expériences de diffraction par rayons X est une sphère d'en-

viron 50 μ de rayon. Les cristaux sont obtenus par fragmentation mécanique des échantillons et sont sélectionnés au microscope. Toutefois à cause de la nature cassante de la plupart des alliages étudiés les cristaux ont une forme très irrégulière dont la plus grande dimension est d'environ 150 μ .

II. Techniques de diffraction par rayons X

A) Diffraction sur échantillons polycristallins: Cette technique a été employée uniquement pour faire des mesures qualitatives, c'est-à-dire pour reconnaître l'état de cristallisation et la pureté des phases obtenues. Les films sont obtenus à l'aide d'une chambre Guinier-de Wolff avec la radiation du cuivre ($\lambda = 1.5418\text{\AA}$). Ce type de chambre permet d'obtenir les réflexions de Bragg aux bas angles qui sont mieux définies et avec une grande dispersion^{ce} qui permet une reconnaissance plus facile des phases obtenues.

B) Diffraction sur monocristaux et corrections expérimentales:

Les fragments d'alliages sélectionnés au microscope sont examinés à l'aide de chambres de Weissenberg ou de précession pour reconnaître les monocristaux et déterminer les paramètres de la maille cristallographique ainsi que le groupe d'espace correspondant. La connaissance du volume de la maille nous a souvent permis de déterminer à priori, le nombre d'atomes contenus dans cette maille ainsi que la formule moléculaire, à

partir de la valeur du volume individuel des atomes dans les éléments simples.

Les intensités $I(h,k,l)$ sont ensuite mesurées par un diffractomètre automatique à 4 cercles (Philips PW 1100). La radiation utilisée est $\lambda_{\text{MoK}\alpha} = 0.71069\text{\AA}$ avec un monochromateur de graphite. Toutes les réflexions non équivalentes par symétrie sont mesurées dans une sphère de rayon $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0.7\text{\AA}^{-1}$. Le type de balayage employé est $\theta - 2\theta$. Plusieurs réflexions de référence, sont mesurées périodiquement pour s'assurer de la stabilité du système de mesure.

Pour les corrections d'absorption trois cas se sont présentés selon les cristaux étudiés:

- Les éléments sont légers, le cristal est très petit ($l_{\text{Max.}} < 50\mu$), alors le coefficient μ_R est < 9 , et le phénomène d'absorption est négligé.
- Les éléments sont lourds et le cristal a une forme approximativement sphérique. On assimile le cristal à une sphère et les corrections appliquées sont celles publiées (1) dans les Tables Internationales de Cristallographie (Volume II, p. 302 - 305).

- Les éléments sont lourds et le cristal n'a pas une forme régulière. La valeur des intensités de deux réflexions équivalentes par symétrie peut être divisée par un facteur >10 . Par exemple le cristal de SmAu_6 étudié avait la forme d'une aiguille (100 x 40 x 60 microns), le coefficient linéaire d'absorption est $\mu = 1836 \text{ cm}^{-1}$, soit un coefficient moyen $\mu R \approx 6$. Dans ce cas-là une différence de parcours $\Delta = 15\mu$ divise l'intensité par un facteur $\exp.(\mu \cdot \Delta) = 15.7$. Le cristal ayant une forme très irrégulière, il n'est pas possible de calculer les facteurs de transmission des rayons X par une méthode analytique. Seule une méthode expérimentale, basée sur la mesure des intensités équivalentes par symétrie, peut permettre d'évaluer les effets d'absorption. Une telle méthode a été développée par H.D. Flack (2,3) au Laboratoire de Cristallographie de l'Université de Genève et testée sur le cristal SmAu_6 (4). Chaque réflexion $I(h,k,l)$ est caractérisée par les angles $2\theta, \chi, \phi, \psi$. Si l'effet d'absorption est nul, l'intensité est indépendante de la valeur de l'angle azimuthal ψ . On peut donc écrire

$$I(h',k',l',\psi) = A(2\theta,\chi,\phi) Q(h,k,l)$$

- h,k,l et h',k',l' sont des réflexions équivalentes par symétrie.
- I et Q sont les valeurs des intensités avec et sans absorption.
- A est le facteur de transmission.

On peut développer A en series de Fourier

$$A(2\theta, \chi, \phi) = \sum_i \sum_j \sum_m \{a_{ijm} \cos(i2\theta + j\chi + m\phi) + b_{ijm} \sin(i2\theta + j\chi + m\phi)\}$$

Les valeurs de a_{ijm} et b_{ijm} sont obtenues par une méthode de moindres carrés.

Dans le cas de SmAu_6 (Symétrie 4/mmm), chaque réflexion a été mesurée pour des intervalles de 10° en ψ , en partant de $\psi = 0^\circ$ jusqu'à $\psi = 170^\circ$. Ces mesures ont été répétées pour chacune des 16 réflexions équivalente par symétrie (Table I1). Les valeurs maximales de i , j et m ont été respectivement imposées à 1, 3 et 3 de telle sorte qu'il y ait 19 paramètres à déterminer par moindres carrés (Table I3) pour 76 observations (Table I1). Un facteur résiduel $R = \sum |I - \langle I \rangle| / \sum I$ où $\langle I \rangle$ est l'intensité moyenne pour chaque groupe de réflexion a été calculé avant et après la correction d'absorption (Table I2).

Table I 1

Intensités des réflexions utilisées pour estimer le facteur de transmission A'.

Les deux séries des colonnes donnent les intensités avant et après la correction d'absorption. Les réflexions dont l'intensité calculée est négative ou égale à zéro ont été omises.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta^\circ$	I_{obs}	$\sigma_{I_{obs}}$	I_{corr}	$\sigma_{I_{corr}}$	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	$2\theta^\circ$	I_{obs}	$\sigma_{I_{obs}}$	I_{corr}	$\sigma_{I_{corr}}$			
2	1	1	9.7	5.0	4.3	789	689	-7	-2	-1	29.1	6.5	0.9	2320	739			
-2	1	1		9.3	3.3	1656	607	2	7	1		11.3	1.3	2470	567			
2	-1	1		6.2	4.0	841	545	-2	7	1		25.4	2.1	3376	555			
-2	-1	1		5.2	2.7	1865	1017	2	-7	1		38.8	2.1	2662	251			
2	1	-1		3.6	5.7	991	1549	-2	-7	1		40.1	1.3	3480	331			
-2	1	-1		5.0	5.2	787	814	2	7	-1		9.4	0.9	3036	827			
2	-1	-1		7.3	4.6	1057	669	-2	7	-1		16.2	1.0	3041	554			
-2	-1	-1		3.1	3.7	1128	1327	2	-7	-1		41.8	1.4	2887	255			
1	2	1		3.8	4.7	1015	1270	-2	-7	-1		27.2	1.2	2520	277			
-1	2	1		8.3	3.5	1113	479	8	2	6		41.9	8.2	0.6	312	34		
1	-2	1	3.6	4.3	551	662	-8	2	6	1.5	0.5		205	96				
1	2	-1	2.5	5.2	901	1835	8	-2	6	6.6	0.6		322	50				
-1	2	-1	5.5	4.0	1125	827	-8	-2	6	1.6	0.5		449	248				
1	-2	-1	12.7	2.7	1609	363	8	2	-6	5.7	0.6		461	83				
-1	-2	-1	2.8	3.4	768	947	-8	2	-6	4.9	0.6		399	87				
4	1	2	18.3	93.7	2.4	8916	676	8	-2	-6	8		2	6	3.4	0.6	206	44
-4	1	2		44.0	1.6	8707	877	-8	-2	-6	2.7		0.6	320	98			
4	-1	2		106.5	3.2	10561	803	2	8	6	4.4		0.6	250	47			
-4	-1	2		27.3	1.8	8909	1412	-2	8	6	6.3		0.6	283	44			
4	1	-2		59.2	1.8	9686	897	2	-8	6	5.6	0.6	316	50				
-4	1	-2		69.9	2.0	9118	745	-2	-8	6	7.6	0.6	512	75				
4	-1	-2		66.2	3.7	7821	692	-2	8	-6	0.3	0.5	154	256				
-4	-1	-2		44.2	2.0	8066	949	2	-8	-6	4.8	0.6	309	64				
1	4	2		54.7	3.1	8548	1022	-2	-8	-6	3.4	0.6	269	66				
-1	4	2		75.1	14.5	8114	1707	11	1	7	54.3	4.0	0.5	112	18			
1	-4	2	61.2	2.0	7205	542	-11	1	7	0.5		0.5	113	114				
-1	-4	2	46.3	2.2	6752	615	11	-1	7	3.8		0.5	119	21				
-1	-4	-2	56.6	2.0	8031	796	-11	-1	7	0.1		0.5	40	166				
1	4	-2	21.0	1.4	7537	1235	11	1	-7	1.8		0.5	83	26				
-1	4	-2	24.9	1.9	6035	801	-11	1	-7	2.8		0.5	190	50				
1	-4	-2	106.0	6.5	10947	1058	11	-1	-7	3.5		0.5	140	26				
7	2	1	29.1	28.7	1.2	2314	223	-11	-1	-7		1.0	0.5	86	24			
-7	2	1		15.1	1.7	2635	520	1	11	7		3.1	0.5	123	30			
7	-2	1		35.2	3.8	2527	347	-1	11	7		3.2	0.5	116	27			
-7	-2	1		7.5	0.9	3006	982	1	-11	7	5.6	0.7	201	30				
7	2	-1		29.1	1.2	2766	291	-1	-11	7	4.6	0.5	176	27				
-7	2	-1		17.2	1.2	2390	352	1	-11	-7	2.3	0.5	108	30				
7	-2	-1		36.8	2.7	2696	307	-1	-11	-7	1.8	0.5	90	31				

Table I2

Valeurs du coefficient R pour les cinq groupes d'intensités mesurées dans la table 1.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>i</i>	$R_{obs}\%$	$R_{corr}\%$
2	1	1	37.4	24.9
4	1	2	33.3	11.7
7	2	1	44.4	10.4
8	2	6	43.7	23.3
11	1	7	50.8	26.1

Table I3

Valeurs de a_{ijm} et b_{ijm} avec leurs écarts standards. Excepté a_{000} , les autres valeurs qui n'apparaissent pas dans la table sont indéterminées.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>m</i>	a_{ijm}	b_{ijm}
1	1	0	1.08 (77)	-
0	2	0	-0.039 (39)	-
1	3	0	-0.36 (20)	-
1	1	1	-0.72 (21)	0.67 (51)
0	2	1	0.084 (91)	-0.14 (12)
1	3	1	-0.29 (23)	-0.07 (53)
0	0	2	0.453 (86)	-0.278 (85)
1	1	2	0.34 (52)	0.69 (49)
0	2	2	-0.160 (91)	-0.010 (93)
1	1	3	0.08 (16)	-0.31 (13)
0	2	3	0.06 (13)	0.102 (72)

III. Méthodes de détermination des structures

Deux méthodes principales sont employées pour résoudre les structures atomiques. D'une part (A) l'étude des fonctions de Patterson $P(X, Y, Z)$, transformées de Fourier des intensités observées $I(h, k, l)$ et d'autre part (B) les méthodes dites "directes" qui permettent de déterminer les phases $\phi(h, k, l)$ des facteurs de structure $|F(h, k, l)| = \sqrt{I(h, k, l)}$ à partir d'une analyse statistique des intensités. La méthode de Fourier (C) est employée pour déterminer le reste d'une structure dont une partie est déjà connue.

A) La fonction de Patterson: Cette fonction s'écrit

$$P(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F^2(hkl) \exp. [-2i\pi(hX+kY+lZ)]$$

Lorsqu'on exprime le facteur de structure $F(hkl)$ on obtient:

$$\begin{aligned} F^2(hkl) &= F(hkl) \cdot F(\overline{h\overline{k}\overline{l}}) = \sum_j^{\text{maille}} f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \cdot \sum_g^{\text{maille}} f_g \cdot e^{-2\pi i(hx_g+ky_g+lz_g)} \\ &= \sum_j^{\text{maille}} \sum_g^{\text{maille}} f_j \cdot f_g \cdot e^{2\pi i[h(x_j-x_g)+k(y_j-y_g)+l(z_j-z_g)]} \end{aligned}$$

On peut comparer

$$P(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_k^{\infty} \sum_l^{\infty} \left(\sum_j^{\text{maille}} \sum_g^{\text{maille}} f_j f_g \cdot e^{2\pi i[h(x_j-x_g)+k(y_j-y_g)+l(z_j-z_g)]} \right) e^{-2\pi i(hX+kY+lZ)}$$

avec

$$\rho(X, Y, Z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_k^{\infty} \sum_l^{\infty} \left(\sum_j^{\text{maille}} f_j \cdot e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)} \right) \cdot e^{-2\pi i(hX+kY+lZ)}$$

$\rho(X,Y,Z)$ est la densité électronique qui prend des valeurs discrètes aux points x_j, y_j, z_j . $P(X,Y,Z)$ prend des valeurs aux points x_j-x_g, y_j-y_g et z_j-z_g . C'est-à-dire que cette fonction donne tous les vecteurs interatomiques. Dans le cas d'une structure où tous les atomes sont en position générale avec des poids moléculaires voisins ($f_j \sim f_g$) alors la fonction de Patterson est très complexe et donc très difficile à interpréter.

En pratique on peut tirer avantage d'une représentation $P(X,Y,Z)$ dans des cas particuliers:

- 1) Lorsqu'il existe des atomes plus lourds que les autres, les pics dus aux interactions entre atomes lourds sont beaucoup plus importants et donc facilement localisables.
- 2) Lorsqu'une dimension de la maille cristallographique est très petite ($< 5\text{\AA}$ pour les alliages), elle correspond à une distance interatomique. Les atomes sont alors en position spéciale 0 ou $\frac{1}{2}$ selon cette direction. On est alors ramené à un problème à deux dimensions pour localiser les atomes dans le plan perpendiculaire à cette direction, ce qui est plus facile à résoudre.
- 3) Lorsqu'il existe des miroirs avec glissement ou des axes hélicoïdaux, il existe des pics de Patterson selon des

lignes spéciales $[(\frac{1}{2}, Y, 0)]$ pour un miroir perpendiculaire à \vec{b} avec glissement $\vec{a}/2$ ou des plans spéciaux $[(X, Y, \frac{1}{2})]$ pour un axe hélicoïdal 2_1 perpendiculaire à \vec{c} que l'on appelle lignes et sections de Harker (5). L'examen de ces lignes et sections spéciales de la fonction de Patterson permet de déterminer certains des paramètres atomiques et en particulier ceux des atomes en positions spéciales.

La fonction de Patterson a été utilisée pour résoudre les structures des composés Er_3Ni_2 , Dy_3Ni_2 , Y_3Co_2 et $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$.

B) La méthode directe:

Cette méthode est employée de préférence dans le cas d'une structure où tous les atomes ont un nombre voisin d'électrons, ces atomes étant repartis de la manière la plus générale dans la maille. On obtient ainsi de meilleurs résultats lorsque la symétrie est basse (monoclinique par exemple). De plus on suppose que:

- La densité électronique est positive dans tout l'espace
- La densité électronique est formée d'atomes discrets à symétrie sphérique.

Dans le cas des structures terre rare - Au_6 que nous avons étudiées, les fonctions de Patterson calculées sont très complexes à cause du nombre élevé d'atomes de même poids dans la maille (56 pour $SmAu_6$ et 28 pour $PrAu_6$) et de leur situation en position générale sur des sites cristallographiques différents; une méthode statistique est donc plus appropriée. La procédure d'addition symbolique employée pour résoudre ces structures comporte plusieurs étapes que nous rappellerons brièvement:

Rappel du principe de la méthode d'addition symbolique dans le cas centrosymétrique

Dans une structure centrosymétrique les phases $\phi(h, k, \ell)$ sont 0 ou π module 2π . La probabilité $P_+(h)$ pour que la phase $\phi(h)$ soit égale à 0 mod. 2π a été établie par Woolfson (6) et par Cochran et Woolfson (7).

$$P_+(h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \text{th. } \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(h)| \sum_k E_k E_{h-k} \quad (1)$$

$E(h)$ est l'intensité normalisée et définie par

$$|E(h)|^2 = \frac{|F(h)|^2}{\sum_{i=1}^n f_i^2(h)}$$

- $|F(h)|$ est l'amplitude du facteur de structure.
- f_i est le facteur de diffusion de l'atome i dans la maille contenant n atomes.
- k est un nombre qui corrige les extinctions systématiques du groupe d'espace considéré.
- $\sigma_2 = \sum_{i=1}^n Z_i^2$; $\sigma_3 = \sum_{i=1}^n Z_i^3$
- Z_i est le nombre d'électrons de l'atome.

La méthode d'addition symbolique consiste à imposer un symbole aux signes des réflexions $E(h)$ qui entrent le plus souvent dans les sommes $\sum_k E_h E_{h-k}$ et à déterminer, à l'aide de la formule (1), les signes des autres $E(h)$ en fonction de ces symboles. On affecte ensuite un signe + ou - à chacun de ces symboles et on examine les sections de Fourier calculées à partir des différents ensembles de phases ainsi calculés. Les étapes successives sont donc.

- 1^o) Calculer les facteurs de structure normalisés $E(h)$ à partir des intensités observées $I(h)$.
- 2^o) Faire une liste de toutes les combinaisons de k et $h-k$ pour un h donné, qui doivent être utilisées dans la formule (1).
- 3^o) Spécifier l'origine dans la maille en donnant une phase arbitraire à un ensemble de $E(h)$ correctement choisi (Tableau I4)

- 4^o) Choisir les réflexions E(h) auxquelles on affectera un symbole.
- 5^o) Déterminer les phases. Pour faciliter le calcul des probabilités à partir de la relation (1) on utilise les valeurs E(h) telles que $|E(h)| > 1.5$ ce qui a représenté dans le cas des alliages T·Au₆ environ une centaine d'intensités. Ces calculs ont été effectués sur un ordinateur CDC 3800 à l'aide du programme LSAM (8). Suivant le nombre de symboles de départ employés on obtient plusieurs ensembles de phases que l'on peut classer selon des critères de probabilité.
- 6^o) Examiner les sections de Fourier calculées à partir des E(h) et des phases correspondantes calculées dans l'étape précédente.

Tableau I4

	SmAu ₆ Groupe d'espace P ₄₂ /ncm	PrAu ₆ Groupe d'espace C2/c
Définition de l'origine	s. E(411) = + s. E(331) = +	s. E(44T) = + s. E(131) = +
Symboles de départ	s. E(412) = a s. E(722) = b	s. E(843) = a s. E(66 $\bar{8}$) = b

La méthode directe a été utilisée pour résoudre les structures des composés SmAu_6 , CeAu_6 , Ho_5Pd_2 , Y_8Co_5 et Sm_5Co_2 .

C) Méthode de Fourier: Cette méthode est utilisée avec succès lorsqu'une partie de la structure est connue. Elle consiste à appliquer les phases calculées $\phi(hkl)$ avec la partie du modèle supposée correcte aux facteurs de structures observés $|F(hkl)| = \sqrt{I(hkl)}$ et d'en faire la transformée de Fourier pour obtenir la densité électronique $\rho(X,Y,Z)$:

$$\rho(X,Y,Z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \sum_j^{\text{maille}} f_j e^{2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} e^{-2i\pi(hx+ky+lz)}$$

Dans le cas d'une structure centrosymétrique, la valeur des phases ne peut être que $\phi = 0$ ou $\phi = \pi$. Si la majeure partie de la densité électronique est connue, alors les phases calculées $\phi(hkl)$ sont pour la plupart correctes et la densité électronique calculée montre ainsi toute la structure. Lorsque la structure n'est pas centro-symétrique, l'indétermination sur les phases, qui peuvent prendre toutes les valeurs entre $\phi = 0$ et $\phi = 2\pi$, est beaucoup plus grande et ne permet pas toujours de résoudre ainsi la structure.

Cette méthode a été employée dans l'étude des composés Er_3Ni_2 , $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$ et Dy_3Ni_2 . La position des atomes de terre rare qui ont une densité électronique très supérieure à celles des atomes de cobalt ou de nickel a été déterminée par la méthode de Patterson.

La position des atomes légers (Co ou Ni) a pu ensuite être reconnue sur les sections de Fourier calculées à partir des $|F(hkl)|$ observées et des phases $\phi(hkl)$ données par la position des atomes lourds.

La structure de Y_3Rh_2 est complexe: 140 atomes dans la maille tétragonale de paramètres $a = 11.232\text{\AA}$ et $c = 25.16\text{\AA}$ avec le groupe d'espace $I4/mcm$. Dans ce cas-là, la méthode de Patterson aussi bien que la méthode directe sont difficiles à utiliser. Nous avons supposé, à priori que cette structure pouvait être décrite à partir d'une autre structure tétragonale, plus simple et du type connu W_5Si_3 ($a = 9.605\text{\AA}$ et $c = 4.964\text{\AA}$, même groupe d'espace $I4/mcm$). Les phases sont calculées à partir d'un modèle formé de quatre cellules W_5Si_3 empilées le long de l'axe \vec{c} et ces phases sont appliquées aux facteurs de structure observés de Y_3Rh_2 . Les sections de Fourier ainsi calculées ont révélé un arrangement identique à celui de W_5Si_3 dans certains plans mais certaines sections ont montré un arrangement nouveau. De nouvelles sections de Fourier ont ensuite été calculées à partir des nouvelles positions et tous les atomes ont été localisés. La structure a été ainsi résolue parce que l'hypothèse du modèle de départ était "vraie" à 75% environ soit trois plans sur quatre dans la direction perpendiculaire à \vec{c} . Cette méthode est beaucoup plus efficace si la structure est centrosymétrique car l'indétermination sur les phases $\phi(hkl)$ est très faible ($\phi = 0$ ou $\phi = \pi$)

IV Affinement du modèle: Les intensités mesurées sont corrigées des facteurs de Lorentz et de polarisation selon la méthode de Levy et Ellisson (9). Les facteurs de forme ou facteurs de diffusion atomique f sont ceux calculés par la méthode de Hartree-Fock et publiés par Cromer et Mann (10). Les corrections de dispersion anormale sont celles des Tables Internationales de Cristallographie (Vol.III, p. 213-216).

Les modèles des structures déterminés par les méthodes directes, de Patterson ou de Fourier ont été affinés par la méthode des moindres carrés en comparant les facteurs de structures observés et calculés. Nous n'avons considéré que des facteurs de température isotropes pour deux raisons: les amplitudes de vibration thermique des atomes dans les alliages métalliques sont faibles et les intensités mesurées, faussées par les effets d'absorption, ne permettent pas une évaluation précise des facteurs de température anisotropes.

Le facteur de Debye-Waller est exprimé par:

$$\exp. [-8\pi^2 \cdot U \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2].$$

D'une manière générale, tous les programmes de calculs cristallographiques que nous avons utilisés sont ceux inclus dans le système X-RAY 72 (11):

Fourier, Patterson, Affinement, Distances interatomiques, etc.

Le programme calculant les intensités d'un diagramme de poudre, à partir des positions atomiques obtenues par l'étude

sur monocristal, a été écrit par Yvon, Jeitschko et Parthé (12).

Chapitre II

ALLIAGES BINAIRES ENTRE LES TERRES RARES (R) ET L'OR

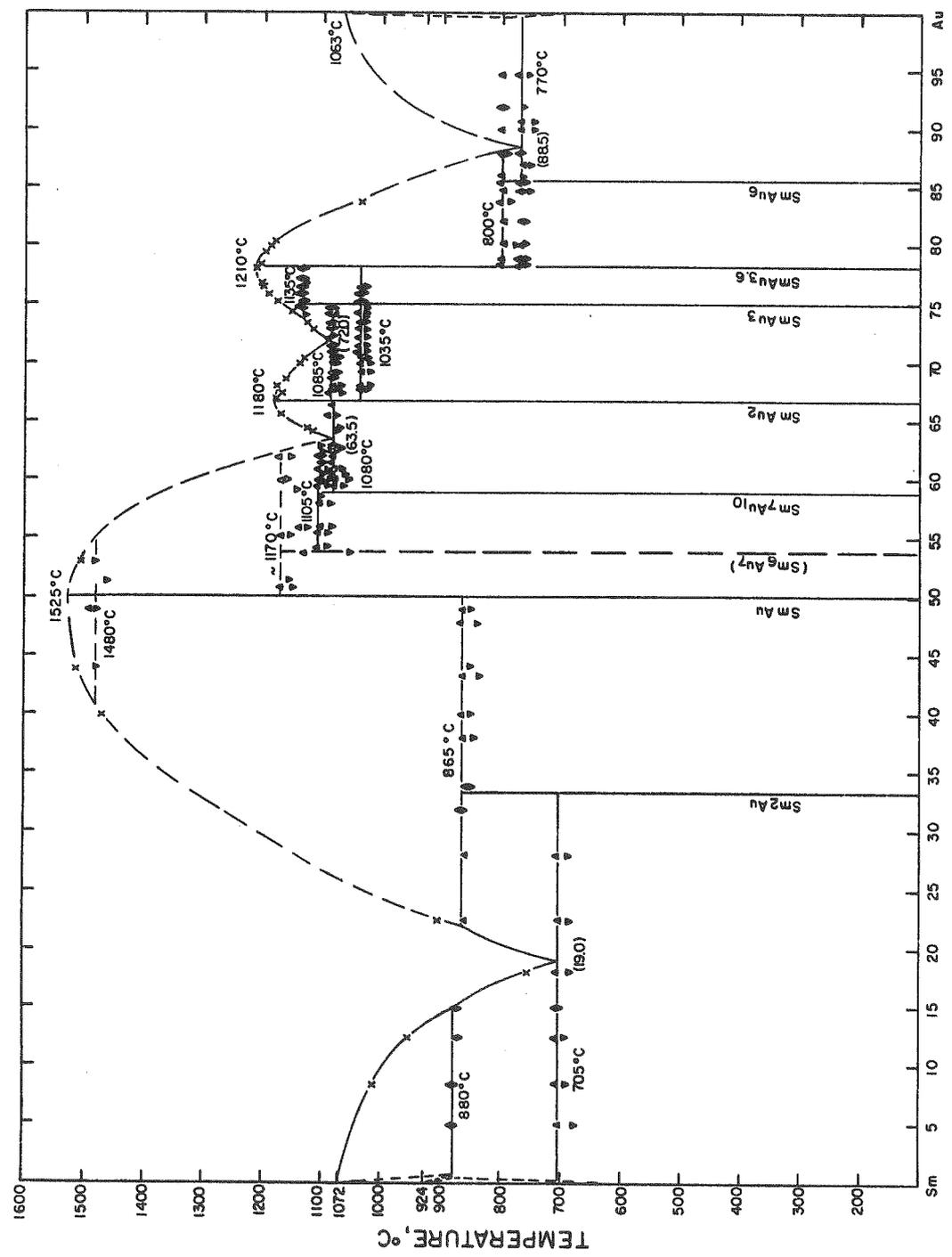
I. Historique

Une revue des composés binaires existants entre les terres rares et l'or a été publiée par McMasters (13), Gschneidner Bruzzone et Palenzona (1971) et par Steeb (14), Gebhardt et Reule (1972). Dans les 12 systèmes (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) les auteurs ont reconnus 7 stoechiométries correspondant à 12 types de structures. Les diagrammes de phase Samarium-Or et Dysprosium-Or publiés ensuite par McMasters et Gschneidner (15) montrent l'existence de 8 stoechiométries. Cependant aucun des alliages de composition $R-Au_6$ n'avait de structure connue et les diagrammes de poudre correspondants étaient très complexes. Pour une meilleure compréhension de la cristallographie de ces composés il était nécessaire de connaître la structure de ces phases $R-Au_6$ qui sont les plus riches en Or du système et qui n'existent pas avec l'Argent et les autres métaux.

II. Conditions expérimentales et détermination des structures

Les alliages ont été préparés au four à arc et recuits dans des tubes de quartz scellés à $700^{\circ}C$ pendant une semaine. Le composé $SmAu_6$ est cassant et des monocristaux de 100 microns environ ont pu être obtenus par simple fragmentation mécanique de l'échantillon. Par contre, le composé $PrAu_6$ est très ductile et une faible pression mécanique suffit pour déformer

Figure II 1: Diagramme de phase Samarium-Gold d'après McMasters et Gschneidner



Pourcentage atomique d'Or

les fragments. Il a donc fallu procéder à plusieurs fragmentations, chaque fois suivies d'un recuit à 700°C pendant une semaine. Il a finalement été possible d'isoler ainsi un monocristal de bonne qualité d'environ 50 microns de dimension maximum.

Le composé LaAu₆ est aussi très ductile. Un monocristal a pu être isolé et les clichés de Weissenberg permettent de reconnaître une maille hexagonale (Table II.1) mais un cristal de meilleure qualité est nécessaire pour la mesure des intensités diffractées.

Les intensités ont été mesurées selon la méthode décrite au Chapitre I. Les structures ont été déterminées par la méthode directe à l'aide du programme L.S.A.M. (8) et affinées à l'aide du programme X-RAY (11). Toutes les caractéristiques cristallographiques de ces composés sont inscrites dans les Tableaux suivants.

Table II.1: Paramètres des mailles cristallographiques pour les composés RAu₆.

	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β	
LaAu ₆	20.84 ± 0.03		15.20 ± 0.02		Hexagonal
CeAu ₆	7.80 ± 0.01	7.78 ± 0.01	9.08 ± 0.01	100.6 ± 0.3	} Monoclinique Z = 4
PrAu ₆	7.765 ± 0.007	7.745 ± 0.007	9.076 ± 0.009	100.3 ± 0.2	
NdAu ₆	7.74 ± 0.01	7.72 ± 0.01	9.07 ± 0.01	100.1 ± 0.3	
SmAu ₆	10.395 ± 0.006	—	9.706 ± 0.005	—	} Tetragonal Z = 8
GdAu ₆	10.34 ± 0.01	—	9.71 ± 0.01	—	
TbAu ₆	10.32 ± 0.01	—	9.69 ± 0.01	—	
DyAu ₆	10.30 ± 0.01	—	9.67 ± 0.01	—	
HoAu ₆	10.29 ± 0.01	—	9.66 ± 0.01	—	

Table II 2: Positions atomiques et facteurs de température anisotropes pour PrAu₆. Groupe d'espace C2/c.
 Les écarts standards sont entre parenthèses. Le facteur de température est de la forme.

$$\exp [-(b_{11}h^2 + b_{22}k^2 + b_{33}l^2 + 2b_{12}hk + 2b_{13}hl + 2b_{23}kl)]$$

Position	x	y	z	b ₁₁	b ₂₂	b ₃₃	b ₁₂	b ₁₃	b ₂₃
Pr 4(e)	0.0	0.3148(8)	0.25	37(7)	30(6)	32(5)	0.0	14(5)	0.0
Au(1) 8(f)	0.4016(4)	0.4417(4)	0.3649(3)	36(3)	33(3)	18(2)	07(3)	17(2)	37(2)
Au(2) 8(f)	0.3017(4)	0.0804(4)	0.4186(3)	54(4)	37(3)	16(2)	06(3)	21(2)	09(2)
Au(3) 8(f)	0.3535(4)	0.1886(4)	0.1275(3)	36(3)	29(3)	11(2)	10(3)	02(2)	01(2)

Table II 3 : Distances interatomiques dans PrAu_6 jusqu'à 4\AA .

Pr	- 2Au(2)	3.128(5) Å	Au(2)	- Au(1)	2.738(5) Å
	- 2Au(2)	3.137(5)		- Au(3)	2.798(5)
	- 2Au(1)	3.210(7)		- Au(3)	2.867(3)
	- 2Au(2)	3.228(5)		- Au(3)	2.906(4)
	- 2Au(3)	3.234(6)		- 2Au(1)	2.968(5)
	- 2Au(1)	3.258(5)		- Pr	3.128(5)
	- 2Au(3)	3.289(4)		- Pr	3.137(5)
	- 2Au(3)	3.798(4)		- Au(2)	3.186(6)
	- 2Au(1)	3.974(5)		- Pr	3.228(5)
				- Au(1)	3.241(5)
Au(1)	- Au(3)	2.723(5) Å		- Au(3)	3.264(5)
	- Au(2)	2.738(5)		- Au(2)	3.404(7)
	- Au(3)	2.763(7)			
	- 2Au(1)	2.797(7)	Au(3)	- Au(1)	2.723(5) Å
	- Au(3)	2.887(5)		- Au(3)	2.741(6)
	- 2Au(2)	2.968(6)		- Au(1)	2.763(4)
	- Pr	3.210(7)		- Au(2)	2.798(4)
	- Au(2)	3.241(5)		- Au(2)	2.867(4)
	- Pr	3.258(5)		- Au(3)	2.882(6)
	- Au(3)	3.786(5)		- Au(1)	2.887(5)
	- Pr	3.974(5)		- Au(2)	2.905(4)
				- Pr	3.234(6)
				- Au(2)	3.264(5)
				- Pr	3.289(4)
				- Au(1)	3.786(4)
				- Pr	3.798(4)

Table II 4 : Intensités du diagramme de poudre pour PrAu₆ avec la radiation CrK α ($\lambda=2.29092\text{\AA}$). Intensités calculées à partir des positions atomiques de l'étude sur monocristal. $I = \frac{F^2}{\sin^2\theta \cdot \cos\theta} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{m}$ est normalisée sur la plus forte réflexion avec l'intensité 1000.

H	K	L	$\sin^2\theta \cdot 1000$	INTENSITÉ
1	1	0	44.35	27.7
1	1	-1	53.93	205.1
0	0	2	65.82	0.0
1	1	1	67.69	198.7
0	2	0	87.49	47.7
2	0	0	89.92	61.0
1	1	-2	96.42	1.2
0	2	1	103.95	19.2
1	1	2	123.93	28.9
2	0	-2	128.23	31.5
0	2	2	153.31	94.2
1	1	-3	171.81	171.3
2	2	0	177.41	18.0
2	2	-1	180.11	84.5
2	0	2	183.25	310.8
2	2	1	207.62	550.8
1	1	3	213.08	590.7
2	2	-2	215.72	785.1
1	3	0	219.34	446.6
3	1	-1	220.01	267.2
3	1	0	224.19	131.8
1	3	-1	228.92	136.0
0	2	3	235.58	375.4
1	3	1	242.67	1000.0
3	1	-2	248.74	919.7
3	1	1	261.28	460.3
0	0	4	263.27	458.4
2	2	2	270.74	559.7
1	3	-2	271.40	172.1
1	1	-4	280.11	382.3
2	2	-3	284.24	545.5
2	0	-4	298.17	93.1
1	3	2	298.91	1.7
3	1	-3	310.38	72.9
3	1	2	331.27	125.7
1	1	4	335.13	18.4
1	3	-3	346.80	162.3
0	4	0	349.97	8.3
0	2	4	350.76	35.7

Table II 5

Positions atomiques et facteurs de température pour SmAu_6
Groupe d'espace $P4_2/nm$

Site	x	y	z	B	\AA^2
Sm 8(i)	0.0755(7)	0.0755(7)	0.713(1)	1.5(2)	
Au(1)16(j)	0.6822(6)	0.0128(5)	0.0803(7)	1.6(1)	
Au(2)16(j)	0.6254(5)	0.2993(5)	0.1428(6)	1.4(1)	
Au(3) 8(i)	0.1454(5)	0.1454(5)	0.1775(9)	1.4(1)	
Au(4) 4(e)	0.25	0.25	0.434(2)	1.9(2)	
Au(5) 4(d)	0.0	0.0	0.0	1.9(2)	

Table II 6

Intensités d'un diagramme de poudre de SmAu_6 . $\lambda\text{CrK}\alpha = 2.29092\text{\AA}$.

H	K	L	$\sin^2\theta$	INTENSITÉ
1	1	0	24.28	23.6
1	1	1	38.21	0.9
2	0	0	48.56	22.0
0	0	2	55.71	3.9
1	0	2	67.85	0.1
2	1	1	74.62	114.6
1	1	2	79.99	0.8
2	2	0	97.11	1.7
2	0	2	104.27	18.3
2	2	1	111.04	11.0
2	1	2	116.41	0.5
3	1	0	121.39	31.0
3	1	1	135.32	12.2
1	1	3	149.62	4.5
2	2	2	152.82	3.6
3	0	2	164.96	3.2
3	2	1	171.74	9.3
3	1	2	177.10	144.5
2	1	3	186.04	223.3
4	0	0	194.23	1.0
3	2	2	213.52	33.4
3	3	0	218.51	218.7
4	1	1	220.30	689.4
2	2	3	222.46	20.5
0	0	4	222.83	96.0
3	3	1	232.43	790.1
1	0	4	234.97	428.4
4	2	0	242.79	2.8
3	1	3	246.74	506.0
1	1	4	247.11	80.3
4	0	2	249.94	271.3
4	2	1	256.71	8.2
4	1	2	262.08	1000.0
2	0	4	271.39	127.2
3	3	2	274.22	12.9
3	2	3	283.16	193.7
2	1	4	283.53	33.7
4	2	2	298.49	24.8
5	1	0	315.62	4.1
4	3	1	317.41	26.9
2	2	4	319.95	62.7

Table II 7

Distances interatomiques (Å) pour SmAu₆ jusqu'à 3.80 Å .

Sm	- Au(5)	3.00(1)	Au(2)	- Au(1)	2.75(1)
	- 2Au(3)	3.01(1)		- Au(2)	2.78(1)
	- 2Au(1)	3.04(1)		- Au(5)	2.83(1)
	- 2Au(1)	3.19(1)		- Au(1)	2.86(1)
	- 2Au(2)	3.20(1)		- 2Au(2)	2.86(1)
	- 2Au(2)	3.24(1)		- Au(3)	2.89(1)
	- Au(4)	3.34(2)		- Au(1)	2.94(1)
	- 2Au(1)	3.35(1)		- Au(2)	2.98(1)
	- Au(3)	3.42(1)		- Au(1)	3.09(1)
	- Au(4)	3.73(2)		- Sm	3.20(1)
				- Sm	3.24(1)
				- Au(2)	3.76(1)
			Au(3)	- Au(5)	2.74(1)
Au(1)	- Au(2)	2.75(1)		- Au(4)	2.83(2)
	- Au(4)	2.82(1)		- 2Au(1)	2.89(1)
	- Au(2)	2.86(1)		- 2Au(2)	2.90(1)
	- Au(1)	2.87(1)		- Au(4)	2.92(2)
	- Au(3)	2.89(1)		- 2Sm	3.01(1)
	- Au(1)	2.94(1)		- Au(3)	3.08(2)
	- Au(2)	2.94(1)		- Sm	3.42(1)
	- Sm	3.04(1)		- 2Au(1)	3.49(1)
	- Au(2)	3.09(1)			
	- Sm	3.19(1)	Au(5)	- 2Au(3)	2.74(1)
	- Sm	3.35(1)		- 4Au(2)	2.83(1)
	- Au(5)	3.40(1)		- 2Sm	3.00(1)
	- Au(3)	3.49(1)		- 4Au(1)	3.40(1)
				- 2Au(4)	3.73(1)
Au(4)	- 4Au(1)	2.82(1)			
	- 2Au(3)	2.83(2) [#]			
	- 2Au(3)	2.92(2)			
	- 2Sm	3.34(2)			
	- 2Au(5)	3.73(1)			
	- 2Sm	3.73(2)			

III. Discussion et Conclusion

Lorsque les modèles des structures sont affinés, le calcul des distances interatomiques permet de reconnaître les polyèdres de coordination. Dans certains cas il est utile de représenter graphiquement (Fig. II2) le nombre de voisins autour d'un atome central en fonction du rapport $d/(r_1+r_2)$ pour mieux établir le nombre de premiers voisins. Les structures de composés intermétalliques peuvent en effet être décrites par un assemblage de polyèdres inter-pénétrants de telle sorte que chaque atome est le centre d'un polyèdre et un sommet des polyèdres de coordination de tous ses voisins. Frank et Kasper (16) ont ainsi établi qu'une structure où tous les interstices sont tétraédriques peut être décrite par un assemblage de quatre polyèdres à coordination 12, 14, 15 et 16 et qui sont caractérisés par des faces triangulaires. Une analyse détaillée de tous les polyèdres dans SmAu_6 et PrAu_6 est montrée sur les figures suivantes. Les terres rares Pr et Sm sont au centre d'un antiprisme hexagonal mais l'atome Pr est plus gros que l'atome Sm et peut donc avoir un nombre supérieur de voisins. L'atome unique situé au dessus de l'hexagone supérieur pour Sm est remplacé par un triangle pour Pr et la coordination augmente de $\text{CN} = 16$ à $\text{CN} = 18$. Le polyèdre $\text{CN} = 16$ autour de Sm peut correspondre au polyèdre de Kasper si le triangle inférieur est tourné de 30° , car toutes les faces du polyèdre seraient alors triangulaires. Les atomes d'Or ont tous une coordination de 13 ou 14. Comme le montrent les figures, ces polyèdres de coordination sont proches de l'icosaèdre ($\text{CN} = 12$) qui est le plus petit volume construit avec 12 sphères d'égal volume. La surface de ces polyèdres est formée uniquement de triangles équilatéraux et de carrés déformés. On trouve donc dans ces structures des interstices tétraédriques et aussi octaédriques.

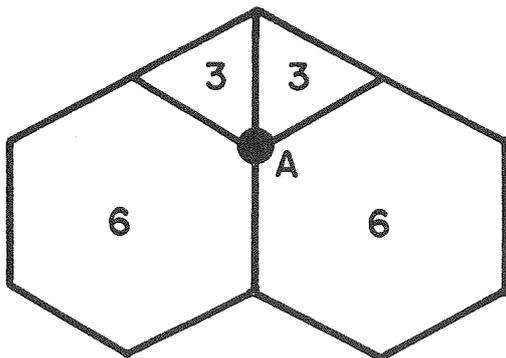
Il est possible de décrire ces structures en utilisant le concept de couche du premier ordre et de couche du second ordre utilisé par Frank et Kasper (16).

Une couche de premier ordre est définie comme un arrangement plan de triangles, d'hexagones ou de pentagones dont tous les côtés correspondent à des contacts interatomiques.

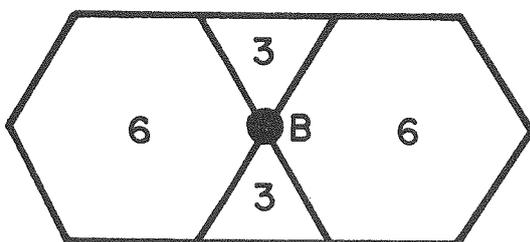
Une couche de deuxième ordre est définie comme un arrangement plan de triangles ou de carrés dont les côtés ne correspondent pas à des contacts interatomiques.

Pour caractériser une structure simplement, il suffit donc d'indiquer l'arrangement des polygones dans ces couches préalablement définies. On utilise pour cela les symboles de Schläfli (17): Un triangle est symbolisé par 3, un carré par 4, un pentagone par 5 et un hexagone par 6. On peut ainsi caractériser tous les polygones entourant chaque atome dans la maille comme l'indiquent les schémas suivants.

Arrangements de polygones et symboles de Schläfli correspondants:



A : 6633 ou $6^2 3^2$



B : 6363 ou $(63)^2$

Pour le composé SmAu_6 , (18) les couches perpendiculaires à l'axe c sont légèrement ondulées, mais facilement reconnaissables. Il n'existe qu'un seul type de couche du premier ordre formée d'atomes d'Or. Il existe deux types de couches du deuxième ordre, une est formée seulement d'atomes Sm et l'autre d'atomes Au. Les couches sont ordonnées le long de l'axe c comme indiqué ci-dessous:

Couche de premier ordre	: Au $3636+3^26^2+6^3$ (5:4:2)	} couche d'antiprismes hexagonaux
Première couche de second ordre	: Sm 3^2434	
Couche de premier ordre	: Au $3636+3^26^2+6^3$ (5:4:2)	
Deuxième couche de second ordre	: Au 4^4	

et ainsi de suite selon la même sequence le long de l'axe c.

On trouve ce même type de couches dans les phases σ et le composé $\alpha\text{-Mn}$. L'empilement des trois premières couches conduit à la formation des antiprismes hexagonaux centrés par les atomes Sm. Dans une maille il y a huit couches formant deux couches d'antiprismes hexagonaux séparés par une couche de second ordre 4^4 d'atomes d'Or.

Il est possible de combiner quatre antiprismes hexagonaux adjacents pour former une mosaïque indiquée sur la figure II 3. L'empilement de ces mosaïques, que l'on trouve aussi dans le $\alpha\text{-Mn}$, est montré sur la figure II 4. Dans SmAu_6 les mosaïques sont tournées de 90° lorsqu'on passe d'une couche à la suivante alors que la mosaïque est seulement translatée dans le $\alpha\text{-Mn}$.

Pour le composé PrAu_6 (19) il existe seulement une couche de premier ordre et une couche de deuxième ordre:

Couche de premier ordre	: Au $3^26^2+ 3636$ (2:1)	} couche d'antiprismes hexagonaux
Couche de second ordre	: Pr 4^4	
Couche de premier ordre	: Au 3^26^2+3636 (2:1)	

et ainsi de suite selon la même sequence le long de l'axe c.

On trouve ce même type de couches dans le β -W. Une différence importante entre l'empilement des couches d'antiprismes hexagonaux dans SmAu_6 et PrAu_6 est l'absence d'une couche de second ordre dans PrAu_6 .

Cette description des structures par des couches, avec des symboles de Schläfli, permet donc une compréhension générale de l'arrangement géométrique du modèle atomique. Mais c'est l'arrangement des orbitales de liaison des atomes individuels ainsi que la forme des polyèdres de liaison qu'il nous faut expliquer pour comprendre la formation des structures.

Nous avons fait un récapitulatif de toutes les structures connues dans les systèmes terre rare - or et nous avons examiné les différentes coordinations des atomes de terre rare pour toutes ces structures. Ces valeurs de coordination sont rapportées sur la figure II 7 en fonction du rapport stoechiométrique Au/R. On peut noter une certaine systématisation. Les terres rares les plus lourdes et les plus petites favorisent les types de structures où la coordination est la plus faible par rapport aux terres rares plus légères et plus volumineuses qui préfèrent des structures où la coordination est plus grande. Ce diagramme a permis de prévoir la coordination de Sm dans SmAu_6 et de Pr dans PrAu_6 . A priori on peut s'attendre à une coordination CN = 19 pour La dans la structure LaAu_6 qui n'est pas encore résolue.

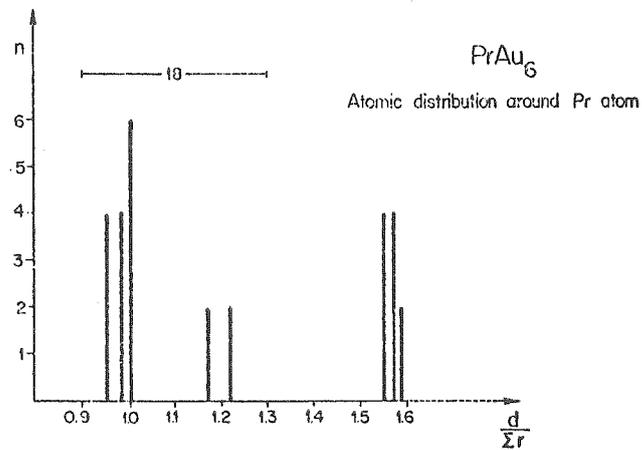
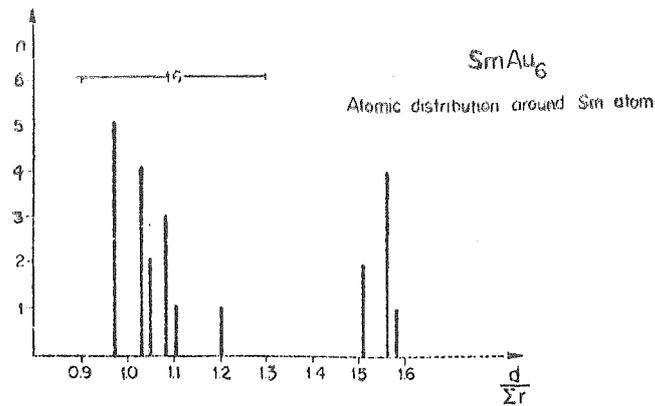


Figure II 2

Détermination du nombre de premiers voisins dans les structures SmAu_6 et PrAu_6 .

n = Nombre d'atomes Au à la même distance de Sm ou Pr

d = Distance interatomique expérimentale

Σr = Somme des rayons atomiques de Au et R = Sm ou Pr pour une coordination de 12

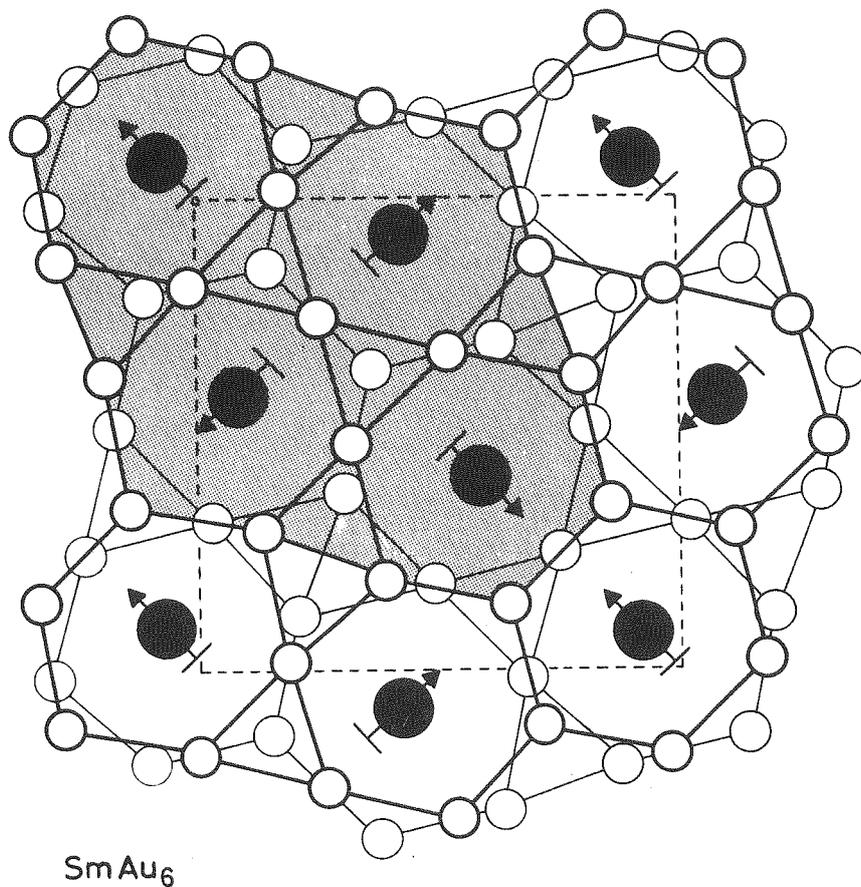


Figure II 3

Cette figure représente l'arrangement des antiprismes hexagonaux d'Or centrés par les atomes de Samarium avec $0 < z_{\text{Sm}} < \frac{1}{2}$ (Projection selon l'axe tetragonal c). Lignes épaisses: faces supérieures, lignes fines: faces inférieures. Les flèches sur les atomes de Sm indiquent l'inclinaison des antiprismes par rapport au plan de projection. Les lignes en pointillé indiquent la cellule unité. En sombre est indiqué la mosaïque formée de quatre antiprismes et qui est utilisée pour décrire la structure entière de SmAu₆.

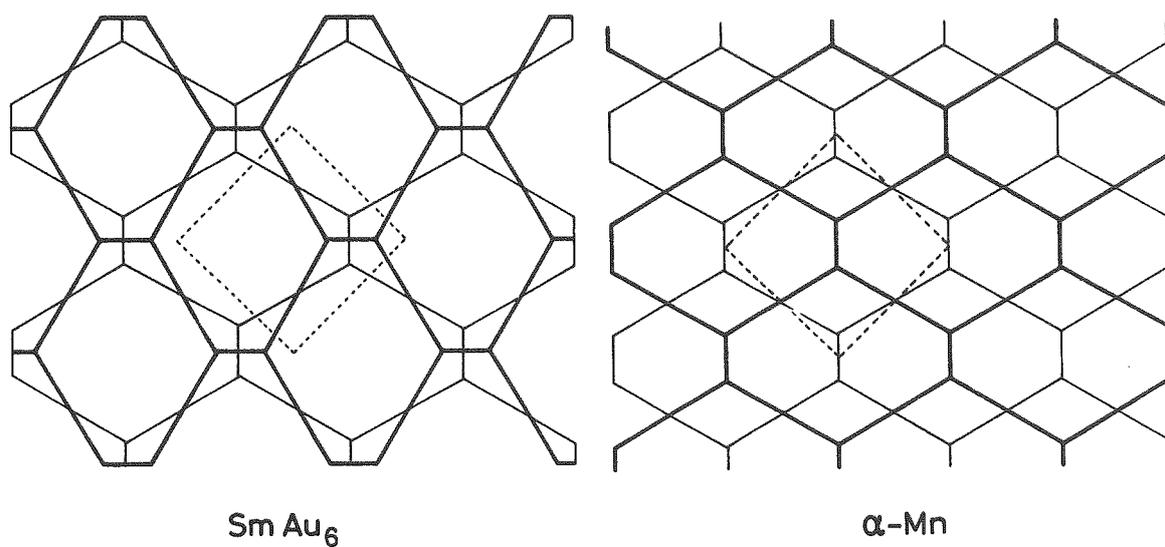
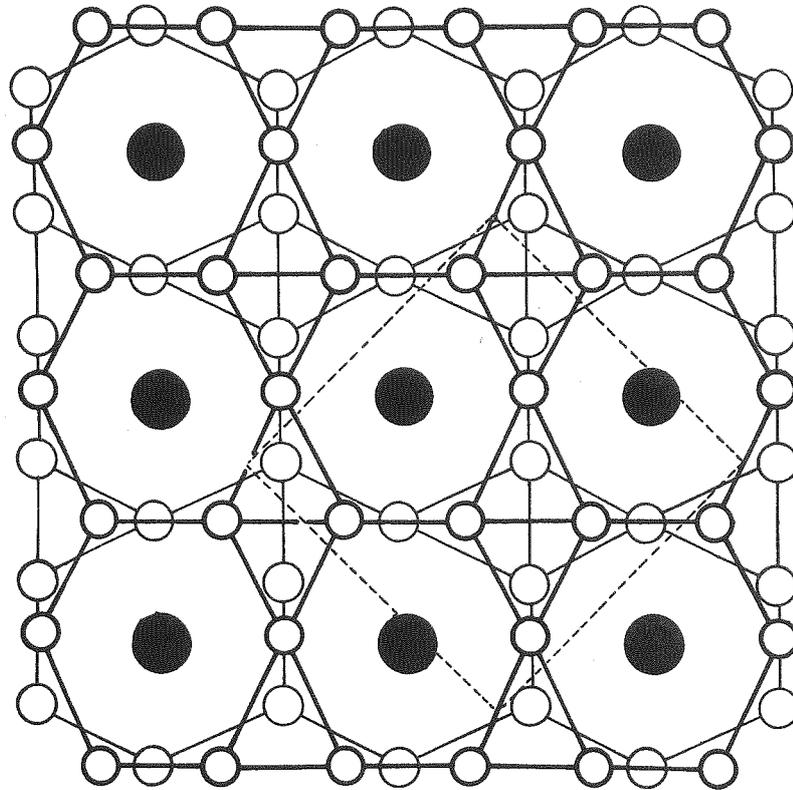


Figure II 4

Cette figure montre l'empilement des couches de mosaïques dans les composés SmAu_6 et $\alpha\text{-Mn}$. Lignes épaisses: couches supérieures, lignes fines: couches inférieures. Pour SmAu_6 la couche inférieure est identique mais seulement tournée de 90° . Pour $\alpha\text{-Mn}$ la couche inférieure est translatée.



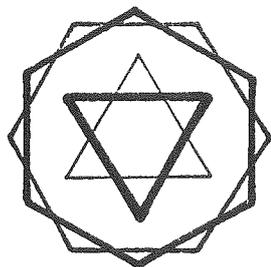
PrAu₆

Figure II 5

Cette figure représente l'arrangement des antiprismes hexagonaux d'Or centrés par les atomes de Praseodyme avec $0 < z_{\text{Pr}} < \frac{1}{2}$ (Projection selon l'axe c de la maille monoclinique). Lignes épaisses: faces supérieures, lignes fines: faces inférieures. Les lignes en pointillé indiquent la cellule unité (\vec{a} , \vec{b}).

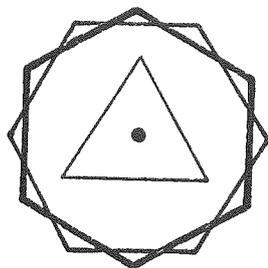
Figure II 6

Polyèdres de coordination autour des atomes de terres rares



CN = 18 Pr dans PrAu_6

Figure de coordination autour des atomes Pr dans PrAu_6 . L'atome Pr est au centre d'un antiprisme hexagonal avec deux triangles, un au-dessus et l'autre au-dessous

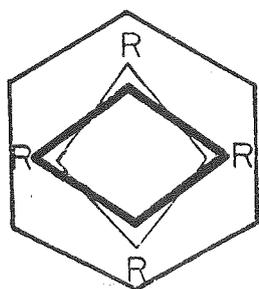


CN = 16 Sm dans SmAu_6

Figure de coordination autour des atomes Sm dans SmAu_6 . L'atome Sm est au centre d'un antiprisme hexagonal avec un triangle en dessus et un atome isolé en dessus. Cette figure correspondrait au polyèdre de Kasper CN16 si le triangle inférieur était tourné de 30° .

polyèdres de coordination autour des atomes d'Or

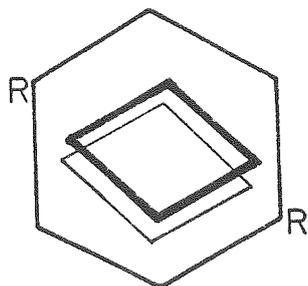
R = Terre Rare



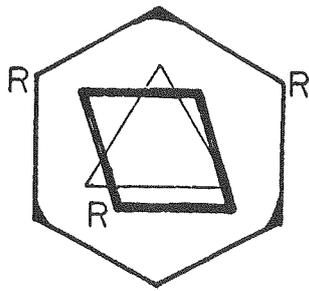
CN = 14 Au(5) dans SmAu_6

Les sommets des hexagones qui sont renforcés indiquent qu'ils sont situés au-dessus du plan de projection.

Le polyèdre autour de Au(5) correspond au polyèdre de Kasper = Toutes les faces sont triangulaires.

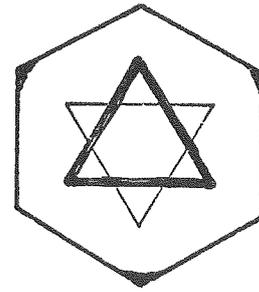


CN = 14 Au(4) dans SmAu_6



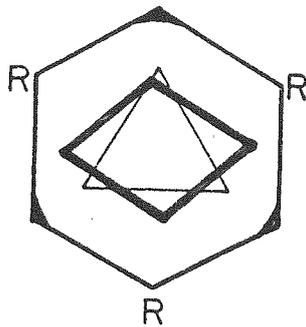
CN = 13

Au(1) dans SmAu_6



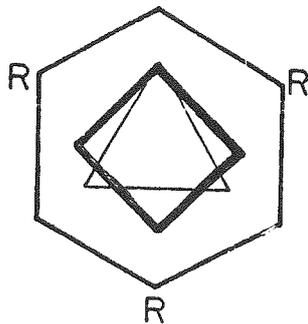
CN = 12

Icosaèdre idéal CN = 12
pour comparaison avec les
polyèdres CN = 13.



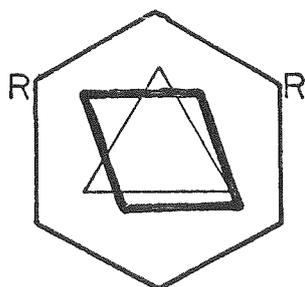
CN = 13

Au(3) dans SmAu_6



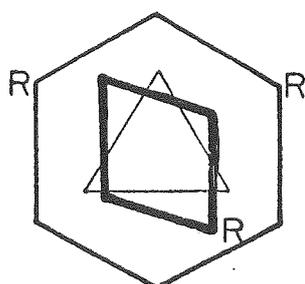
CN = 13

Au(2) dans PrAu_6



CN = 13

Au(2) dans SmAu_6



CN = 13

Au(1) et Au(3)
dans PrAu_6

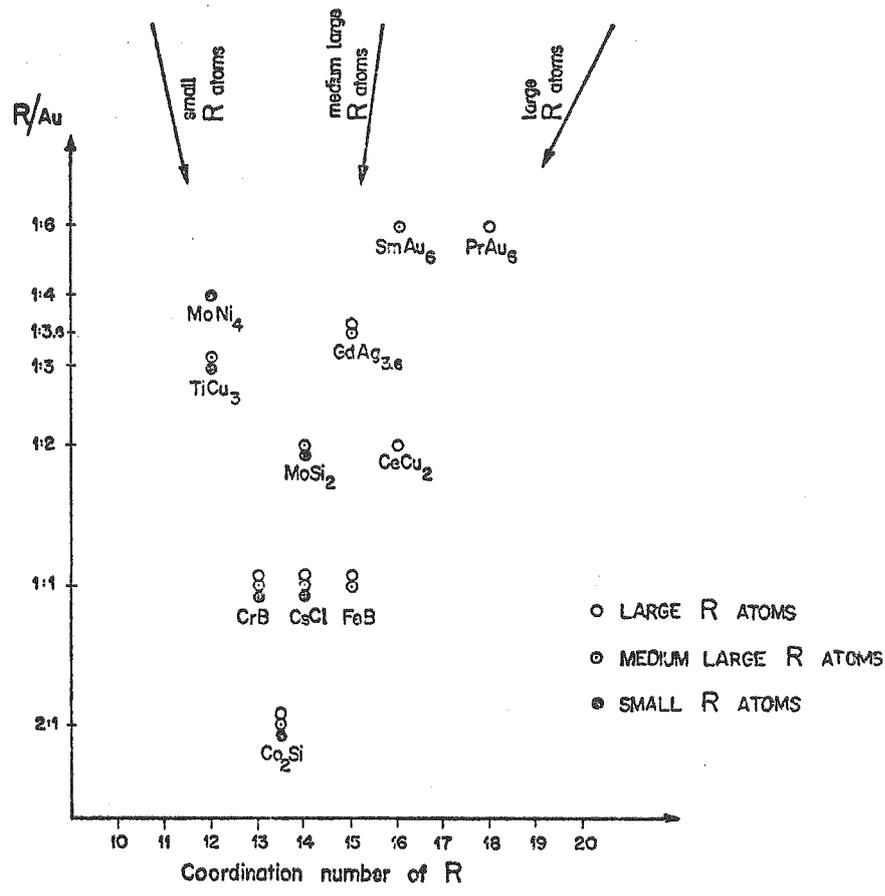


Figure II 7

Coordinnence des atomes de terre rare pour les différents types de structure reconnus dans les systèmes R-Au en fonction de la stoechiométrie des composés binaires.

Chapitre III

ALLIAGES BINAIRES ENTRE LES TERRES RARES (R) ET LE NICKEL

DE FORMULE R_xNi AVEC $x \geq 1$

I. Historique et préparation des composés

Une étude générale des propriétés cristallographiques et magnétiques des composés intermétalliques du nickel avec les métaux de terres rares a été faite par Paccard (20). Au cours de cette étude des composés riches en terre rare de structure inconnue et de composition voisine de $R_{1.5}Ni$ avec $R = Er, Ho, Tb, Dy, Y$ ont été synthétisés. Nous avons reporté sur les figures suivantes les diagrammes d'état $ErNi$ (21) et $YbNi$ (69).

L'existence d'un composé Er_5Ni_3 avait aussi été rapportée indépendamment par Buschow (21) sur le diagramme d'état $Er - Ni$ et celle de Y_3Ni_2 par Beaudry et Daane (22) sur le diagramme d'état $Y - Ni$. Dans ces deux publications, les auteurs rapportent que les structures atomiques de ces phases sont d'un type nouveau. Toutes les autres phases R_xNi pour $x \geq 1$ cristallisent avec des types de structures déjà connus et qui sont indiqués dans le dernier chapitre.

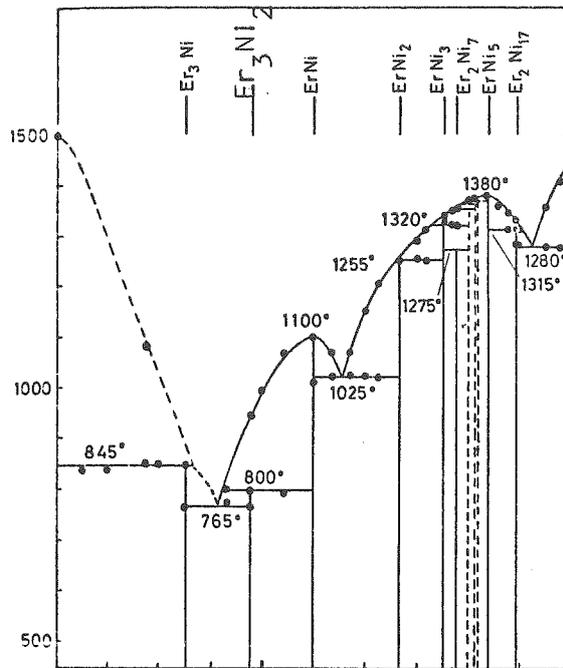


Diagramme d'état Er-Ni d'après Buschow (21) modifié
d'après nos résultats.

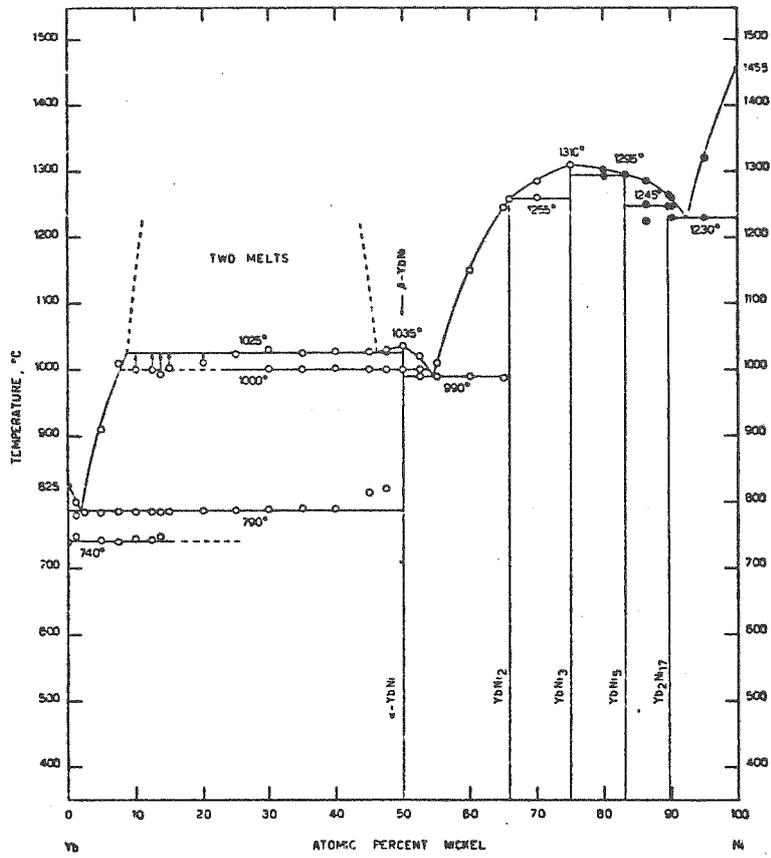


Diagramme d'état Yb-Ni d'après Palenzona et Cirafici (69)

Des composés de formule Er_xNi ont été préparés au four à lévitation pour x variant de 1.45 à 1.55 et des monocristaux correspondant à la phase " Er_5Ni_3 " décrite par Buschow ont été trouvés dans l'échantillon pour lequel $x = 1.50$.

Des composés de formule $\text{Ho}_{1.5}\text{Ni}$ ont aussi été préparés au four à lévitation et les diagrammes de poudre aux rayons X effectués avec une chambre Guinier-de Wolff montrent que cette phase est isotype à $\text{Er}_{1.5}\text{Ni}$.

Les échantillons des composés $\text{Er}_{1.5}\text{Ni}$ et $\text{Ho}_{1.5}$ ont ensuite été recuits à 700°C , pendant une semaine, dans des tubes de quartz scellés. L'examen des diagrammes de poudre correspondants indique un changement de phase pour $\text{Ho}_{1.5}\text{Ni}$.

Des composés $\text{Dy}_{1.5}\text{Ni}$ et $\text{Tb}_{1.5}\text{Ni}$ ont été préparés au four à lévitation et au four à arc. Les diagrammes de poudre des échantillons trempés et recuits sont identiques et montrent que cette phase est isotype de $\text{Ho}_{1.5}\text{Ni}$ recuit. Il n'existe pas de composés $\text{R}_{1.5}\text{Ni}$ pour les terres rares de volume plus grand (Gd, Sm, ...).

Il existe donc une première phase trempée $\text{Ho}_{1.5}\text{Ni}$, isotype de $\text{Er}_{1.5}\text{Ni}$ et une deuxième phase, recuite, de même composition $\text{Ho}_{1.5}\text{Ni}$, et isotype de $\text{Dy}_{1.5}\text{Ni}$ et $\text{Tb}_{1.5}\text{Ni}$. Des mono-

cristaux ont été trouvés dans l'échantillon $Dy_{1.5}Ni$.

Des composés Y_xNi avec $x \approx 1.50$ ont été préparés au four à lévitation et au four à arc. Les diagrammes de poudre présentent une multitude de raies caractéristiques d'une phase nouvelle. Un monocristal a pu être isolé par fragmentation mécanique.

II. Etude des structures Er_xNi , Dy_xNi et Y_xNi avec $x \approx 1.5$

Pour les composés Er_xNi et Dy_xNi , les clichés de Weissenberg sur les monocristaux obtenus ont permis de déterminer les dimensions des mailles cristallographiques et les groupes d'espace correspondants. Les volumes des mailles ont alors été comparés aux volumes occupés par les atomes Er, Dy et Ni dans les métaux purs et nous en avons déduit la formule R_3Ni_2 pour ces deux phases.

Er_3Ni_2 est rhomboédrique, (25) le groupe d'espace est $R\bar{3}$ et les paramètres de la maille hexagonale triple sont $a = 8.472\text{Å}$ et $c = 15.680\text{Å}$. Cette structure a été résolue par la méthode de Patterson. Il n'y a que trois sites d'atomes Er et l'examen de la section de Harker $P(X,Y,0)$ a révélé les paramètres (x,y) pour Er(3) en position générale (x,y,z) . La localisation des pics de Patterson selon (00Z) a permis de déterminer le paramètre z de Er(2) qui est en po-

sition spéciale (00z). Des sections de Fourier ont alors été calculées avec les phases obtenues à partir de ces positions atomiques et il a été ainsi possible de localiser tous les atomes Er(1), Er(2) et Er(3). Les positions des atomes de nickel, qui sont beaucoup plus légers, ont été obtenues à partir des sections de Fourier calculées avec les amplitudes mesurées, chaque amplitude étant affectée de la phase donnée par les positions des atomes Er. Les caractéristiques cristallographiques de ce nouveau type de structure sont rapportées dans les tables III1, III2, III3 et III4.

Dy_3Ni_2 est monoclinique, (26) le groupe d'espace est $C2/m$ et les paramètres de la maille sont $a = 13.321\text{\AA}$, $b = 3.662\text{\AA}$, $c = 9.512\text{\AA}$ et $\beta = 105.7\text{\AA}$. Cette structure a aussi été résolue par la méthode de Patterson. On remarque que le paramètre de cette maille monoclinique $b = 3.662\text{\AA}$ correspond à la valeur moyenne d'une distance interatomique Dy - Dy. La symétrie du groupe d'espace $C2/m$ impose alors que les atomes soient situés dans des plans $y = 0$ ou $y = \frac{1}{2}$ et il ne reste qu'à déterminer les paramètres x et z des atomes; ce qui a été fait par la méthode de superposition (5) à partir des sections de Patterson $(X, 0, Z)$, et $(X, \frac{1}{2}, Z)$.

Toutes les caractéristiques cristallographiques de ce nouveau type de structure sont rapportées dans les tableaux III5, III6, III7 et III8.

Pour Y_xNi , la maille est tétragonale avec les paramètres $a = 7.062\text{\AA}$ et $c = 36.20\text{\AA}$. Le volume de la maille étant très grand, il n'est pas possible de déterminer avec précision la formule moléculaire par simple comparaison avec les volumes occupés par les atomes Y et Ni dans les métaux purs. Les règles d'extinction observées sont $00l$ avec $l \neq 4n$ et $h00$ avec $h \neq 2n$. La classe de Laue est $4/mmm$. L'étude de la structure est en cours.

Table III 1

Données cristallographiques expérimentales pour Er_3Ni_2

Groupe d'espace	$R\bar{3}$ (No 148)
a	8.472 (2) \AA
c	15.680 (2) \AA
c/a	1.851 (1)
Z	9
$d_{\text{calc.}}$	9.91 g cm^{-3}
μ (MoK α)	679 cm^{-1}

Table III 2

Paramètres atomiques pour Er₃Ni₂

Description hexagonale du groupe d'espace R $\bar{3}$ (No148)

Le Facteur de Debye-Waller est

$$T = \exp [-8 \pi^2 \times 10^{-2} U \times \sin^2 \theta / \lambda^2]$$

Les écarts standards sont entre parenthèses.

Atome	Position	x	y	z	U
Er (1)	3b	0	0	$\frac{1}{2}$	0.9 (1)
Er (2)	6c	0	0	0.2915 (3)	0.9 (1)
Er (3)	18f	0.2357 (3)	-0.0175 (3)	0.0930 (1)	0.9 (1)
Ni	18f	0.580 (1)	-0.0229 (9)	0.0630 (4)	0.9 (1)

Table III 3

Distances interatomiques (Å) pour Er₃Ni₂

Les déviations standards sont entre parenthèses. Les atomes Er formant les prismes autour des atomes Ni sont indiqués par un astérisque.

Er (1)		Ni	
-6 Ni	2.903(6)	-Ni	2.54(1)
2 Er (2)	3.269(4)	* Er (2)	2.748(6)
6 Er (3)	3.374(3)	* 2 Er (3)	2.828(8)
		* Er (3)	2.884(8)
Er (2)		Er (1)	2.903(6)
-3 Ni	2.748(6)	* Er (2)	2.914(7)
3 Ni	2.914(7)	* Er (3)	2.980(9)
Er (1)	3.269(4)	Er (3)	3.278(8)
3 Er (3)	3.458(2)		
3 Er (3)	3.741(4)		
3 Er (3)	3.811(4)		
Er (3)			
-2 Ni	2.828(8)		
Ni	2.884(8)		
Ni	2.980(9)		
Ni	3.278(8)		
Er (1)	3.374(3)		
Er (2)	3.458(2)		
Er (3)	3.557(3)		
2 Er (2)	3.580(4)		
2 Er (3)	3.595(2)		
Er (2)	3.741(4)		
Er (2)	3.811(4)		
2 Er (3)	3.923(4)		

Table III4

Diagramme de poudre calculé pour Er₃Ni₂ avec la radiation CrK α
($\lambda = 2.29092\text{\AA}$)

$I = mF^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$ est normalisé sur la plus forte intensité
 avec $l = 1000$

H	K	L	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	INTENSITÉ
1	0	1	29.71	77.9
0	1	2	45.72	0.2
0	0	3	48.03	20.7
1	1	0	73.12	0.0
0	2	1	102.83	99.3
1	0	4	109.76	8.4
2	0	2	118.84	116.4
1	1	3	121.15	246.5
1	1	-3	121.15	344.1
0	1	5	157.79	613.4
1	2	-1	175.95	23.1
2	1	1	175.95	1000.0
0	2	4	182.88	484.7
2	1	-2	191.96	189.8
1	2	2	191.96	796.1
0	0	6	192.12	328.1
3	0	0	219.36	651.4
2	0	5	230.91	59.4
2	1	4	256.00	3.9
1	2	-4	256.00	736.6
1	1	6	265.24	448.5
1	1	-6	265.24	24.4
3	0	3	267.39	2.8
0	3	3	267.39	31.1
1	0	7	285.86	0.3
2	2	0	292.48	24.7
2	1	-5	304.03	24.2
1	2	5	304.03	159.0
1	3	1	322.19	12.9
3	1	-1	322.19	95.1
3	1	2	338.20	0.7
1	3	-2	338.20	4.9
2	2	-3	340.51	15.7
2	2	3	340.51	0.0
0	2	7	358.98	2.3
0	1	8	365.91	0.0
4	0	1	395.31	64.3

Table III5

Données cristallographiques pour Dy₃Ni₂

Groupe d'espace	C2/m	(No 12)
a	13.321 (5)	Å
b	3.662 (3)	Å
c	9.512 (4)	Å
β	105.72 (1)	°
Z	4	
D _x	9.14	g cm ⁻³
μ (Mokα)	594	cm ⁻¹

Table III6

Paramètres atomiques pour Dy₃Ni₂

Tous les atomes sont en position (4i) du groupe d'espace C2/m. Le facteur Debye-Waller est exprimé selon:

$$T = \exp [-2\pi^2 \cdot 10^{-2} U(2\sin\theta/\lambda)^2]$$

Les écarts standards sont entre parenthèses.

Atome	x	y	z	U(Å) ²
Dy(1)	0.1322 (2)	0	0.9972 (2)	1.06 (6)
Dy(2)	0.4038 (2)	0	0.3284 (2)	1.20 (6)
Dy(3)	0.1442 (2)	0	0.3696 (2)	1.05 (6)
Ni(1)	0.5352 (6)	0	0.1435 (7)	1.5 (1)
Ni(2)	0.7439 (5)	0	0.2266 (7)	1.4 (1)

Table III 7

Distances interatomiques (Å) dans Dy₃Ni₂

Les écarts standards, portant sur le dernier chiffre, sont entre parenthèses. Les atomes Dy formant les prismes autour des atomes Ni sont indiqués par un astérisque.

Dy(1)		Dy(2)
2 Ni(1) 2.82 (1)		2 Ni(2) 2.78 (1)
2 Ni(1) 2.92 (1)		Ni(1) 2.80 (1)
2 Ni(2) 2.93 (1)		2 Dy(1) 3.518(5)
Ni(2) 3.03 (1)		Dy(2) 3.56 (2)
Dy(3) 3.502(4)		Dy(3) 3.585(5)
2 Dy(2) 3.518(5)		2 Dy(3) 3.607(6)
Dy(1) 3.537(3)		2 Dy(3) 3.616(5)
Dy(1) 3.621(3)		2 Dy(2) 3.662(3)
2 Dy(1) 3.662(3)		
Dy(3)		
2 Ni(2) 2.82 (1)		
2 Ni(1) 2.90 (1)		
Dy(1) 3.502(4)		
Dy(1) 3.585(5)		
2 Dy(2) 3.607(6)		
2 Dy(2) 3.616(5)		
2 Dy(3) 3.662(3)		
2 Dy(3) 3.70 (2)		
Ni(1)		Ni(2)
Ni(1) 2.64 (1)		Ni(1) 2.68 (1)
Ni(2) 2.68 (1)		* 2 Dy(2) 2.78 (1)
Dy(2) 2.80 (1)		* 2 Dy(3) 2.82 (1)
* 2 Dy(1) 2.82 (1)		* 2 Dy(1) 2.93 (1)
* 2 Dy(3) 2.90 (1)		Dy(1) 3.03 (1)
* 2 Dy(1) 2.92 (1)		

Table III8

Diagramme de poudre pour Dy₃Ni₂ avec la radiation CrK α

($\lambda = 2.29092 \text{ \AA}$)

$$I = m F^2 \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta}$$

est normalisé sur la plus forte intensité avec I = 100.

H	K	L	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	INTENSITÉ
0	0	1	15.65	34.8
2	0	0	31.91	0.7
2	0	-1	35.47	16.1
2	0	1	59.65	1.1
0	0	2	62.59	1.7
2	0	-2	70.32	2.2
1	1	0	105.82	2.5
1	1	-1	115.42	276.3
2	0	2	118.69	1.9
4	0	-1	119.11	21.1
1	1	1	127.51	13.6
4	0	0	127.65	504.6
2	0	-3	136.46	43.7
0	0	3	140.83	540.3
4	0	-2	141.87	3.3
1	1	-2	156.32	12.4
3	1	-1	167.15	128.2
4	0	1	167.49	72.1
3	1	0	169.65	410.7
1	1	2	180.50	1000.0
4	0	-3	195.92	540.1
3	1	-2	195.95	677.6
3	1	1	203.43	456.3
2	0	3	209.02	36.3
1	1	-3	228.51	230.9
2	0	-4	233.90	112.1
4	0	2	238.62	197.2
0	0	4	250.36	8.6
3	1	-3	256.05	101.8
1	1	3	264.79	0.4
6	0	-1	266.59	13.9
3	1	2	268.52	20.4
6	0	-2	277.25	102.1
4	0	-4	281.26	3.1
5	1	-1	282.71	399.8
6	0	0	287.22	2.9
5	1	0	297.30	4.1
5	1	-2	299.42	10.7
6	0	-3	319.20	17.7
2	0	4	330.65	0.5
1	1	-4	331.99	143.1
6	0	1	339.15	0.0
4	0	3	341.04	238.1
5	1	1	343.18	4.3
5	1	-3	347.42	0.0
3	1	-4	347.44	71.6

Table III10

Paramètres des mailles des composés R_3Ni_2

V: Volume de la maille

n: nombre d'atomes dans la maille

	Groupe d'espace	a	b	c	$\alpha\beta$	$(V/n)^{1/3}$
Tb_3Ni_2	C2/m	9.64	3.71	13.38	106.0	2.84
Dy_3Ni_2	C2/m	9.512	3.662	13.321	105.72	2.82
Ho_3Ni_2 (II)	C2/m	9.51	3.65	13.30	105.6	2.81
Ho_3Ni_2 (I)	$R\bar{3}$	8.52	-	15.75	-	2.80
Er_3Ni_2	$R\bar{3}$	8.472	-	15.680	-	2.79

III. Description des structures et discussion

A) La structure Er_3Ni_2 : A partir de l'examen des distances interatomiques, on peut déterminer les polyèdres de coordination sur chaque site atomique et considérer la structure comme un ensemble de ces polyèdres interpénétrants selon la méthode de Kasper (23). Nous avons donné une représentation géométrique de ces polyèdres sur la figure III 1, a, b et c.

L'atome Er(1) avec CN = 14 est au centre d'un prisme hexagonal régulier, les deux faces hexagonales étant centrées chacune par un atome Er(2).

L'atome Er(2) avec CN = 16 est au centre d'un antiprisme hexagonal avec une face hexagonale centrée par un atome Er et l'autre face centrée par un triangle avec un atome Er à chaque sommet. Ce polyèdre CN = 16 ne possédant que des faces triangulaires est identique au polyèdre CN = 16 de Frank et Kasper. Ces deux polyèdres s'empilent le long de l'axe \underline{c} selon une séquence que nous avons montrée sur la figure III 2, en laissant un vide à symétrie octaédrique centré à l'origine.

L'atome Er(3) a aussi une coordination CN = 16 mais le polyèdre possède une face carrée et n'est donc pas semblable à un polyèdre de Kasper. Il n'est pas possible de caractériser cette structure par un empilement compact de polyèdres réguliers autour des atomes d'erbium.

L'atome Ni est au centre d'un prisme trigonal régulier formé d'atomes Er(2) et Er(3). Cet atome Ni est près d'un centre de symétrie $\bar{1}$ et possède donc un atome Ni très proche relié par l'opération $\bar{1}$. Ce centre de symétrie est situé au centre d'une des faces carrées du prisme trigonal et par conséquent les deux prismes trigonaux entourant chaque atome Ni ont une face commune, formant un double prisme trigonal représenté sur la figure III 3. Cette figure géométrique est caractéristique de nombreux alliages entre les terres rares et les métaux. On peut donc considérer la structure de Er_3Ni_2 comme un arrangement compact de doubles prismes trigonaux d'erbium centrés par des atomes de nickel. Toutefois tous les atomes d'erbium ne participent pas à la formation des prismes. Dans chaque maille, les trois atomes Er(1), bien que inclus dans la sphère de coordination de l'atome Ni, ne sont pas situés à l'un des sommets du prisme mais au centre d'une des faces carrées. On retrouve ce type de structure avec Eu_3Pd_2 (24).

Figure III1a

Er(1), CN=14

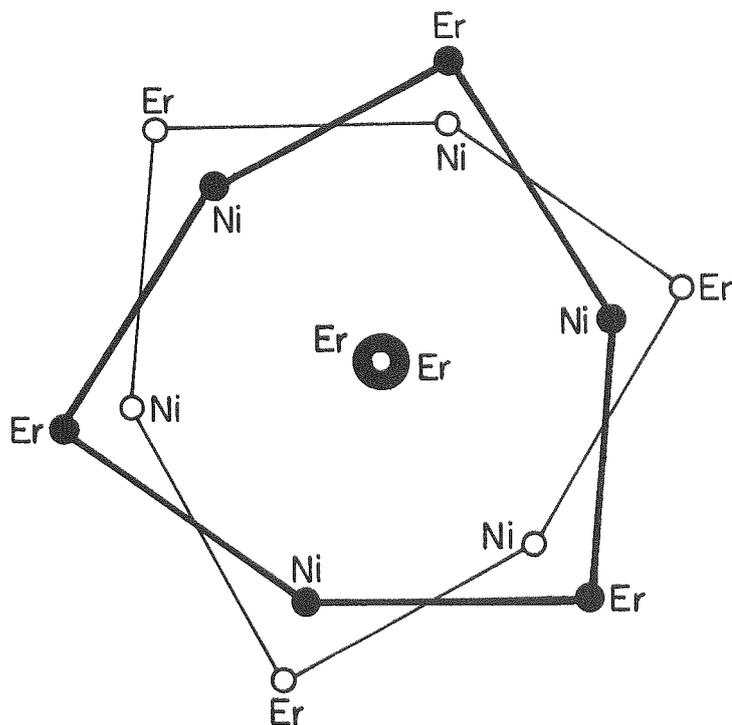


Figure III1b

Er(2), CN=16

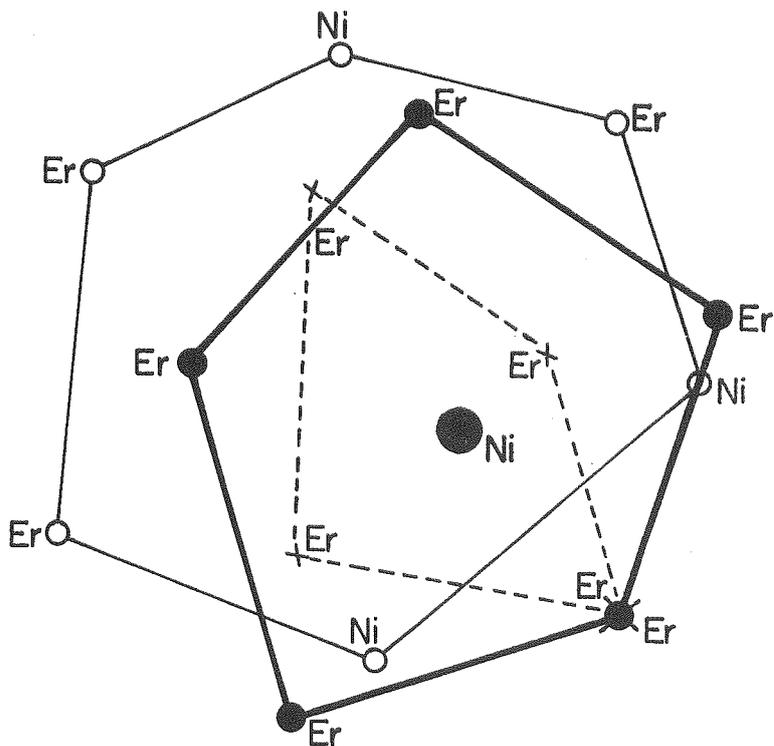
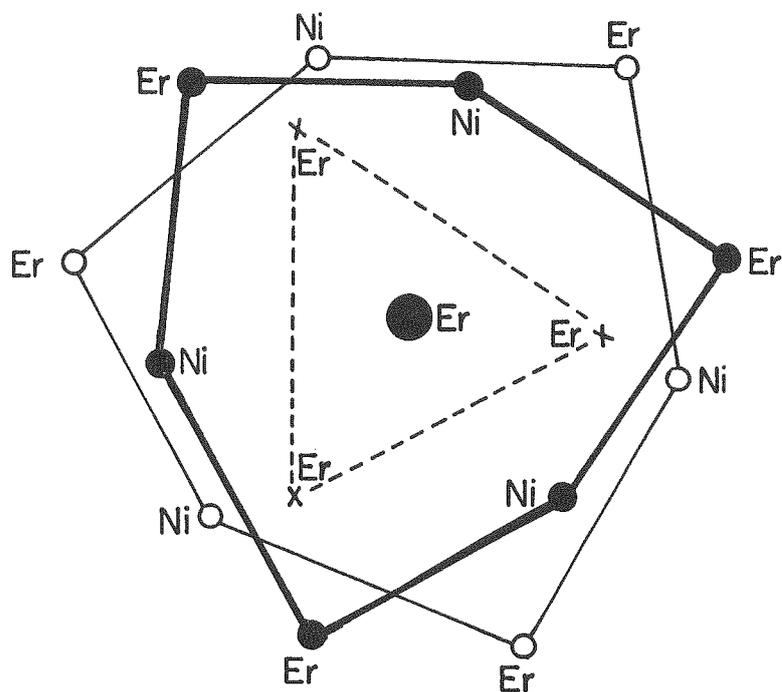


Figure III1c

Er(3), CN=16



Les figures II 1a, II 1b et II 1c représentent les polyèdres de coordination des atomes Er(1), Er(2) et Er(3) en projection selon l'axe c. Les lignes épaisses représentent les arêtes supérieures, les lignes minces représentent les arêtes intermédiaires et les arêtes en pointillé représentent les arêtes inférieures.

Figure III 2

Empilement des polyèdres selon l'axe c dans Er_3Ni_2 . Successivement, un octaèdre d'atomes Er centré à l'origine ($z = 0$), le polyèdre CN = 16 centré par Er(2) et le polyèdre CN = 14 centré par Er(1) en $z = \frac{1}{2}$. La partie supérieure est reliée à la partie inférieure par un centre de symétrie en $z = \frac{1}{2}$.

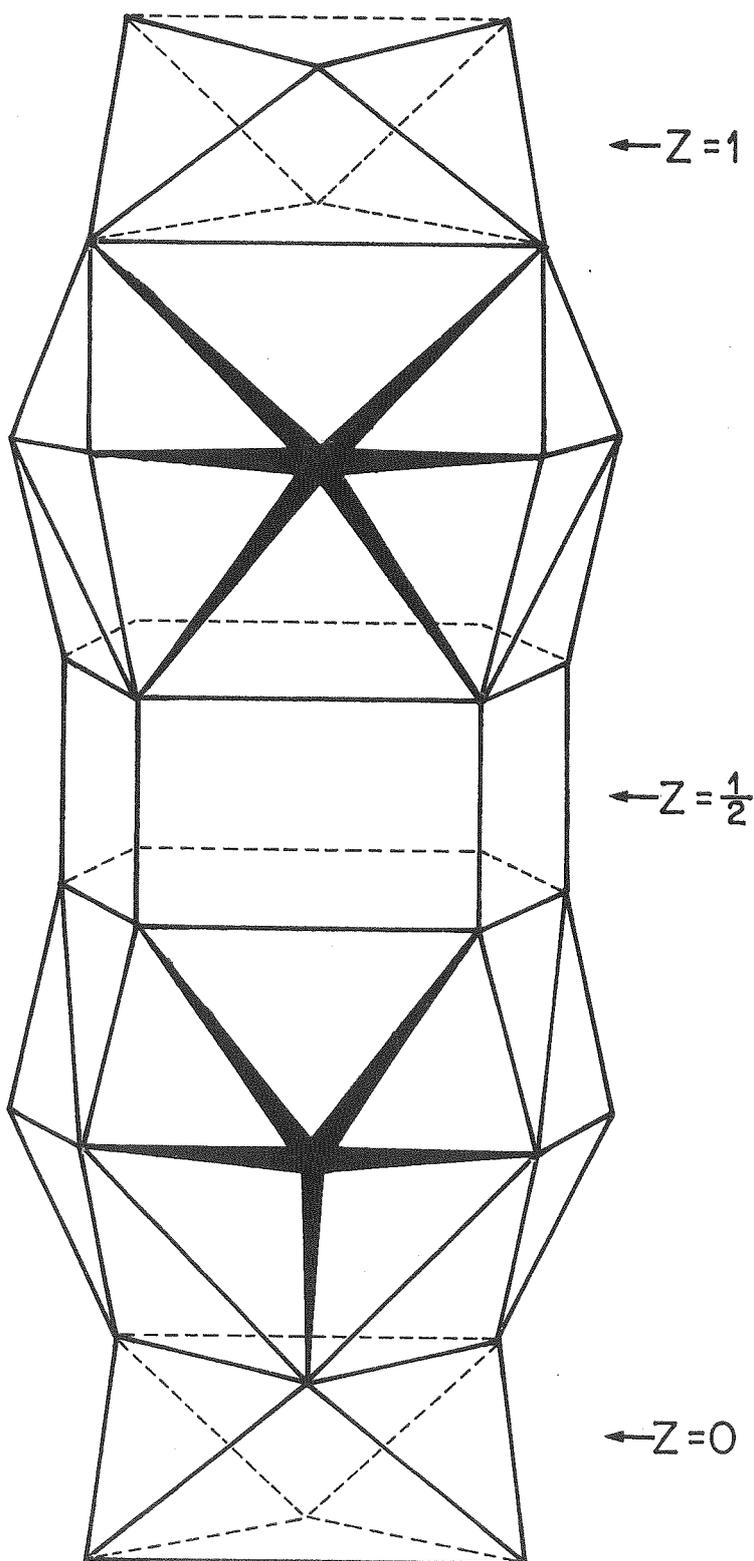
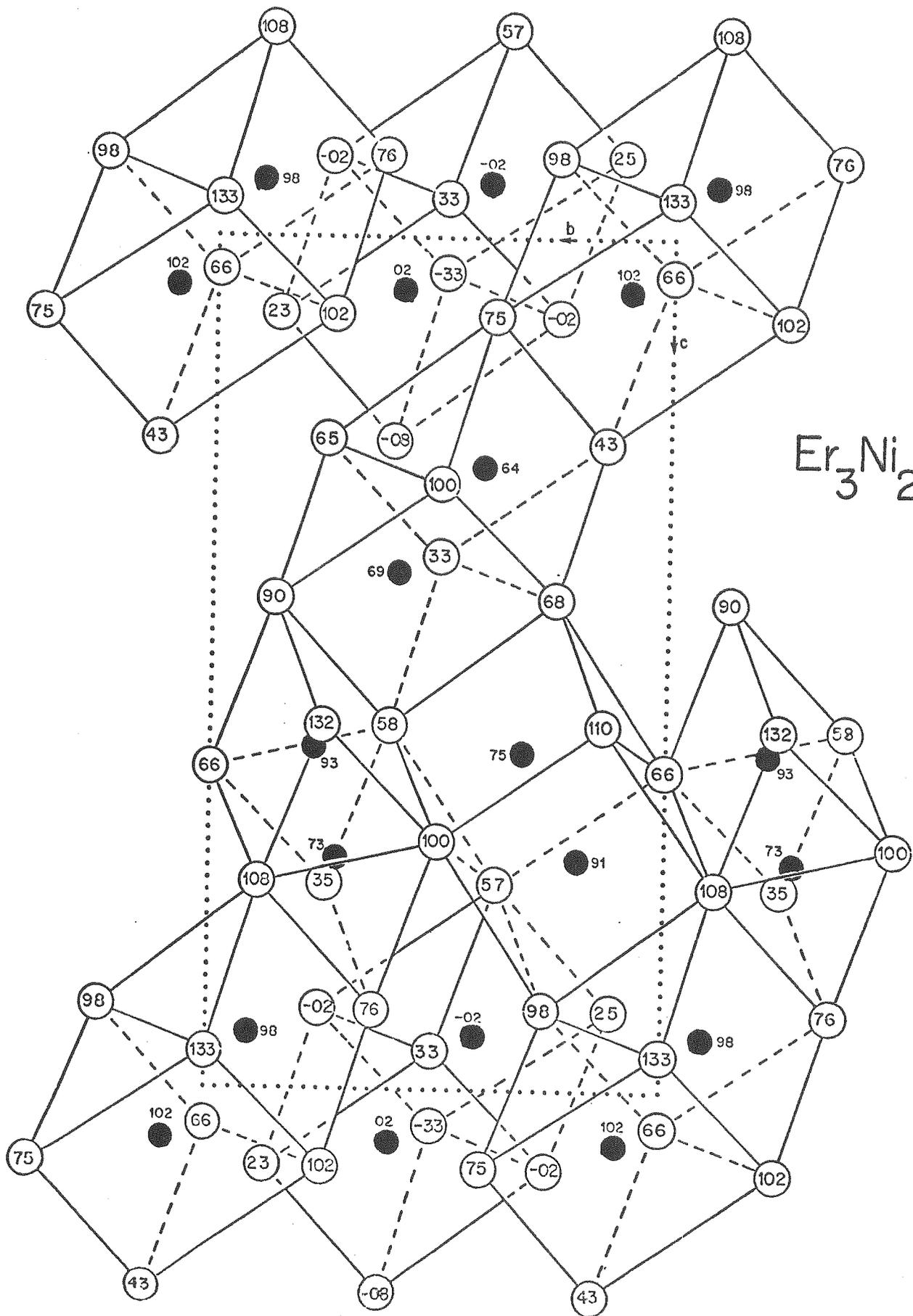


Figure III 3a



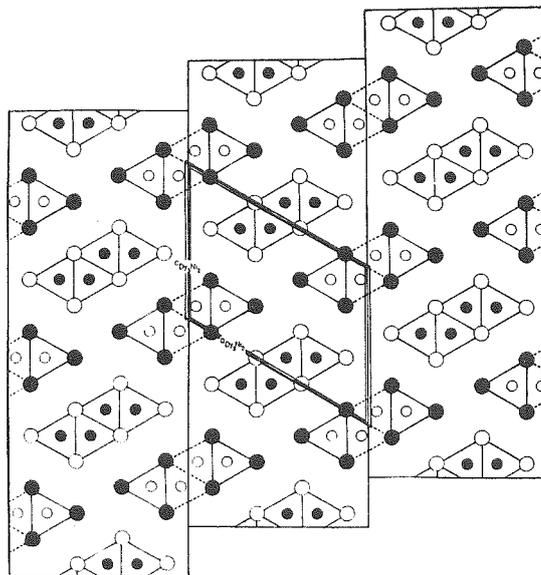
B) La structure Dy_3Ni_2 : Une projection de la structure de Dy_3Ni_2 selon l'axe b est montrée sur la figure III 4. Cette structure est caractérisée par des colonnes infinies des prismes trigonaux dont l'axe est parallèle à b . Chaque prisme centré par un atome de nickel possède un atome de terre rare à chaque sommet. Quatre de ces colonnes sont jointes pour former une bande de manière que les quatre atomes de nickel, situés à l'intérieur des quatre prismes adjacents, soient dans un même plan et forment une ligne en zig-zag. La structure entière peut être décrite par un simple empilement de ces bandes de prismes. (Voire Figure III 4)

Nous avons essayé de trouver un concept unitaire pour ces structures basées sur des bandes de prismes trigonaux. Par exemple, il a été montré que les structures des composés équiatomiques RNi de type CrB , FeB et $TbNi$ (haute et basse température) peuvent être considérées comme des variations d'empilement d'une même unité structurale formée de prismes trigonaux (Lemaire et Paccard (27), Hohnke et Parthé (28)). Une nouvelle série de formule générale $R_{(n+2)}T_{(n)}$ est définie: elle décrit les structures formées de colonnes isolées de prismes ($n = 1$), de paires de colonnes ($n = 2$) et ainsi de suite, toutes les structures formées par la jonction de colonnes de prismes jusqu'à $n = \infty$ pour les structures apparentées au type CrB .

La structure Dy_3Ni_2 correspond à $n = 4$. Sur la figure III 5, nous donnons des exemples pour $n = 1, 2, 4$ et ∞ . La structure

Figure III 4

Projection de la structure Dy_3Ni_2 selon l'axe b. Les atomes en cercles noirs sont en $y = 0$, les atomes en cercles blancs sont $y = \frac{1}{2}$. Les grands cercles représentent Dy et les petits cercles Ni.



de Pu_3Co (29) ($n = 1$) avec le type Re_3B contient des colonnes isolées de prismes. Pour cette même composition, les composés R_3Ni ont la structure de type Fe_3C qui est une variation d'empilement de Re_3B . La valeur $n = 2$ correspond à la structure OsGe_2 (30) ou NbAs_2 (31).

Sur la figure III 5, on peut aussi voir que la structure de type Dy_3Ni_2 est formée de segments non distordus de la structure CrB . Il est donc possible de calculer les dimensions de la maille d'une structure virtuelle DyNi , avec le type CrB , à l'aide des relations suivantes:

$$\left\{ \begin{array}{l} a(\text{CrB}) \\ b(\text{CrB}) \\ c(\text{CrB}) \end{array} \right. = \begin{array}{l} b(\text{Dy}_3\text{Ni}_2) \\ \left[\frac{a^2}{4} (\text{Dy}_3\text{Ni}_2) - c^2 (\text{CrB})^{\frac{1}{2}} \right] \\ \text{Longueur de l'arête d'une face triangulaire du prisme.} \end{array}$$

Comme il y a deux sites cristallographiques du nickel, il y a deux prismes trigonaux, mais leurs dimensions sont très voisines, et on peut prendre des valeurs moyennes pour effectuer le calcul de $c(\text{CrB})$.

Cependant, le composé DyNi ne cristallise pas avec le type CrB , mais avec FeB (20). Il faut donc utiliser des relations qui permettent de calculer les paramètres d'une structure CrB à partir de FeB .

$$\begin{cases} a(\text{CrB}) & = & \left\{ c(\text{FeB}) \left[2c(\text{FeB}) - (4c^2(\text{FeB}) - a^2(\text{FeB}))^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \\ b(\text{CrB}) & = & \left\{ c(\text{FeB}) \left[2c(\text{FeB}) + (4c^2(\text{FeB}) - a^2(\text{FeB}))^{\frac{1}{2}} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \\ c(\text{CrB}) & = & b(\text{FeB}) \end{cases}$$

Les résultats numériques obtenus permettent de comparer les paramètres d'une structure virtuelle DyNi de type CrB soit à partir des paramètres expérimentaux de DyNi avec le type FeB, soit à partir des paramètres expérimentaux de Dy₃Ni₂. L'accord obtenu entre ces résultats reportés sur la table III9 confirme la relation existant entre toutes ces structures.

Table III9

Paramètres de maille pour une structure virtuelle DyNi avec le type CrB

	Paramètres calculés avec les paramètres de Dy ₃ Ni ₂ (monoclinique)	Paramètres calculés avec les paramètres de DyNi (type FeB)
a	3.662 Å	3.750 Å
b	10.10 Å	10.236 Å
c	4.21 Å	4.163 Å

C) Conclusion : Des études cristallographiques ont été faites sur les structures de composés inter-métalliques dont l'élément de base est un prisme trigonal par Parthé (32), Schob et Parthé (33), Hohnke et Parthé (28). Ces prismes sont caractérisés par un paramètre qui est égal au rapport de l'arête d'une face rectangulaire à l'arête d'une face triangulaire. Ce paramètre est égal à 1.1. et correspond à des prismes allongés dans les siliciures et germaniures de terres rares; il est égal à 0.85 et correspond à des prismes plus courts dans les composés de cuivre, platine et de terres rares. Pour les composés terres rares nickel, on trouve des prismes trigonaux dans les structures équiatomiques RNi de type FeB ou CrB , ce paramètre des prismes est égal à 0.9. Pour Dy_3Ni_2 le paramètre est égal à 0.87 et pour Er_3Ni_2 , il est égal à 0.89, ce qui est en bon accord avec les valeurs précédentes mesurées dans d'autres structures, et qui montre l'existence d'une certaine unité entre tous ces modèles atomiques.

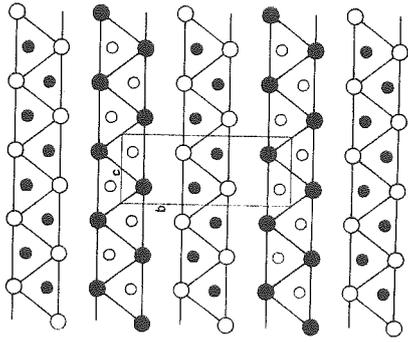
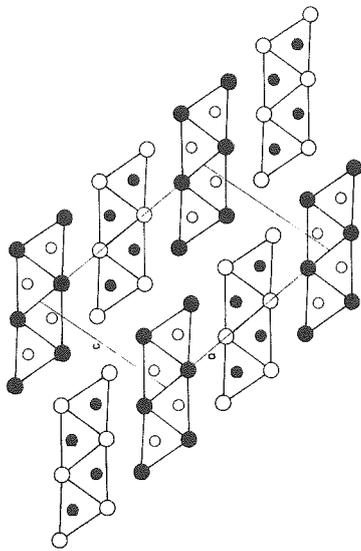
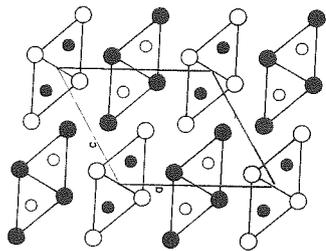
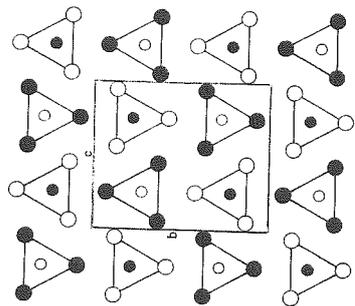


Figure III 5

Chapitre IV

ALLIAGES BINAIRES ENTRE LES TERRES RARES (R) ET LE COBALT DE
FORMULE $R_x\text{Co}$ AVEC $x > 1$

I. Historique

En 1971, les diagrammes d'état ont été publiés par Buschow (47) pour les systèmes La-Co, Ce-Co, Sm-Co, Gd-Co, Dy-Co, Ho-Co, Er-Co et Y-Co. Nous les avons reproduits et complétés sur les figures suivantes. En 1974, Ray (48) a aussi publié les diagrammes d'état des systèmes La-Co, Ce-Co, Pr-Co, Nd-Co, Sm-Co et Y-Co. Pour les composés riches en terres rares, ces diagrammes montrent l'existence de phases dont la structure est inconnue et la stoechiométrie incertaine. Ce sont Pr_7Co_3 , Nd_7Co_3 , Sm_9Co_4 , Gd_xCo , Dy_xCo , Ho_xCo , Er_xCo et Y_xCo avec $x = 1.6$.

Nous avons déterminé les structures atomiques de tous ces composés et leurs formules chimiques correctes. Tous les autres composés cristallisent dans des types de structures connues.

Une étude systématique des composés les plus riches en terre rare, de formule R_3Co a été faite par Gignoux (49). Ces alliages cristallisent avec une structure de type Fe_3C .

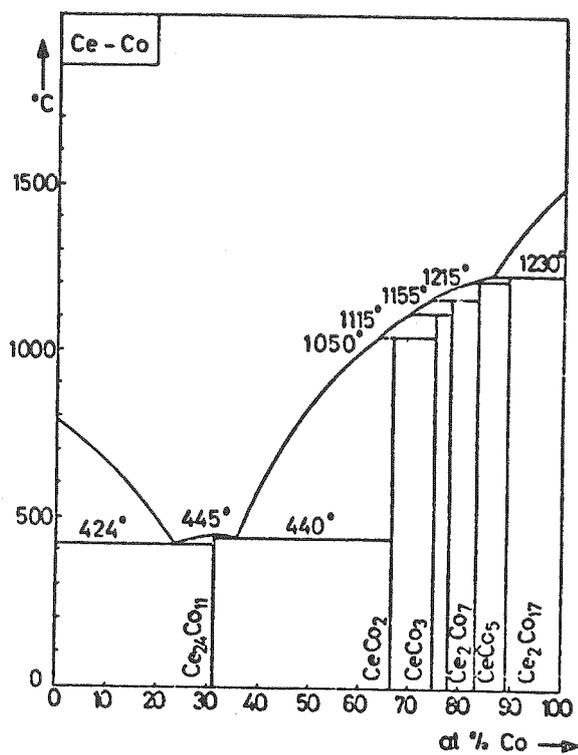


Diagramme d'état Ce-Co
d'après Buschow (47).

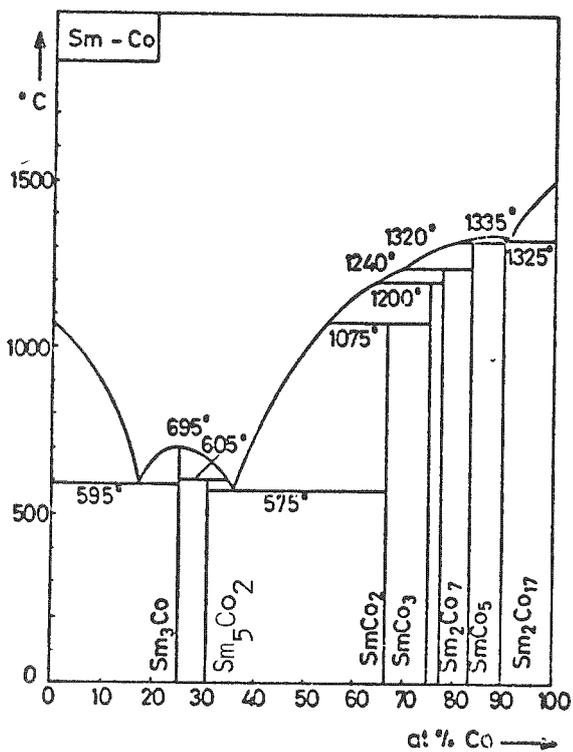


Diagramme d'état Sm-Co
d'après Buschow (47)
modifié d'après nos
résultats.

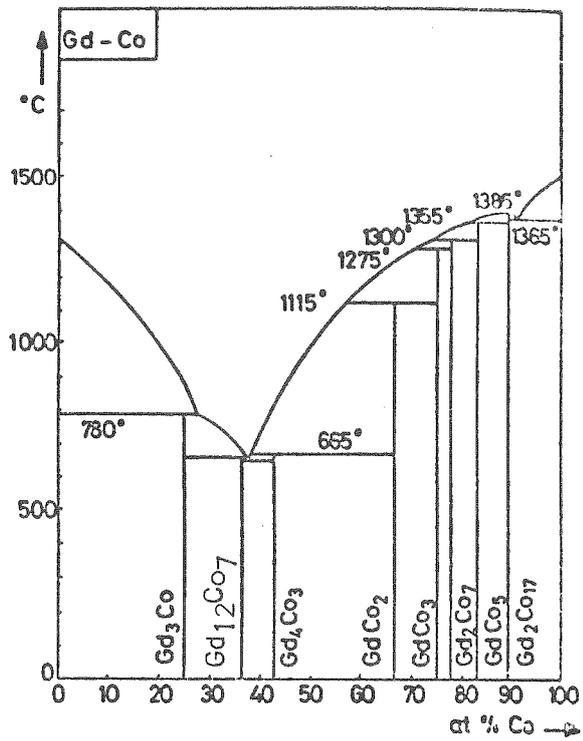


Diagramme d'état Gd-Co
d'après Buschow (47)
complété d'après nos
résultats.

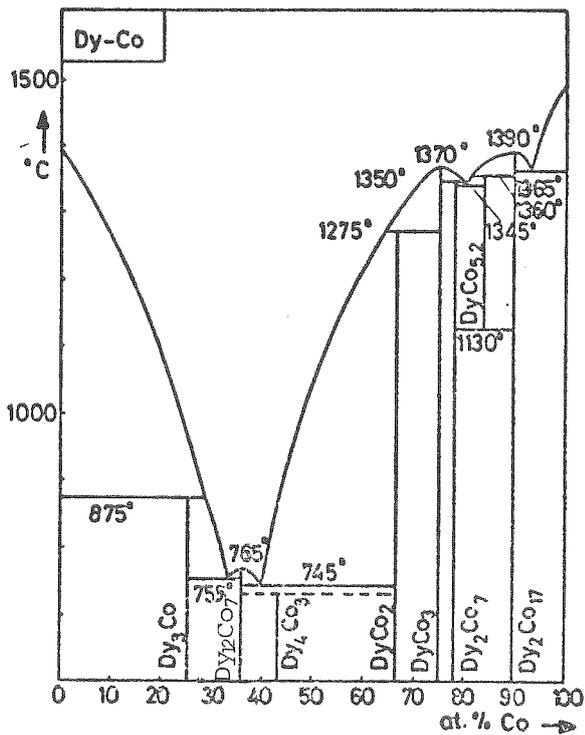


Diagramme d'état Dy-Co
d'après Buschow (47)
complété d'après nos
résultats.

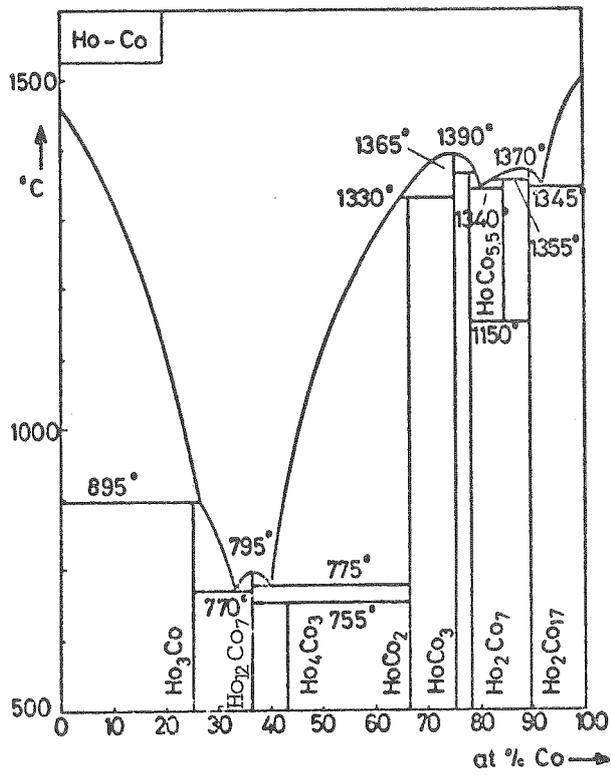


Diagramme d'état Ho-Co
d'après Buschow (47)
complété d'après nos
résultats.

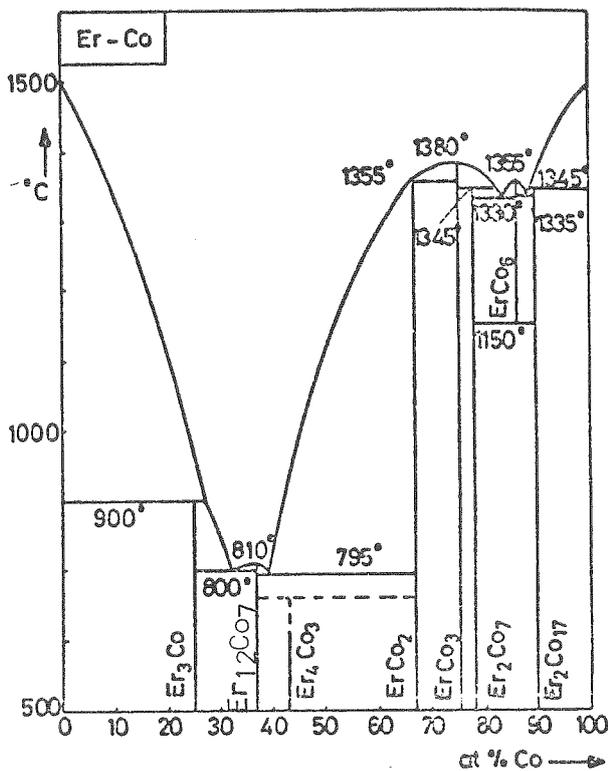


Diagramme d'état Er-Co
d'après Buschow (47)
complété d'après nos
résultats.

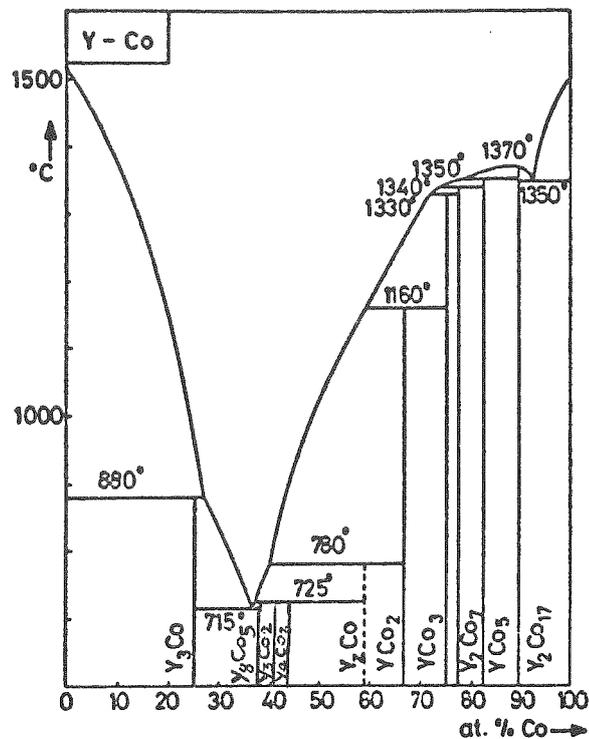


Diagramme d'état Y-Co d'après Buschow (47) modifié d'après nos résultats.

On remarque la présence de deux composés Y_3Co_2 et Y_8Co_5 qui n'existent pas avec les terres rares de volume semblable comme Dy ou Ho. Pour une composition identique, on obtient un autre type de structure avec la formule moléculaire $Ho_{12}Co_7$.

Il est remarquable que dans tous les systèmes R-Co aucun composé équiatomique de formule RCo n'est rapporté, alors qu'ils existent dans les systèmes R-Ni, R-Pd et R-Rh. Des relations entre les structures nouvelles que nous avons déterminées et d'autres structures, déjà connues dans d'autres systèmes, ont été établies.

II. Préparation des échantillons

Sauf pour Y_xCo où des échantillons ont été préparés au four à lévitation, tous les autres composés ont été obtenus par fusion au four à arc. Pour chaque phase, nous avons préparé plusieurs échantillons de stoechiométries voisines de celles proposées par les diagrammes d'état de Buschow et de Ray. Des diagrammes sur poudre aux rayons X ($\lambda CuK\alpha = 1.5418\text{\AA}$) avec une chambre Guinier-Wolff ont été effectués pour chaque échantillon. L'examen précis des films ainsi obtenus permet de reconnaître les réflexions appartenant à chaque phase et nous avons pu en déduire que:

- les composés Pr_7Co_3 , Nd_7Co_3 et Sm_9Co_4 ont une structure identique, leurs formules chimiques doivent donc être les mêmes.
- les composés Gd_xCo , Dy_xCo , Ho_xCo , Er_xCo ont la même structure.

Pour Y_xCo , la structure des phases obtenues dépend du mode de préparation:

- Deux composés de structure différente ont été obtenus par fusion au four à arc: $Y_{1.6}Co$ de structure inconnue et Y_4Co_3 dont la structure a été établie par Lemaire, Schweitzer et Yakinthos (50).

- Deux composés ont aussi été obtenus par fusion au four à lévitation $Y_{1.5}Co$ de structure inconnue et Y_4Co_3 .

De plus, si l'on refond au four à arc un échantillon de $Y_{1.5}Co$ obtenu d'abord au four à lévitation, on obtient le composé de type $Y_{1.6}Co$. Aucun de ces deux composés n'est isotype à Gd_xCo .

Des monocristaux ont été isolés par fragmentation mécanique sur les échantillons correspondant aux phases Sm_9Co_4 , Ho_xCo , et $Y_{1.5}Co$ et $Y_{1.6}Co$, leur structure a été déterminée et les formules chimiques correctes établies sont Sm_5Co_2 , $Ho_{12}Co_7$, Y_3Co_2 et Y_8Co_5 .

III. Détermination des Structures

Les clichés de Weissenberg correspondant à tous ces monocristaux permettent de déterminer les dimensions des mailles cristallographiques et leurs groupes d'espace inscrits dans les tableaux suivants. Les composés Sm_5Co_2 et Y_8Co_5 ont une très grande maille avec une symétrie monoclinique qui rend l'interprétation des sections de Patterson difficile

à cause du nombre important d'atomes sur des sites cristallo-graphiques différents. Mais ceci est un avantage pour la méthode "directe" car on est alors plus proche de l'hypothèse d'une répartition aléatoire des atomes dans la maille. Ces deux structures ont été "directement" résolues par la méthode d'addition symbolique à l'aide du programme L.S.A.M. (8).

Le composé Y_3Co_2 possède une symétrie orthorhombique et la maille possède une dimension ($c = 3.97\text{\AA}$) qui correspond à une distance interatomique Y-Y. La symétrie du groupe d'espace Pnm impose alors que tous les atomes soient situés dans les plans $z = 0$ et $z = \frac{1}{2}$. Comme dans le cas de Dy_3Ni_2 , nous avons appliqué la méthode de superposition (5) en utilisant les sections de Patterson P (X Y 0) et P(X Y $\frac{1}{2}$). Nous avons pu localiser ainsi tous les atomes Y. Des sections de Fourier, calculées en utilisant la phase donnée par les atomes Y, pour chaque amplitude mesurée, ont permis ensuite de placer les atomes Co.

La structure de $Ho_{12}Co_7$ a été résolue par J. Schweitzer avec la méthode de Patterson. Les atomes d'holmium sont beaucoup plus lourds que les atomes de cobalt et les pics de Patterson correspondant aux distances interatomiques Ho-Ho sont donc prédominants. L'examen des sections et lignes de Harker P (X, $\frac{1}{2}$, Z) et P(0, Y, $\frac{1}{2}$) a permis de déterminer les positions des atomes Ho. Des sections de Fourier, calculées avec les phases obtenues à partir des positions des atomes Ho, ont révélé les positions des atomes Co.

IV. Description des Structures et Discussion

A) Les structures de Pr_5Co_2 , Nd_5Co_2 et Sm_5Co_2 : Notre analyse cristallographique a montré que les stoechiométries, rapportées sur les diagrammes d'état, pour ces trois composés étaient fausses, et que la formule correcte est R_5Co_2 .

Le calcul des distances interatomiques montre que chaque atome de cobalt possède six premiers voisins, $\text{CN} = 6$. Le dessin de la structure révèle que ce polyèdre de coordination est un prisme trigonal et que chaque atome de cobalt est situé au centre de ce prisme. Tous les atomes de terre rare participent à la formation des prismes trigonaux qui sont disposés en chaînes, chaque prisme étant relié au précédent et au suivant par une arête de chaque face triangulaire. Les chaînes ainsi formées sont en zig-zag et sont identiques à celles que l'on trouve dans les structures FeB , Fe_3C et Mn_5C_2 . La seule différence entre ces trois types de structure est l'empilement de ces chaînes de prismes en zig-zag. Les composés R_5Co_2 étudiés ont une structure isotype de Mn_5C_2 où les chaînes adjacentes ont en commun une arête de la face rectangulaire comme le montre la figure suivante.

Les structures R_3Co et R_5Co_2 où R est une terre rare appartiennent à la même série de formule générale $\text{R}_{2n+1}\text{T}_n$.

Pour $n = 1$ on obtient des chaînes isolées dans R_3Co

Pour $n = 2$ on obtient des doubles chaînes dans R_5Co_2

Pour $n = 3$ on obtiendrait des triples chaînes dans R_7Co_3 .

Pour $n = \infty$ on obtient une infinité de chaînes jointes dans FeB

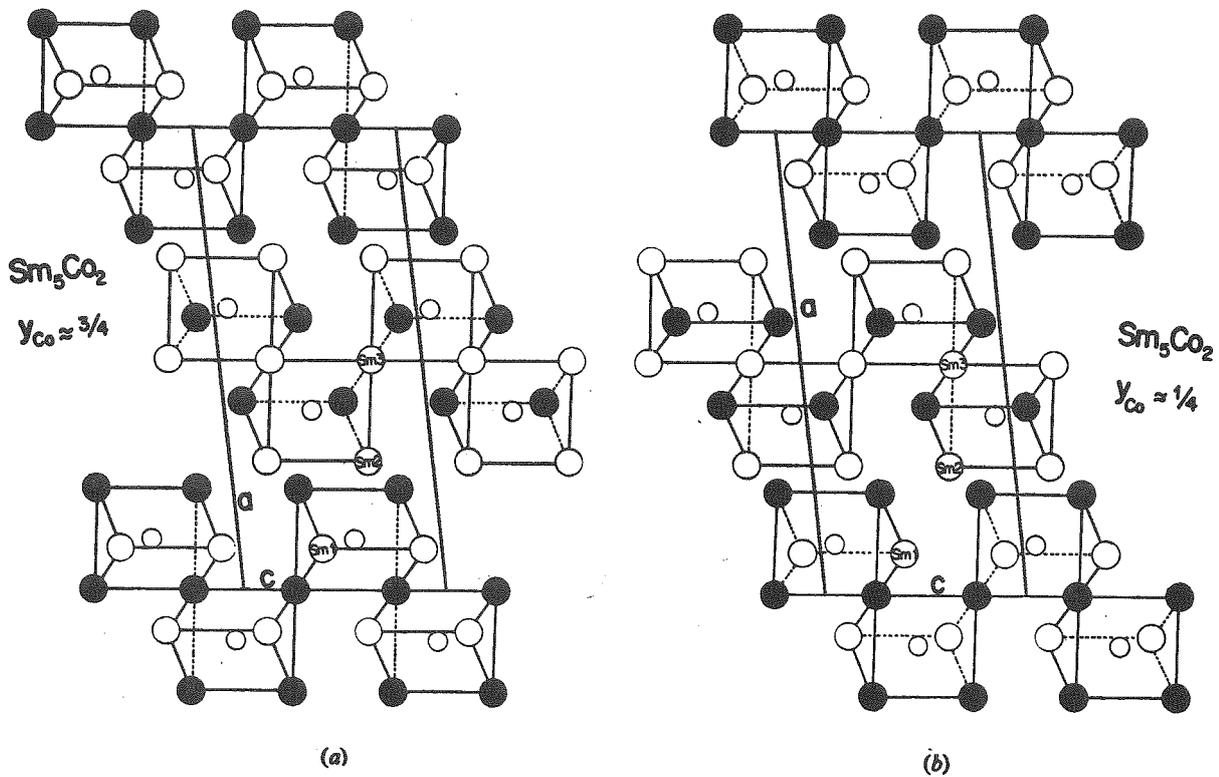


Figure IV 1

Projection de la structure Sm_5Co_2 selon l'axe b

- a - Arrangement des prismes centrés par les atomes Co pour lesquels $y_{\text{Co}} \approx 3/4$. Les atomes Sm en blanc sont en $y \approx 1/2$ et les atomes Sm en noir sont en $y \approx 1.0$.
- b - Arrangement des prismes centrés par les atomes Co pour lesquels $y_{\text{Co}} \approx 1/4$. Les atomes Sm en blanc sont en $y \approx 1/2$ et les atomes Sm en noir sont en $y \approx 0.0$.

En fait, il existe des composés de formule R_7Ni_3 , R_7Rh_3 et R_7Pd_3 dont la structure est formée uniquement de prismes trigonaux centrés par les atomes Ni, Rh et Pd, mais l'empilement des prismes ne correspond pas à des triples chaînes en zig-zag. Une description de cette structure du type Th_7Fe_3 est donnée dans le chapitre V sur les composés entre les terres rares et le palladium.

B) La structure du type Y_8Co_5 (51): L'analyse de cette structure est difficile à cause du grand nombre d'atomes appartenant à des nombreux sites cristallographiques. Toutefois, l'examen de la répartition des distances interatomiques autour des atomes de cobalt montre que chaque atome de cobalt possède six voisins d'yttrium à une distance toujours inférieure à 3 \AA et que tous les atomes d'yttrium participent à la formation des polyèdres de coordination.

Les dessins de cette structure, en projection selon l'axe monoclinique \vec{b} révèlent l'arrangement de ces polyèdres de coordination des atomes Co, ce sont tous des prismes trigonaux réguliers. On distingue deux unités structurales à partir desquelles est décrite la structure entière: un double prisme trigonal et un groupe de quatre prismes adjacents ayant une arête d'une face rectangulaire en commun. On trouve aussi des groupes de quatre prismes dans les composés Y_3Co_2 et Y_4Co_3 mais la figure formée dans Y_8Co_5 est originale et nous l'avons reproduite pour comparaison sur la figure IV 2. Chacun de ces groupes est connecté le long de l'axe \vec{b} à deux autres groupes supérieurs par deux

Table IV 1

Paramètres des mailles de réseau monoclinique pour Sm_5Co_2
et orthorhombique pour Sm_3Co

	Sm_5Co_2	Sm_3Co
Groupe d'espace	C2/c (No.15)	Pnma (No.62)
a (Å)	16.282 (8)	7.055
b (Å)	6.392 (5)	9.605
c (Å)	7.061 (5)	6.342
β	96.6 (1) ^o	
Z	4	2

Table IV 2

Paramètres des positions atomiques pour Sm_5Co_2

Le facteur de Debye-Waller est défini selon:

$\exp[-8\pi^2 U (\sin\theta/\lambda)^2]$. Groupe d'espace C2/c

	Equipoint	x	y	z	$U(\text{Å}^2) \cdot 10^2$
Sm(1)	8f	0.0940(1)	0.1116(3)	0.4156(2)	1.61(4)
Sm(2)	8f	0.2162(1)	0.5701(3)	0.3156(2)	1.56(4)
Sm(3)	4e	0.00	0.5750(4)	0.25	1.58(8)
Co	8f	0.1107(3)	0.2901(7)	0.0738(6)	1.9 (1)

Table IV 3

Intensités d'un diagramme de poudre de Sm_5Co_2

Radiation $\text{CrK}\alpha$ ($\lambda = 2.29092 \text{ \AA}$)

Les intensités sont calculées en utilisant les positions atomiques obtenues à partir des résultats de l'analyse sur monocristal.

$I = mF^2 (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2\theta \cdot \cos\theta)$ est normalisée sur la plus forte réflexion avec l'intensité 1000.

H	K	L	$10^3 \cdot \sin^2\theta$	INTENSITE
2	0	0	20.06	3.7
1	1	0	37.13	12.3
1	1	-1	61.14	0.1
1	1	1	66.46	33.4
3	1	0	77.26	0.0
4	0	0	80.25	1.1
3	1	-1	95.94	26.5
0	0	2	106.68	46.9
3	1	1	111.91	121.4
2	0	-2	116.09	40.6
0	2	0	128.45	101.3
2	0	2	137.39	218.7
1	1	-2	138.48	380.3
2	2	0	148.52	25.1
1	1	2	149.13	113.7
0	2	1	155.12	662.7
5	1	0	157.51	1000.0
4	0	-2	165.63	282.3
3	1	-2	167.96	381.1
2	2	-1	169.86	262.1
5	1	-1	170.86	209.6
2	2	1	180.51	305.0
6	0	0	180.57	97.4
5	1	1	197.49	284.9
3	1	2	199.91	329.2
4	0	2	208.23	229.8
4	2	0	208.71	158.6
4	2	-1	224.72	173.2
0	2	2	235.13	112.7
5	1	-2	237.56	121.9
2	2	-2	244.55	38.0
4	2	1	246.03	4.2
6	0	-2	255.29	154.7
2	2	2	265.85	61.9
1	1	-3	269.17	254.5
7	1	0	277.89	0.1
1	1	3	285.15	63.0
7	1	-1	285.92	1.1

Distances interatomiques dans Sm_5Co_2 jusqu'à 4 Å

Tous les écarts standards sont inférieurs à 0.01 Å. Les atomes Sm qui forment le prisme trigonal autour de Co sont indiqués par un astérisque.

Sm(1) - Co	2.71 Å	Sm(2) - Co	2.79 Å
Co	2.80	Co	2.90
Sm(3)	3.47	Co	3.16
Co	3.53	Sm(3)	3.50
Sm(3)	3.57	2Sm(2)	3.54
Sm(2)	3.63	Sm(2)	3.55
Sm(1)	3.63	Sm(1)	3.63
Sm(2)	3.65	2Sm(2)	3.64
Sm(2)	3.67	Sm(1)	3.66
Sm(1)	3.70	Sm(1)	3.67
2Sm(1)	3.87	Sm(1)	3.84
Sm(2)	3.84		
Sm(3)	3.88		
Co	3.98		

Sm(3) - 2Co	2.88 Å	Co - *Sm(1)	2.71 Å
2Co	2.94	*Sm(2)	2.79
2Sm(1)	3.47	*Sm(1)	2.80
2Sm(2)	3.50	*Sm(3)	2.88
2Sm(1)	3.57	*Sm(2)	2.90
2Sm(3)	3.66	*Sm(3)	2.94
2Sm(1)	3.88	Sm(2)	3.16
		Sm(1)	3.53
		Sm(1)	3.98

Table IV 5

Paramètres de maille pour les composés R_5Co_2
groupe d'espace C2/c

V = Volume de la maille

n = nombre d'atomes dans la maille

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	$(V/n)^{1/3}$
Sm ₅ Co ₂	16.282	6.392	7.061	96.61	2.96
Nd ₅ Co ₂	16.37	6.43	7.08	96.7	2.98
Pr ₅ Co ₂	16.54	6.48	7.10	96.8	3.00

arêtes de faces triangulaires, et à deux groupes inférieurs de la même manière, par deux autres arêtes de faces triangulaires opposées. Chacun des quatre prismes est centré par les atomes Co(2), Co(3), Co(4) et Co(5), l'axe principal de ces prismes étant presque parallèle à l'axe monoclinique \vec{b} .

Les doubles prismes trigonaux isolés sont identiques à ceux qui existent autour du nickel dans la structure de type Er_3Ni_2 décrite dans le chapitre précédent. Un centre de symétrie fait correspondre les deux prismes autour des deux atomes Co(1). Ces deux prismes ont une face rectangulaire commune et l'axe principal du double prisme ainsi formé est parallèle à l'axe monoclinique \vec{a} .

On peut donc décrire cette structure comme un empilement compact de deux unités structurales formées de prismes trigonaux. Ces prismes forment des chaînes le long de l'axe \vec{b} , que l'on peut voir sur les figures suivantes.

La figure IV 3 montre les prismes autour des atomes Co(3) et Co(4) pour $z \approx \frac{1}{4}$. Ces prismes sont joints par une face rectangulaire et forment des chaînes en zig-zag de doubles prismes trigonaux. On trouve ce même type de chaînes de prismes dans les structures FeB où les doubles prismes se prolongent pour former des bandes infinies.

La figure IV 4 montre l'arrangement des doubles prismes Co(2) - Co(5) pour $z \approx \frac{3}{8}$ et Co(1) - Co(1) pour $z = \frac{1}{2}$. Si l'on consi-

dère seulement les doubles prismes Co(2) - Co(5), l'arrangement est semblable au type FeB mais une couche sur deux en est absente. Les doubles prismes Co(1) - Co(1) remplissent cet espace, mais l'axe des prismes est tourné de 90° par rapport à l'orientation du type FeB. En conséquence, ces doubles prismes sont déplacés perpendiculairement au plan de la figure.

Ce découpage de la structure en tranches successives parallèles au plan (\vec{a}, \vec{b}) permet de reconnaître des arrangements plus simples et déjà connus dans d'autres structures. On peut donc classer le type Y_8Co_5 dans la même série des structures basées sur des arrangements de prismes trigonaux centrés.

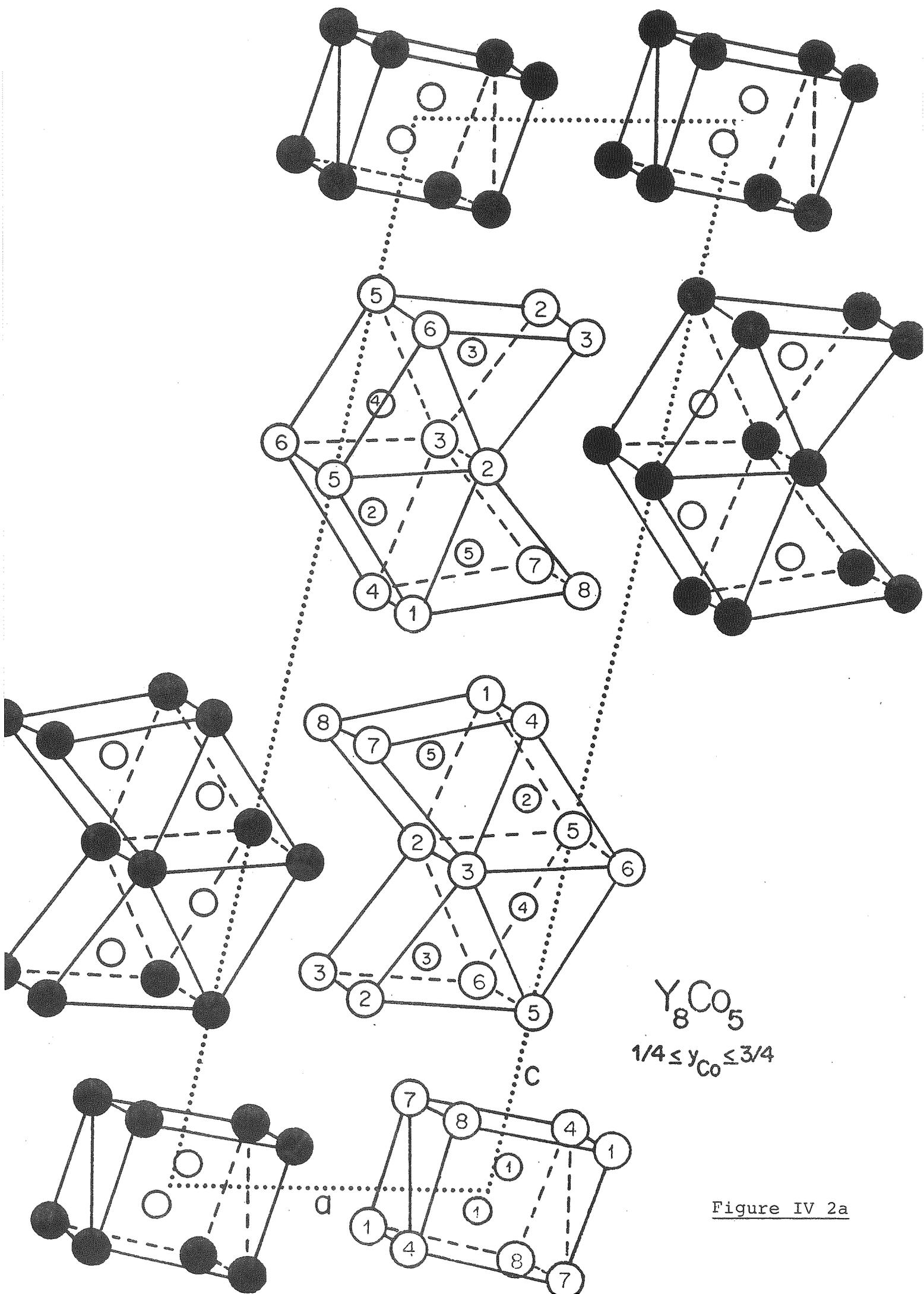


Figure IV 2a

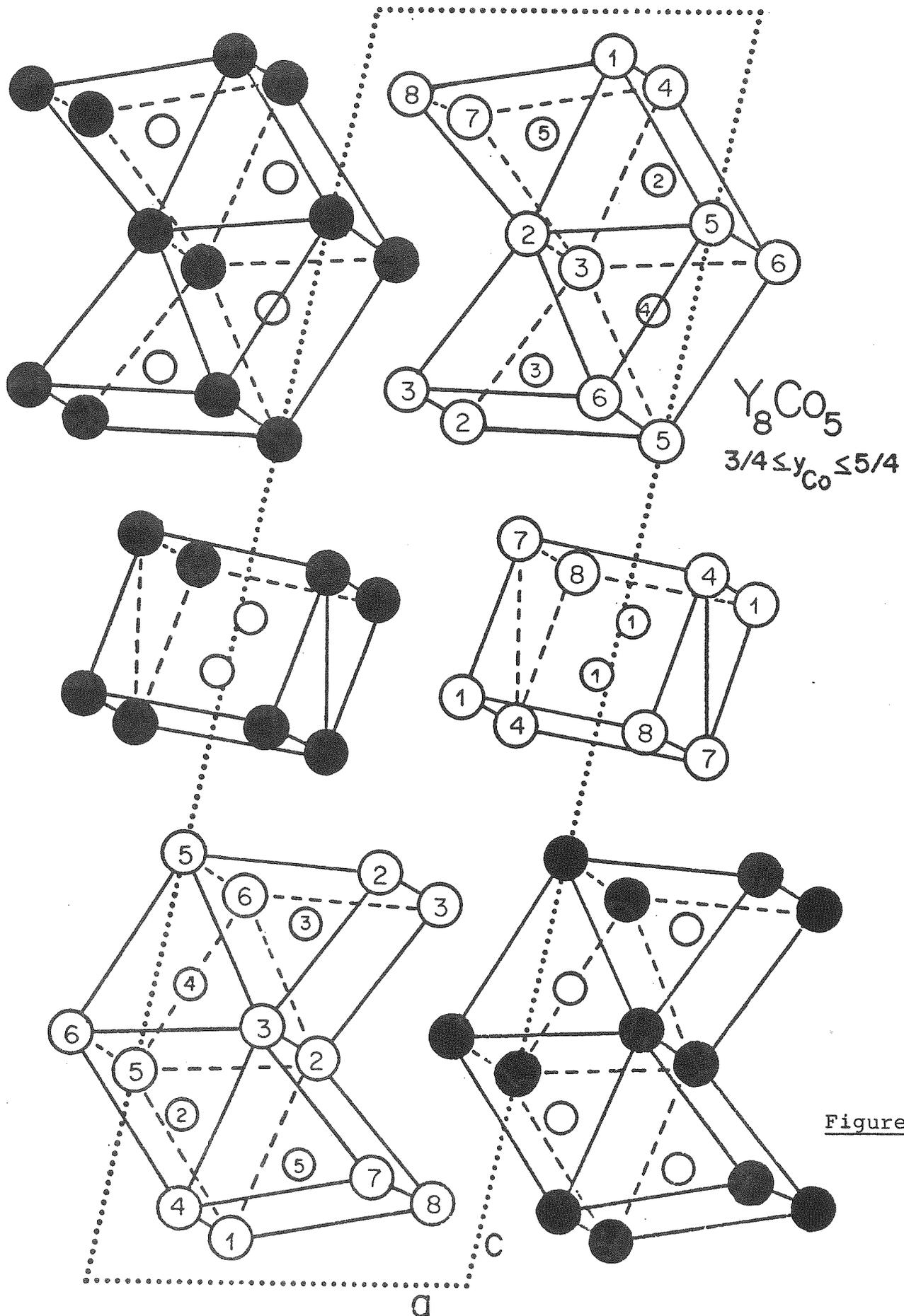


Figure IV 2b

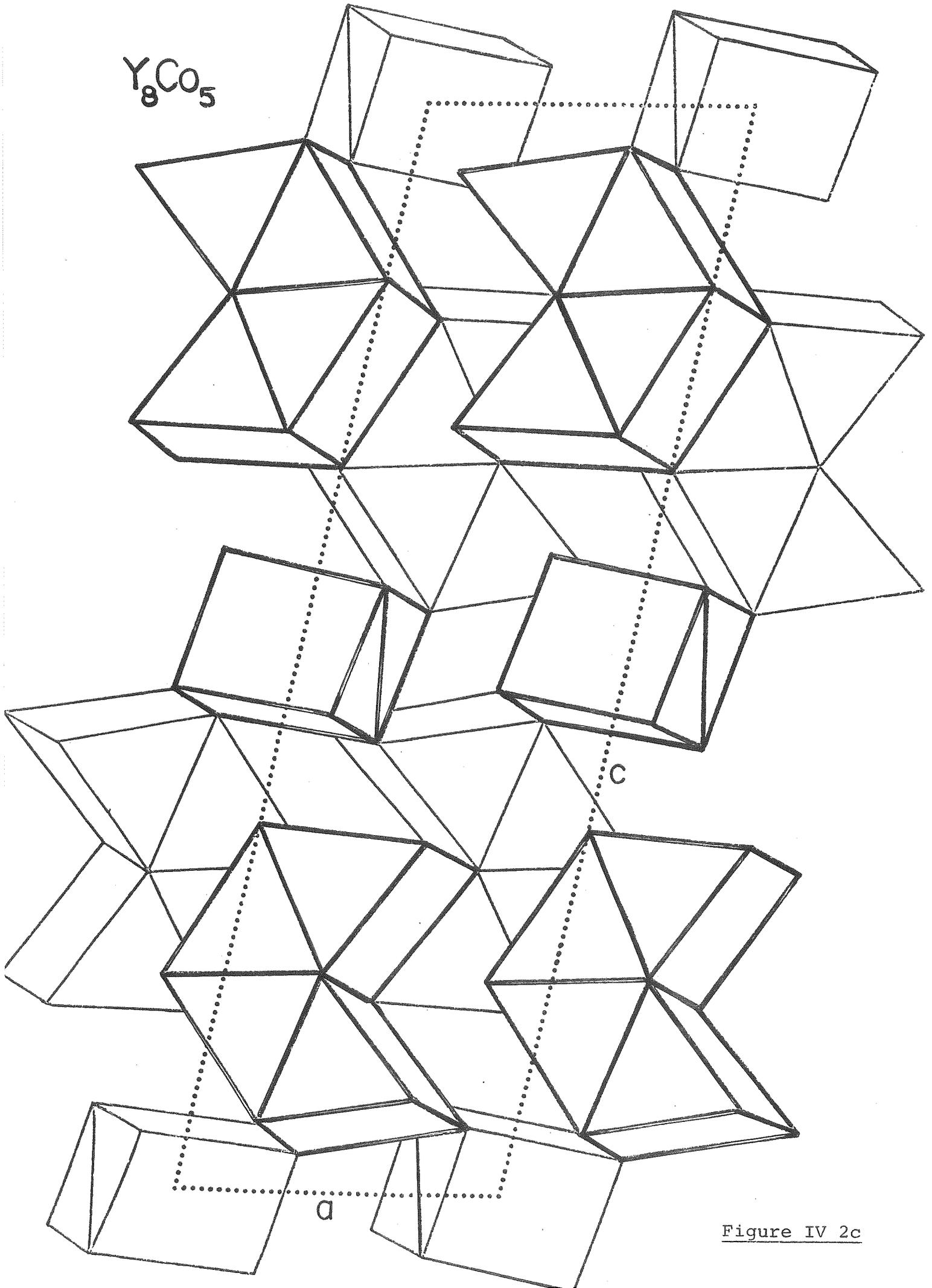


Figure IV 2c

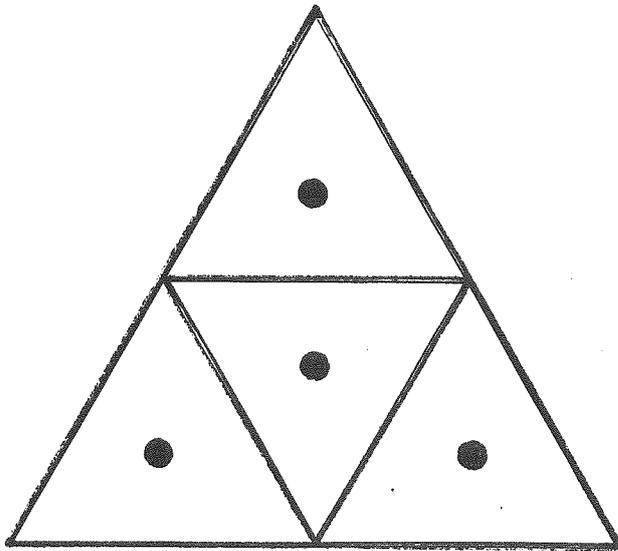
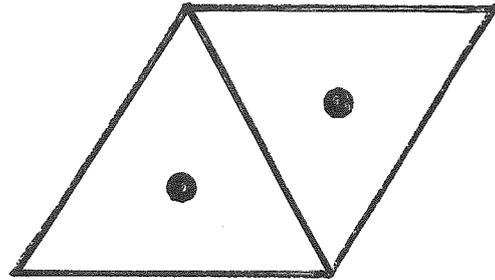
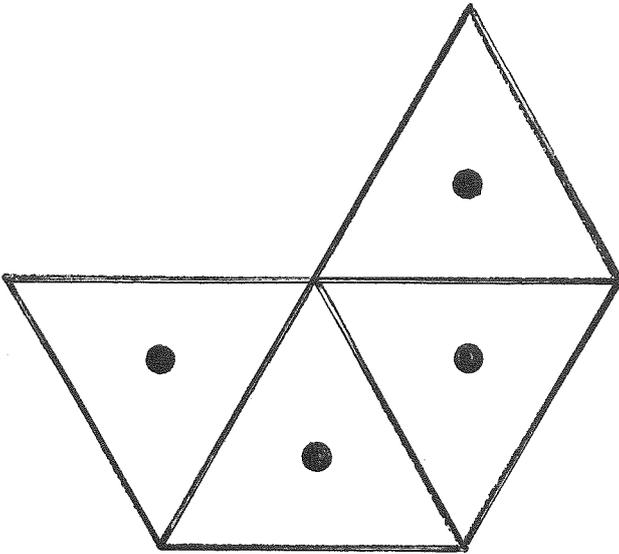
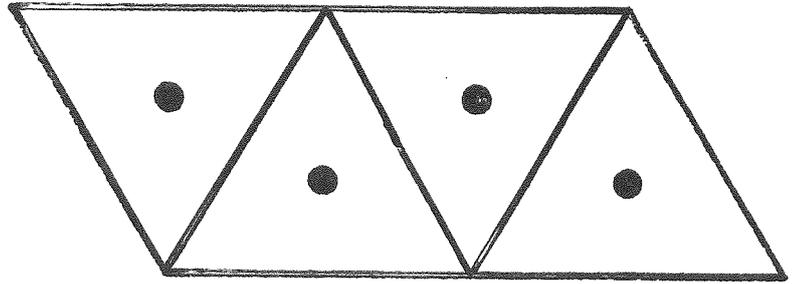
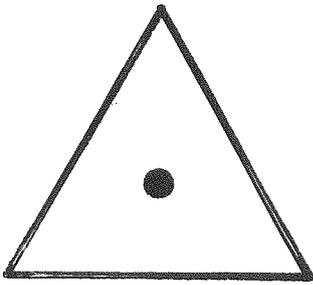


Figure IV 3

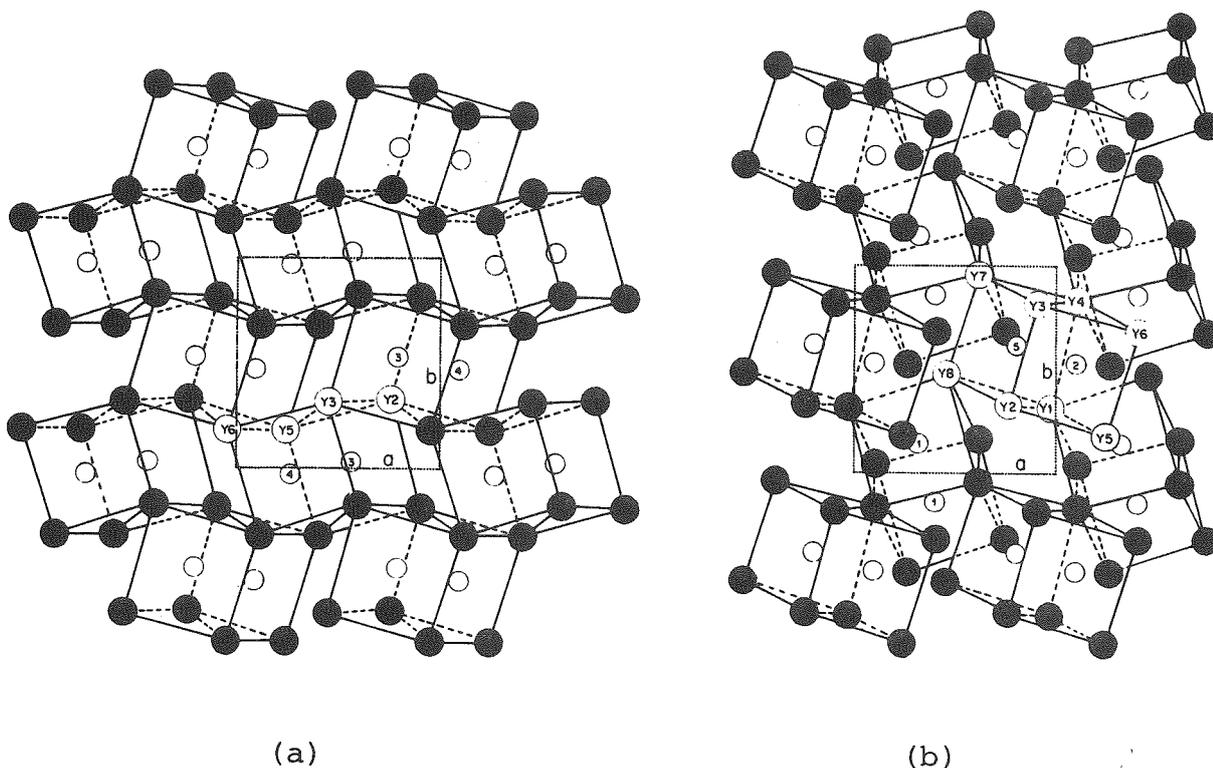


Figure IV 4

Projection de la structure Y_8Co_5 sur le plan (001)

- a) Arrangement des prismes d'yttrium autour des atomes de cobalt Co(3) et Co(4) pour $z_{Co} \approx \frac{1}{4}$.

Cet arrangement est semblable à l'arrangement de type.

- b) Arrangement des prismes d'yttrium autour des atomes de cobalt Co(1), Co(2) et Co(5) pour $z_{Co} \approx \frac{3}{8}$ et $\frac{1}{2}$.

Les doubles prismes Co(2) - Co(5) sont parallèles aux doubles prismes Co(3) - Co(4) situés sur la figure a alors que les doubles prismes Co(1) - Co(2) sont tournés de 90° par rapport aux doubles prismes Co(3) - Co(4) de la figure a.

Table IV 6

Paramètres cristallographiques pour Y_8Co_5

Groupe d'espace	$P2_1/c$ (No.14)
a	7.058 (2) Å
b	7.286 (2) Å
c	24.227 (8) Å
β	102.11 (7) (°)
Z	4
D_x	5.48 g cm ⁻³
μ (MoK α)	445 cm ⁻¹

Table IV 7

Paramètres de positions atomiques pour Y_8Co_5

Les écarts standards sont entre parenthèses. Le facteur Debye-Waller est $\exp[-8\pi^2U(\sin\theta/\lambda)^2]$. Groupe d'espace $P2_1/c$. Tous les atomes sont en position 4e.

	x	y	z	$U(\text{Å}^2) \cdot 10^2$
Y(1)	0.360(1)	0.185(1)	0.963(1)	1.2(2)
Y(2)	0.471(1)	0.173(1)	0.823(1)	1.2(2)
Y(3)	0.308(1)	0.815(1)	0.298(1)	1.1(2)
Y(4)	0.212(1)	0.835(1)	0.441(1)	1.3(2)
Y(5)	0.000(1)	0.181(1)	0.337(1)	1.2(2)
Y(6)	0.188(1)	0.182(1)	0.196(1)	1.0(2)
Y(7)	0.685(1)	0.956(1)	0.415(1)	0.9(2)
Y(8)	0.141(1)	0.976(1)	0.064(1)	1.5(2)
Co(1)	0.025(1)	0.142(1)	0.479(1)	1.6(3)
Co(2)	0.835(1)	0.028(1)	0.133(1)	1.1(3)
Co(3)	0.637(1)	0.029(1)	0.282(1)	1.6(3)
Co(4)	0.097(1)	0.030(1)	0.765(1)	1.3(3)
Co(5)	0.489(1)	0.884(1)	0.905(1)	1.5(3)

Table IV 8 - Intensités d'un diagramme de poudre pour Y_8Co_5 avec la radiation $CrK\alpha$ ($\lambda = 2.29092 \text{ \AA}$)

$I = mF^2(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$ est normalisé sur la plus forte réflexion avec $l=1000$

H	K	L	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	INTENSITY	H	K	L	$10^3 \cdot \sin^2 \theta$	INTENSITY
0	0	2	9.35	103.9	2	1	-5	159.70	60.3
0	1	1	27.06	56.0	1	2	-5	168.04	513.9
1	0	0	27.55	12.7	0	1	8	174.37	579.8
1	0	-2	30.17	0.6	2	0	4	174.56	3.0
0	1	2	34.07	28.9	1	1	-8	174.98	0.9
0	0	4	37.41	19.5	2	1	3	176.17	204.4
1	0	2	43.64	101.0	1	2	4	177.31	74.2
0	1	3	45.76	62.6	2	1	-6	178.69	292.9
1	1	-1	51.24	246.8	0	2	6	183.05	480.7
1	0	-4	51.49	22.6	1	2	-6	190.40	123.2
1	1	0	52.27	2.2	1	1	7	190.42	624.2
1	1	-2	54.89	39.2	2	1	4	199.28	255.4
1	1	1	57.98	66.1	1	2	5	201.72	27.1
0	1	4	62.13	8.1	2	1	-7	202.35	32.9
1	1	-3	63.21	7.8	1	0	8	204.15	160.3
1	1	2	68.36	7.5	2	2	-1	204.68	45.0
1	1	-4	76.21	25.0	2	2	-2	204.96	137.4
1	0	4	78.44	36.1	2	0	-8	205.98	208.7
0	1	5	83.18	7.0	2	2	0	209.08	18.4
1	1	3	83.42	13.5	2	2	-3	209.91	212.0
0	0	6	84.18	5.1	1	1	-9	211.36	0.1
1	0	-6	91.53	11.5	0	2	7	213.45	72.5
1	1	-5	93.89	14.9	0	1	9	214.12	14.1
0	2	0	98.87	0.1	1	2	-7	217.43	714.9
0	2	1	101.21	6.5	2	2	1	218.15	0.0
1	1	4	103.15	16.3	2	2	-4	219.55	357.9
2	0	-2	106.09	0.3	0	3	1	224.80	26.2
0	2	2	108.22	21.0	2	1	5	227.06	228.6
0	1	6	108.90	8.6	1	0	-10	227.71	163.9
2	0	0	110.21	10.9	1	1	8	228.86	15.3
1	1	-6	116.24	37.7	2	1	-8	230.69	45.6
0	2	3	119.92	45.3	1	2	6	230.81	162.8
2	0	-4	120.68	10.6	0	3	2	231.81	34.0
1	2	-1	125.39	12.3	2	2	2	231.90	49.6
1	2	0	126.42	36.7	0	0	10	233.83	10.4
1	1	5	127.57	53.3	2	2	-5	233.86	127.5
1	2	-2	129.04	186.7	2	0	6	234.80	0.3
2	1	-1	130.53	110.1	3	0	-2	237.11	0.1
2	1	-2	130.81	14.5	0	3	3	243.50	11.4
1	0	6	131.94	58.4	3	0	-4	244.96	53.6
1	2	1	132.13	333.1	3	0	0	247.96	0.0
2	0	2	133.03	16.3	0	2	8	248.52	118.0
2	1	0	134.92	2.2	1	3	-1	248.98	10.5
2	1	-3	135.76	153.3	1	2	-8	249.13	28.1
0	2	4	136.28	22.1	1	3	0	250.01	2.7
1	2	-3	137.36	3.4	2	2	3	250.33	80.9
0	1	7	139.30	0.1	1	1	-10	252.43	8.9
1	2	2	142.51	77.8	1	3	-2	252.63	3.2
1	1	-7	143.27	0.8	2	2	-6	252.84	70.4
2	1	1	144.00	10.5	1	3	1	255.72	943.0
2	1	-4	145.39	169.7	0	1	10	258.55	0.7
0	0	8	149.65	320.4	2	1	6	259.52	56.3
1	0	-8	150.26	21.8	0	3	4	259.87	50.7
1	2	-4	150.36	362.9	1	3	-3	260.95	1.1
2	0	-6	153.97	573.5	3	1	-2	261.83	92.0
1	1	6	156.66	210.7	3	1	-3	263.42	276.1
0	2	5	157.33	234.9	2	1	-9	263.71	43.7
1	2	3	157.57	52.3	1	2	7	264.57	9.6
2	1	2	157.75	1000.0	3	1	-1	264.92	376.2

Table IV 9

Distances interatomiques des atomes Co dans Y_8Co_5 jusqu'à 3.7 Å

Les écarts standards sont inférieurs à 0.01 Å. Les atomes Y formant les prismes trigonaux autour des atomes Co sont indiqués par un astérisque.

Co(1) - Co(1)	2.35 Å	Co(3) - Co(4)	2.43 Å
*Y(1)	2.78	*Y(2)	2.75
*Y(4)	2.80	*Y(6)	2.82
*Y(8)	2.81	*Y(5)	2.85
*Y(4)	2.85	*Y(3)	2.89
*Y(7)	2.90	*Y(2)	2.91
*Y(7)	3.00	*Y(3)	2.93
Y(5)	3.44	Y(7)	3.22
Y(8)	3.45	Y(6)	3.58

Co(2) - Co(5)	2.37 Å	Co(4) - Co(3)	2.43 Å
Co(4)	2.44	Co(2)	2.44
*Y(5)	2.81	*Y(6)	2.84
*Y(4)	2.85	*Y(6)	2.85
*Y(6)	2.86	*Y(5)	2.87
*Y(1)	2.90	*Y(5)	2.89
*Y(2)	2.98	*Y(2)	2.92
*Y(3)	2.99	*Y(3)	2.94
Y(8)	3.00	Y(3)	3.15

Co(5) - Co(2)	2.37 Å
*Y(8)	2.75
*Y(4)	2.81
*Y(7)	2.82
*Y(2)	2.86
*Y(1)	2.87
*Y(3)	3.00
Y(1)	3.19
Y(6)	3.70

C) La structure du type Y_3Co_2 (52): Cette structure à symétrie orthorhombique est caractérisée par des chaînes infinies de prismes triangulaires centrés par des atomes de cobalt. Tous les atomes d'yttrium participent à la formation des prismes. De même que dans la structure Dy_3Ni_2 , décrite au chapitre précédent, quatre colonnes de prismes sont jointes par les faces rectangulaires des prismes pour former une bande. La structure de Y_3Co_2 peut donc être décrite par un empilement compact de ces bandes à quatre colonnes de prismes comme le montre la figure IV 5, la symétrie résultante étant orthorhombique. Une comparaison des structures Dy_3Ni_2 et Y_3Co_2 révèle un empilement différent d'un même motif structural formé d'une bande de quatre colonnes de prismes triangulaires. Sur la figure IV 6, nous avons indiqué comment il est possible d'obtenir la structure Dy_3Ni_2 à partir de glissements de couches entières d'atomes dans la structure Y_3Co_2 . Ces couches sont perpendiculaires à l'axe orthorhombique \vec{a} , d'épaisseur $|\vec{a}|$, et infinies dans les directions \vec{b} et \vec{c} . Le glissement de ces couches se fait selon un vecteur \vec{g} , parallèle à \vec{b} , et tel que $|\vec{g}| =$ longueur de l'arête d'une face triangulaire des prismes. Pour une structure idéale, cette face triangulaire est équilatérale, chaque côté étant égal à g . Il est alors possible de calculer les paramètres des mailles de Y_3Co_2 et Dy_3Ni_2 ainsi que les paramètres (x,y,z) des atomes dans chaque maille, en fonction de g (Table IV 13).

On en conclut que, comme celle de Dy_3Ni_2 , la structure de Y_3Co_2 appartient à la série de formule générale $R_{n+2}T_n$ définie au

chapitre précédent, et que les structures déterminées expérimentalement sont très proches des structures géométriquement idéales. On remarque que ce type de relation géométrique par glissement de couches atomiques, est identique à celui qui relie les structure FeB, CrB (28), TbNi(I) et TbNi(II) (53), AlB_2 et ThSi₂ (54), CeAl et DyAl (55). Toutes ces structures étant aussi caractérisées par des prismes trigonaux centrés.

D) La structure du type Ho₁₂Co₇ (57): Les composés Gd₁₂Co₇, Tb₁₂Co₇, Dy₁₂Co₇, Ho₁₂Co₇ et Er₁₂Co₇ sont isotypes. Les diagrammes de poudre obtenus ont une mauvaise résolution et montrent que ces composés sont mal cristallisés en phase trempée.

Les distances interatomiques calculées sont similaires à celles trouvées dans les autres composés de terre rare et de cobalt. La distance Co(1) - Co(3) est très courte (2.32 $\overset{\circ}{\text{A}}$) mais une liaison semblable (2.29 $\overset{\circ}{\text{A}}$) a été trouvée dans les alliages de type R₂Co₁₇ (58). Cette structure est représentée sur la figure IV 6 en projection perpendiculaire au plan (\vec{b}, \vec{c}).

On trouve quatre sites de cobalt, chaque site ayant un polyèdre de coordination différent. L'atome Co(1) est au centre d'un prisme trigonal régulier, l'atome Co(2) est au centre d'un antiprisme carré ou antiprisme d'Archimède et l'atome Co(4) est au centre d'un cube. Le polyèdre de coordination de l'atome Co(3) n'est pas régulier, c'est un pentagone dont un sommet est remplacé par une paire d'atomes dont la liaison est perpendiculaire au plan du pentagone; on peut aussi considérer ce po-

Table IV 10

Paramètres des positions atomiques pour Y_3Co_2

Le facteur de Debye-Waller est $\exp[-8\pi^2 \times 10^{-2} U(\sin\theta/\lambda)^2]$

Groupe d'espace Pnm. Tous les atomes sont en position 4g.

	x	y	z	$U(\text{Å})^2$
Y(1)	0.128(1)	0.193(1)	0	0.7(3)
Y(2)	0.387(1)	0.373(2)	0	0.6(3)
Y(3)	0.137(1)	0.574(2)	0	0.6(3)
Co(1)	0.269(2)	0.860(2)	0	0.3(4)
Co(2)	0.462(2)	0.883(3)	0	0.8(4)

Table IV 11

Distances interatomiques dans Y_3Co_2 jusqu'à 4Å

Y(1)-2Co(1)	2.83	Y(3)-2Co(2)	2.94
2Co(2)	2.89	2Co(2)	2.95
Y(3)	3.57	2Co(1)	3.05
Co(1)	3.57	Co(1)	3.14
Y(2)	3.59	2Y(2)	3.45
2Y(2)	3.60	Y(1)	3.57
2Y(2)	3.61	Y(2)	3.59
2Y(3)	3.67	Y(3)	3.63
		2Y(1)	3.67
Y(2)-2Co(1)	2.76	Co(1)-Co(2)	2.37
Co(2)	3.03	2Y(2)	2.76
2Y(3)	3.45	2Y(1)	2.83
Y(1)	3.59	2Y(3)	3.05
Y(3)	3.59	Y(3)	3.14
2Y(1)	3.60	Y(1)	3.57
2Y(1)	3.61		
Y(2)	3.65		
		Co(2)-Co(1)	2.37
		Co(2)	2.39
		2Y(1)	2.89
		2Y(3)	2.94
		2Y(3)	2.95
		Y(2)	3.03

Table IV 12

Intensités d'un diagramme de poudre pour Y_3Co_2 avec une
chambre Guinier-de Wolff et $\lambda CuK\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$

Ic est normalisée sur l'intensité la plus forte avec $I_{MAX} = 1000$.

H	K	L	D-VALUE	INTENSITY
1	1	0	7.4515	93.6
2	0	0	6.1240	2.1
2	1	0	5.1293	4.5
0	2	0	4.6945	7.2
1	2	0	4.3835	33.0
1	0	1	3.7809	3.4
3	1	0	3.7440	1.5
2	2	0	3.7258	2.0
0	1	1	3.6605	12.3
1	1	1	3.5072	7.2
2	1	1	3.1420	0.3
3	2	0	3.0806	3.2
4	0	0	3.0620	151.6
1	3	0	3.0322	54.1
1	2	1	2.9446	4.0
4	1	0	2.9111	0.0
3	0	1	2.8481	120.5
2	3	0	2.7868	205.4
3	1	1	2.7254	167.2
2	2	1	2.7184	1000.0
4	2	0	2.5647	0.9
3	3	0	2.4838	76.5
0	3	1	2.4590	76.3
3	2	1	2.4350	0.2
1	3	1	2.4109	101.5
5	1	0	2.3703	35.0
4	1	1	2.3486	265.2
0	4	0	2.3472	115.3
1	4	0	2.3053	2.5
2	3	1	2.2819	10.8
2	4	0	2.1918	0.3
4	3	0	2.1887	5.6
5	2	0	2.1717	126.2
4	2	1	2.1550	3.8
3	3	1	2.1064	5.7
5	0	1	2.0854	15.2
6	0	0	2.0413	1.2
5	1	1	2.0358	107.3
3	4	0	2.0349	4.7
6	1	0	1.9947	19.7
1	4	1	1.9942	93.0
0	0	2	1.9875	228.9
5	3	0	1.9290	70.7
1	1	2	1.9204	5.0
2	4	1	1.9193	0.3
4	3	1	1.9173	7.0
5	2	1	1.9058	3.1

Table IV 13

Paramètres de maille et paramètres atomiques théoriques pour les structures géométriquement idéales de type Y_3Co_2 et Dy_3Ni_2

L'arête d'une face triangulaire d'un prisme est égal à g

Paramètres des mailles

Y_3Co_2	Dy_3Ni_2
Groupe d'espace Pnm	Groupe d'espace C2/m
$a = 2\sqrt{3} g$	$a = 4 g$
$b = 3 g$	$b =$ longueur de l'arête d'une face rectangulaire du prisme trigonal, soit $\approx 4\overset{\circ}{A}$
$c =$ longueur de l'arête d'une face rectangulaire du prisme trigonal, soit $\approx 4\overset{\circ}{A}$	$c = 3 g$
	$\beta = 120^\circ$

Paramètres atomiques

Y_3Co_2				Dy_3Ni_2			
Tous les atomes en position 4g				Tous les atomes en position 4i			
	x	y	z		x	y	z
Y(1)	$\frac{\sqrt{3}}{4} \frac{g}{a} \frac{1}{8}$	$\frac{3g}{4b} \frac{1}{4}$	0	Dy(1)	$\frac{g}{2a} \frac{1}{8}$	0	0
Y(2)	$\frac{3\sqrt{3}}{4} \frac{g}{a} \frac{3}{8}$	$\frac{5g}{4b} \frac{5}{12}$	0	Dy(2)	$\frac{3g}{2a} \frac{3}{8}$	0	$\frac{g}{c} \frac{1}{3}$
Y(3)	$\frac{\sqrt{3}}{4} \frac{g}{a} \frac{1}{8}$	$\frac{7g}{4b} \frac{7}{12}$	0	Dy(3)	$\frac{g}{2a} \frac{1}{8}$	0	$\frac{g}{c} \frac{1}{3}$
Co(1)	$\frac{7\sqrt{3}}{12} \frac{g}{a} \frac{7}{24}$	$\frac{11g}{4b} \frac{11}{12}$	0	Ni(1)	$\frac{13g}{6a} \frac{13}{24}$	0	$\frac{g}{3c} \frac{1}{9}$
Co(2)	$\frac{11\sqrt{3}}{12} \frac{g}{a} \frac{11}{24}$	$\frac{11g}{4b} \frac{11}{12}$	0	Ni(2)	$\frac{17g}{6a} \frac{17}{24}$	0	$\frac{2g}{3c} \frac{2}{9}$

lyèdre comme un antiprisme carré dont deux sommets seraient laissés vacants. Nous avons retrouvé ces quatre types de polyèdres autour des atomes de rhodium dans la structure des composés R_3Rh_2 (51). De plus, on trouve des cubes autour des atomes Rh dans les structures de type CsCl des composés équiatomiques RRh. Dans les structures de type Mn_5Si_3 des composés R_5Rh_3 (59), les atomes Rh sont entourés d'antiprismes carrés d'atomes R.

E) Conclusion: Les polyèdres de coordination autour des atomes de cobalt et de rhodium sont de même nature dans les composés $R_{12}Co_7$ et R_3Rh_2 même si les structures sont différentes.

L'yttrium adopte un comportement particulier puisque l'alliage $Y_{12}Co_7$ n'existe pas. Pour une composition semblable, on trouve deux nouveaux types de structures Y_3Co_2 et Y_8Co_5 qui n'existent pas avec les terres rares R. Dans ces deux structures les atomes de cobalt sont tous uniquement entourés par des prismes trigonaux de terre rare.

Pour les terres rares (R) allant du lanthane au samarium (cérium excepté), tous les polyèdres de coordination autour des atomes de cobalt sont des prismes trigonaux d'atomes R.

Finalement l'yttrium et les terres rares de volume le plus grand forment des structures où le cobalt est uniquement entouré de prismes trigonaux. Avec les terres rares de volume le plus petit le cobalt adopte des polyèdres de coordination semblables à ceux du rhodium qui se trouve d'ailleurs dans la même colonne de la table périodique des éléments.

Table IV 14

Paramètres cristallographiques pour Ho₁₂Co₇

Groupe d'espace	P2 ₁ /c (No.14)
a	8.327(6) Å ^o
b	11.191(4) Å ^o
c	13.871(5) Å ^o
β	138.8 (1) °
Z	2
D _m	9.51 g cm ⁻³
D _x	9.33 g cm ⁻³
μ (MoKα)	485 cm ⁻¹

Table IV 15

Paramètres de position atomique pour Ho₁₂Co₇

Le facteur de Debye-Waller est défini comme $\exp[-B(\sin\theta/\lambda)^2]$.

Groupe d'espace P2₁/c (No.14)

Atom	Equipoint	x	y	z	B(Å) ²
Ho(1)	4e	0.8799 (7)	0.5704 (3)	0.8031 (4)	1.50 (7)
Ho(2)	4e	0.5982 (7)	0.2027 (3)	0.1729 (4)	1.44 (7)
Ho(3)	4e	0.9449 (7)	0.5719 (3)	0.5863 (4)	1.54 (7)
Ho(4)	4e	0.6879 (7)	0.2957 (3)	0.4604 (4)	1.63 (7)
Ho(5)	4e	0.8213 (7)	0.8400 (3)	0.6603 (4)	1.50 (7)
Ho(6)	4e	0.5565 (7)	0.0050 (3)	0.3472 (4)	1.59 (7)
Co(1)	4e	0.787 (2)	0.694 (1)	0.348 (1)	2.8 (2)
Co(2)	4e	0.678 (2)	0.089 (1)	0.594 (1)	1.6 (2)
Co(3)	4e	0.976 (2)	0.836 (1)	0.529 (1)	3.1 (3)
Co(4)	2b	$\frac{1}{2}$	0	0	2.3 (3)

Table IV 16

Distances interatomiques autour des atomes de Co dans $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$
jusqu'à 4 Å

Co(1) - Co(3)	2.32	Å	Co(3) - Co(1)	2.32	Å
*Ho(3)	2.82		†Ho(1)	2.79	
*Ho(5)	2.85		†Ho(2)	2.79	
*Ho(6)	2.89		†Ho(5)	2.92	
*Ho(1)	2.94		†Ho(6)	2.98	
*Ho(4)	2.95		†Ho(4)	3.07	
*Ho(2)	2.99		†Ho(1)	3.09	
Ho(4)	3.13		Ho(3)	3.12	
Ho(3)	3.41		Ho(6)	3.35	
Ho(6)	3.97		Ho(2)	3.57	
			Co(3)	3.84	
Co(2) - §Ho(1)	2.78	Å	Co(4) - 2†Ho(1)	2.88	Å
Co(2)	2.81		- 2†Ho(2)	2.93	Å
§Ho(6)	2.82		- 2†Ho(3)	3.02	Å
§Ho(2)	2.86		- 2†Ho(4)	3.05	Å
§Ho(5)	2.88				
§Ho(5)	2.89				
§Ho(6)	2.90				
§Ho(3)	2.93				
§Ho(4)	3.00				
Ho(5)	3.94				

* Prisme trigonal

§ Antiprisme carré

+ Pentagone avec un sommet remplacé par une paire d'atomes

† Cube

Table IV 17 - Intensités d'un diagramme de poudre pour $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$ avec une cham-

bre Guinier-de Wolff ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$)

H	K	L	D-VALUE	INTENSITY	H	K	L	D-VALUE	INTENSITY
0	1	1	7.9775	29.7	2	2	-5	2.4686	217.9
1	0	-2	6.8843	15.2	2	2	0	2.4625	295.2
1	1	-1	5.5588	0.6	3	0	-2	2.4477	116.0
1	1	-2	5.8537	0.4	3	2	-3	2.4350	368.1
0	2	0	5.5955	0.4	1	2	2	2.4032	19.2
1	0	0	5.4849	1.7	3	1	-2	2.3912	70.5
1	1	0	4.9252	0.3	0	4	2	2.3859	0.0
0	2	1	4.7718	5.0	1	3	-4	2.3792	489.5
1	2	-1	4.6963	6.5	1	4	-3	2.3654	93.4
0	0	2	4.5683	6.9	0	3	3	2.3592	88.5
1	2	-2	4.3421	14.3	3	2	-5	2.3560	214.2
0	1	2	4.2295	7.9	2	4	-3	2.3041	208.6
1	1	-3	4.1186	3.0	2	4	-2	2.3031	45.3
2	0	-2	4.0568	15.5	3	0	-6	2.2948	213.4
1	2	0	3.9169	39.3	1	1	-5	2.2908	209.2
2	1	-3	3.8184	0.2	0	0	4	2.2842	77.9
2	1	-2	3.8139	63.5	3	1	-6	2.2480	0.1
0	2	2	3.5387	37.7	3	2	-2	2.2425	81.0
1	2	-3	3.4730	86.3	0	1	4	2.2380	239.4
1	1	1	3.4662	138.3	3	3	-4	2.2230	142.8
0	3	1	3.4535	67.1	1	4	1	2.2195	18.3
2	0	-4	3.4422	389.5	2	0	-6	2.2148	8.0
1	3	-1	3.3893	12.0	2	3	-5	2.2139	74.6
2	1	-4	3.2900	1.4	2	3	0	2.2096	44.0
2	2	-3	3.2872	171.5	3	3	-3	2.1896	2.6
2	2	-2	3.2844	6.6	0	5	1	2.1739	39.0
2	1	-1	3.2815	2.3	2	1	-6	2.1726	38.5
1	3	-2	3.2798	1.4	2	4	-4	2.1711	82.7
1	0	-4	3.0891	27.2	2	4	-1	2.1686	21.6
1	3	0	3.0846	300.3	2	1	1	2.1669	8.6
1	2	1	3.0544	267.6	1	3	2	2.1664	7.0
1	1	-4	2.9778	171.1	1	2	-5	2.1591	182.0
0	1	3	2.9387	498.7	1	5	-1	2.1576	30.0
2	2	-4	2.9318	0.0	3	3	-5	2.1315	20.3
2	2	-1	2.9258	51.0	1	5	-2	2.1285	5.0
0	3	2	2.9394	28.3	3	2	-6	2.1232	11.0
1	3	-3	2.8533	545.9	0	2	4	2.1148	22.4
0	4	0	2.7977	12.9	3	1	-1	2.0895	98.3
3	0	-4	2.7583	15.5	1	4	-4	2.0737	25.7
2	3	-3	2.7476	679.9	1	5	0	2.0723	10.8
2	3	-2	2.7459	37.2	0	4	3	2.0504	4.2
2	0	0	2.7425	15.1	2	2	-6	2.0593	171.3
1	2	-4	2.7044	294.2	2	2	1	2.0544	6.7
3	1	-4	2.6873	474.7	4	1	-5	2.0466	1.1
0	4	1	2.6751	851.4	3	3	-2	2.0455	17.1
0	2	3	2.6750	52.0	1	1	3	2.0450	36.4
2	1	-5	2.6713	517.3	4	0	-6	2.0311	16.2
2	1	0	2.6536	1000.0	4	0	-4	2.0284	11.3
1	0	2	2.6511	15.0	0	5	2	2.0099	19.9
1	4	-1	2.6449	572.3	4	1	-6	1.9884	3.0
3	1	-3	2.6288	452.1	1	5	-3	1.9977	9.5
1	3	1	2.6172	683.0	4	1	-4	1.9959	12.1
1	4	-2	2.5919	124.0	3	2	-1	1.9981	33.7
1	1	2	2.5889	374.9	1	3	-5	1.9825	28.4
3	1	-5	2.5302	173.4	3	4	-4	1.9678	2.2
2	3	-4	2.5297	43.7	2	4	-5	1.9615	0.5
2	3	-1	2.5258	27.6	2	5	-3	1.9503	0.6
1	4	0	2.4923	391.4	2	5	-2	1.9597	27.3
3	2	-4	2.4813	648.9	2	4	0	1.9585	28.2

Table IV 18

Paramètres de maille pour les composés $R_{12}Co_7$

Groupe d'espace $P2_1/c$

V = Volume de la maille

n = nombre d'atomes dans la maille

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β°	$(V/n)^{1/3}$
Gd ₁₂ Co ₇	8.41	11.39	14.02	138.8	2.91
Tb ₁₂ Co ₇	8.39	11.32	13.97	138.8	2.89
Dy ₁₂ Co ₇	8.36	11.25	13.92	138.8	2.88
Ho ₁₂ Co ₇	8.327	11.191	13.871	138.8	2.87
Er ₁₂ Co ₇	8.30	11.16	13.82	138.7	2.86

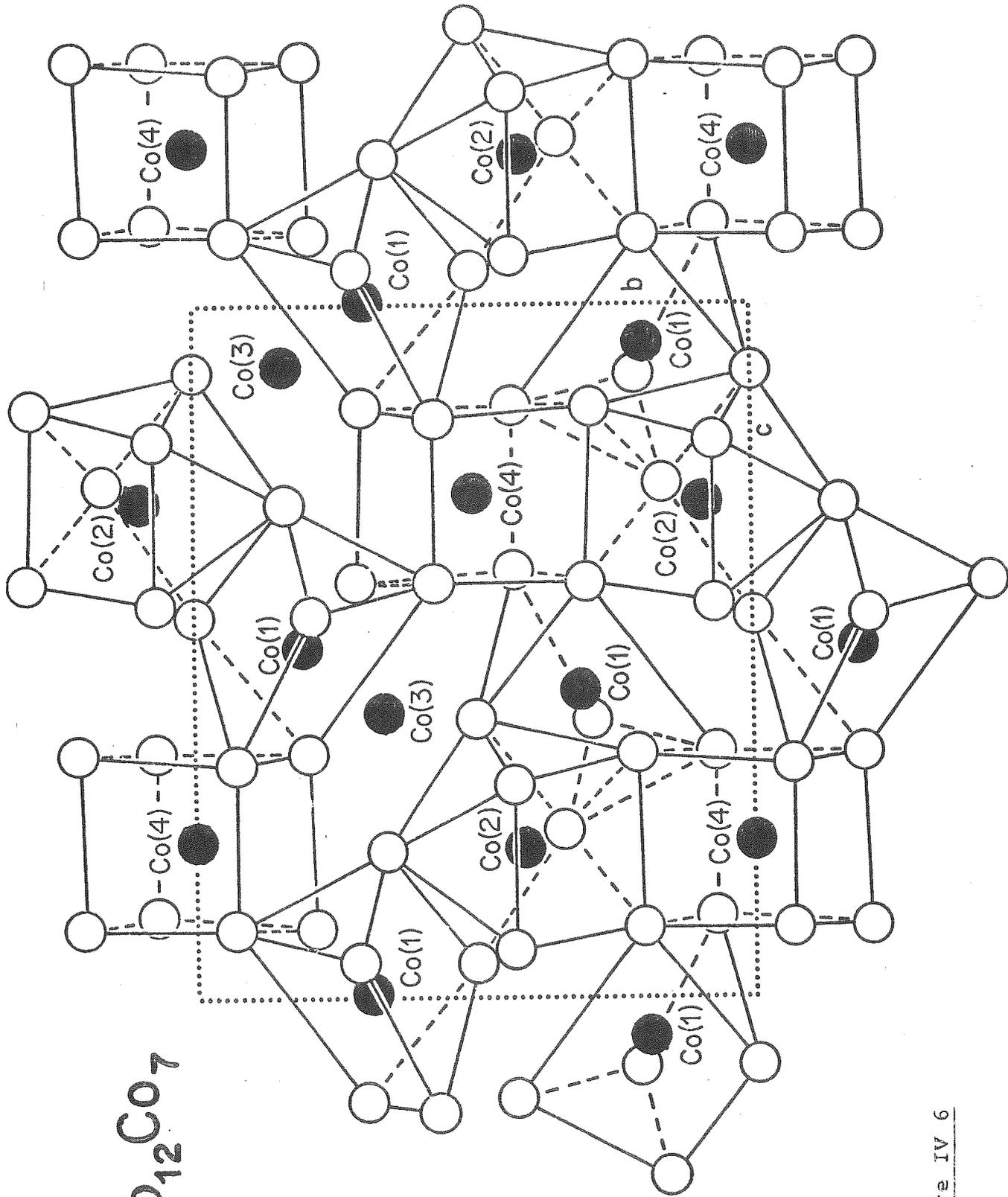


Figure IV 6

Chapitre V

ALLIAGES BINAIRES ENTRE LES TERRES RARES (R) ET LE PALLADIUM

DE FORMULE R_xPd AVEC $x \geq 1$

I. Historique

A la recherche de nouveaux composés ferromagnétiques, Berkowitz, Holtzberg et Methfessel (34) ont étudié les alliages entre les terres rares et le palladium et rapporté l'existence de composés de formule R_5Pd_2 avec $R = Gd, Tb, Dy, Ho$. Loebich et Raub (35) ont ensuite étudié les diagrammes d'état Er - Pd, Ho - Pd, Y - Pd, Dy - Pd et Gd - Pd; Iandelli et Palenzona (36) le diagramme Eu - Pd; Jordan et Loebich (37) le diagramme Sm - Pd.

La structure des composés Sm_5Pd_2 et Gd_5Pd_2 n'a pas été déterminée dans ces études. Une étude sur un monocristal de Dy_5Pd_2 par Berkowitz, Holtzberg et Methfessel a permis de déterminer une maille à symétrie tétragonale centrée dont les paramètres sont $a = 13.46\text{\AA}$, $c = 9.56\text{\AA}$. Cette structure reste inconnue et les autres composés avec $R = Y, Dy, Ho, Er$ sont isotypes. Toutefois le volume d'une formule Dy_5Pd_2 calculé à partir du volume des éléments Dy et Pd ne correspond pas à un sous-multiple entier du volume de cette maille tétragonale centrée. D'autre part des

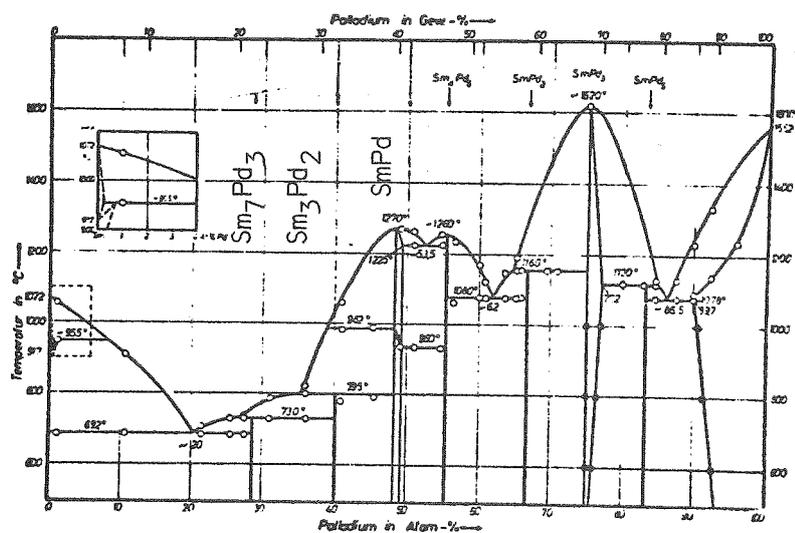


Diagramme d'état Sm-Pd d'après Loebich (67)
 corrigé d'après nos résultats.

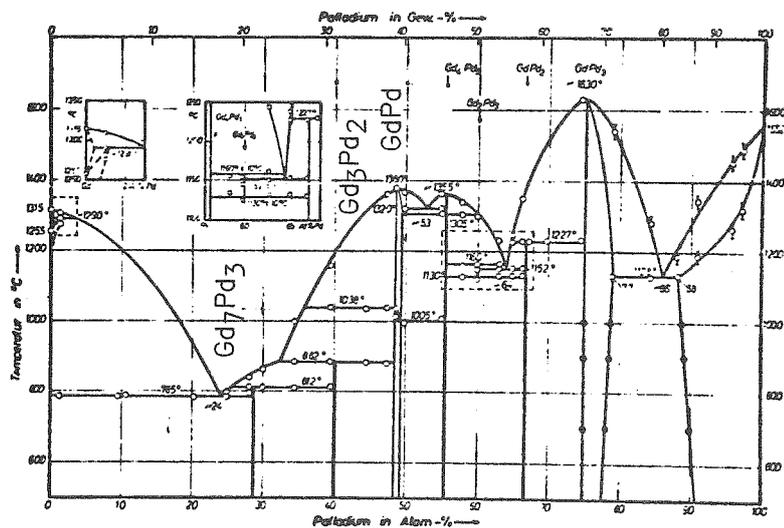


Diagramme d'état Gd-Pd d'après Loebich (67)
 corrigé d'après nos résultats.

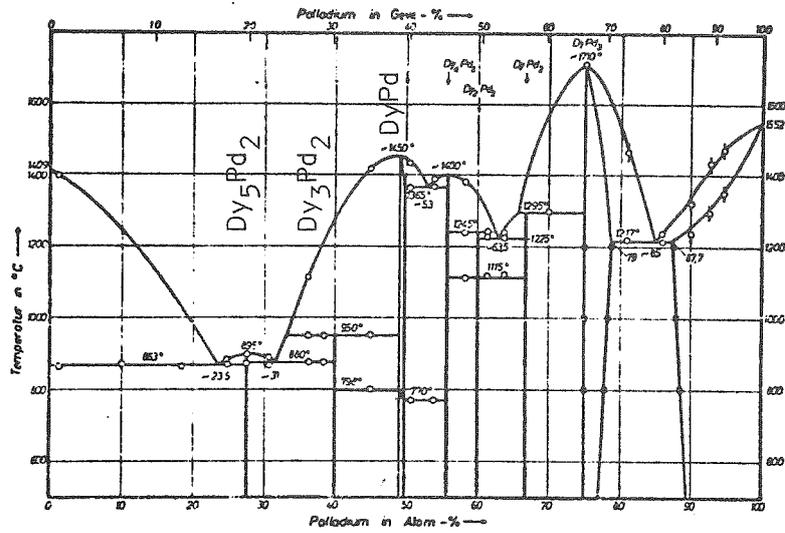


Diagramme d'état Dy-Pd d'après Loebich (67)
 corrigé d'après nos résultats.

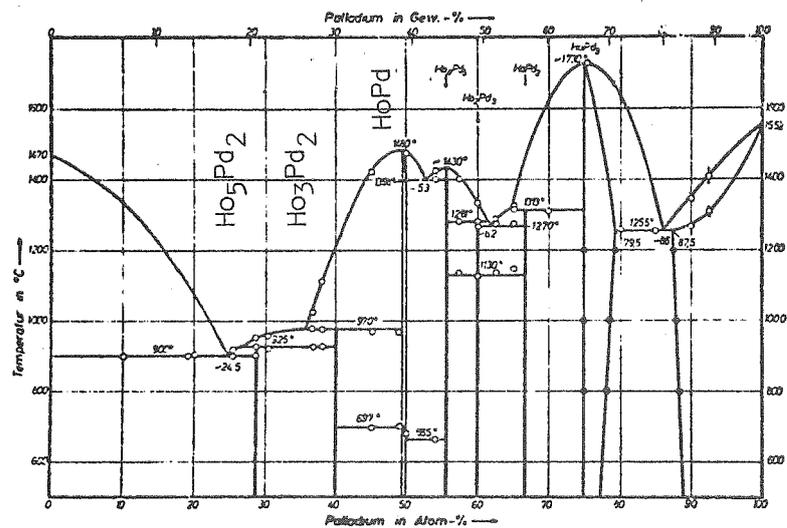


Diagramme d'état Ho-Pd d'après Loebich (67)
 corrigé d'après nos résultats.

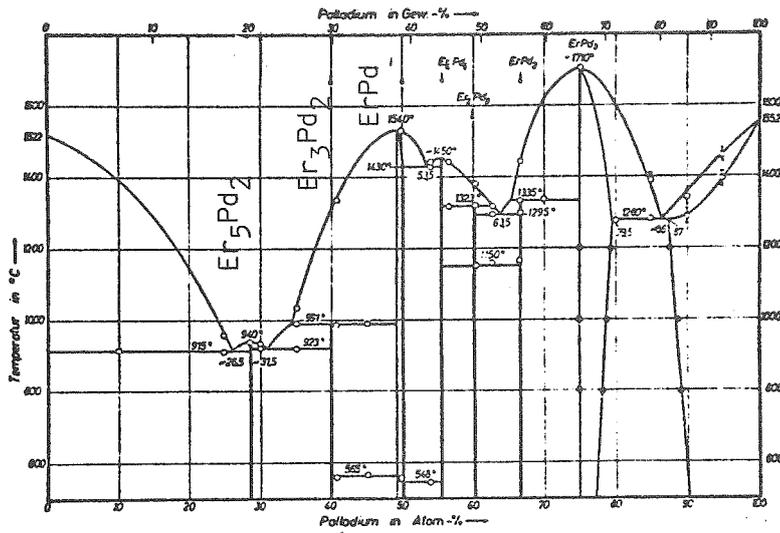


Diagramme d'état Er-Pd d'après Loebich (67)
 corrigé d'après nos résultats.

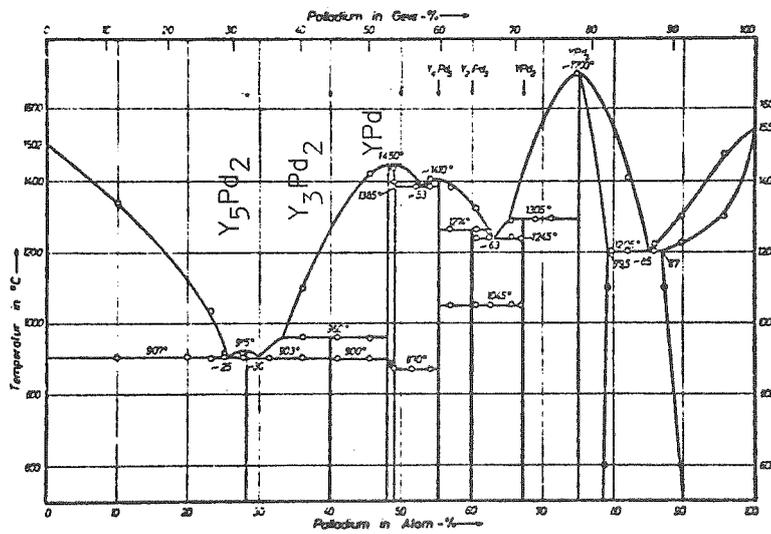


Diagramme d'état Y-Pd d'après Loebich (67)
 corrigé d'après nos résultats.

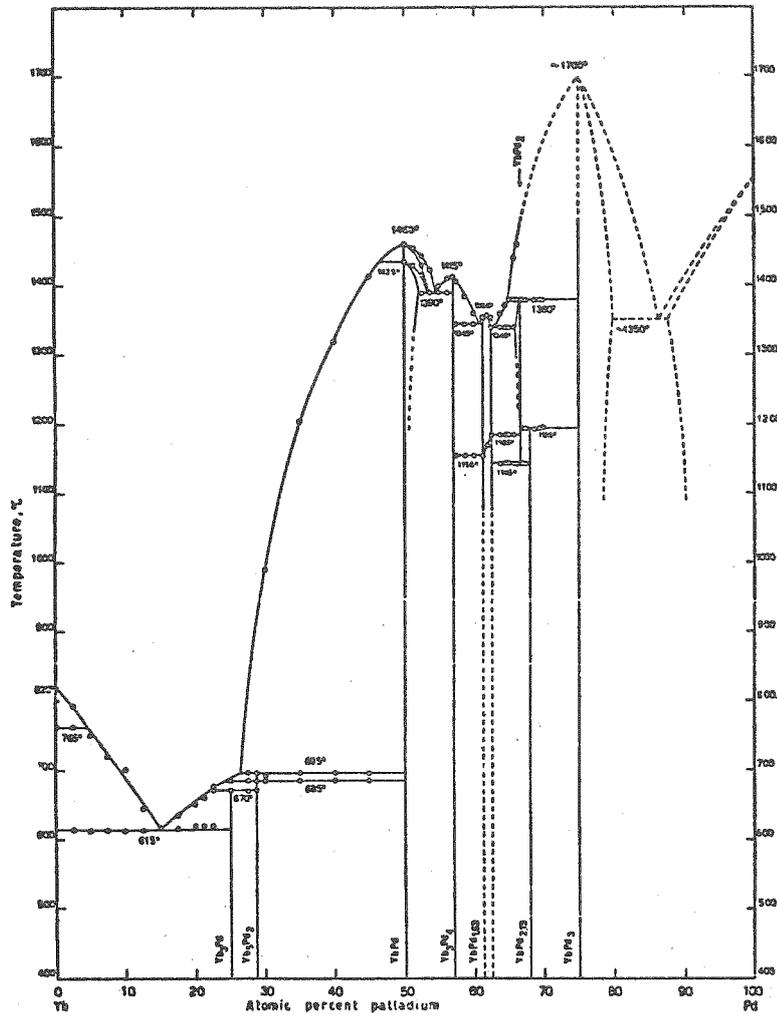


Diagramme d'état Yb-Pd d'après Iandelli et Palenzona (68)

résultats fragmentaires ont été publiés par Loebich et Raub (35) sur les structures des composés équiatomiques R - Pd.

II. Préparation des échantillons

Des alliages ont été préparés au four à arc avec toutes les terres rares du lanthane à l'erbium. Pour chaque phase nous avons préparé plusieurs échantillons avec des stoechiométries voisines de R_5Pd_2 . Des diagrammes sur poudre aux rayons X ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418\text{\AA}$) avec une chambre Guinier de Wolff ont été effectués avec chaque échantillon. L'examen précis des films montre qu'il existe deux phases distinctes, une phase apparaissant avec les terres rares allant du lanthane au gadolinium et l'autre phase pour les terres rares du dysprosium à l'erbium. Des monocristaux ont été isolés par fragmentation mécanique sur les échantillons correspondant aux phases " Gd_5Pd_2 " et " Ho_5Pd_2 ".

Une étude systématique sur échantillons polycristallins trempés et recuits pour les phases équiatomiques R Pd (R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) est en cours.

III. Détermination des structures

Les clichés de Weissenberg correspondant à ces monocristaux permettent de déterminer les dimensions des mailles cristallographiques,

et leurs groupes d'espaces qui sont inscrits dans le tableau V 1.

Le composé " Gd_5Pd_2 " est hexagonal et les dimensions de la maille sont semblables à celles du composé Ce_7Ni_3 (38) dont la structure est du type Th_7Fe_3 . Les intensités, collectionnées ensuite avec un diffractomètre automatique ont été affinées à partir de ce modèle. La valeur du facteur de confiance obtenu $R = \Sigma (|\Delta F| / |F|)$ est $R = 0.05$. La formule correcte est donc Gd_7Pd_3 et la maille hexagonale contient deux unités de formule R_7Pd_3 . Tous les composés R_7Pd_3 avec $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd$ sont isotypes (39).

Les réflexions du composé Ho_5Pd_2 ont d'abord été indexées selon la maille tétragonale proposée par Berkowitz et Holtzberg (34). Le groupe d'espace correspondant est $I4_1/amd$. Mais le paramètre $c = 13.45\text{\AA}$ est égal à $a\sqrt{2}$ et il est donc possible d'indexer toutes les réflexions (h k l) dans une maille cubique de paramètre $a = 13.45\text{\AA}$. L'examen de l'intensité des réflexions équivalentes par symétrie, compte tenu des effets d'absorption, satisfait aux exigences de la symétrie cubique et le groupe d'espace correspondant est $Fd3m$. La structure a été résolue par la méthode d'addition symbolique à l'aide du programme L.S.A.M. (8).

Tous les composés R_5Pd_2 avec $R = Dy, Tb, Ho, Er, Tm, Lu$ et Y sont isotypes et les paramètres de la maille ont été reportés sur la table V 1 d'après Fornasini et Palenzona (40). Nous

avons inscrits table V 5 , pour comparaison, les paramètres atomiques tels que nous les avons déterminés sur Ho_5Pd_2 et les paramètres de Fornasini et Palenzona déterminés sur Dy_5Pd_2 .

Table V 1

Paramètres de maille pour les composés R_7Pd_3 et R_5Pd_2 .

	a (Å)	c (Å)	Système
La_7Pd_3	10.39	6.55	Hexagonal Z = 2 Groupe d'espace $\text{P6}_3\text{mc}$
Ce_7Pd_3	10.22	6.44	
Pr_7Pd_3	10.18	6.41	
Nd_7Pd_3	10.13	6.39	
Sm_7Pd_3	10.01	6.30	
Gd_7Pd_3	9.98	6.28	
Tb_5Pd_2	13.61	cubique Z = 16 Groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$	
Dy_5Pd_2	13.53		
Ho_5Pd_2	13.45		
Er_5Pd_2	13.37		
Tm_5Pd_2	13.29		
Lu_5Pd_2	13.24		
Y_5Pd_2	13.62		

Table V 2

Paramètres atomiques du composé Gd_7Pd_3 .

Groupe d'espace $P6_3mc$

Atome	Position	x	y	z	B(A) ²
Gd(1)	2b	0.3333	0.6667	0.8100	0.68(5)
Gd(2)	6c	0.1250(1)	-0.1250(1)	0.0*	0.80(2)
Gd(3)	6c	0.5395(1)	-0.5395(1)	0.7999	0.88(2)
Pd	6c	0.8102(2)	-0.8102(2)	0.0625	1.14(4)

*) Fixé arbitrairement

Table V 3

Distances interatomiques dans Gd_7Pd_3 jusqu'à 4Å.

Gd(1) - 3Pd	2.93 Å	Gd(3) - 2Pd	2.87 Å
3Gd(3)	3.55	2Gd(3)	3.41
3Gd(3)	3.78	Pd	3.49
3Gd(2)	3.79	Gd(1)	3.55
3Gd(3)	3.88	2Gd(2)	3.66
		Gd(1)	3.79
Gd(2) - 2Pd	2.91 Å	2Gd(2)	3.79
Pd	2.96	2Gd(3)	3.82
2Gd(3)	3.66	Gd(1)	3.88
Pd	3.70		
2Gd(2)	3.74	Pd - 2Gd(3)	2.87
Gd(1)	3.79	2Gd(2)	2.91
2Gd(3)	3.79	Gd(1)	2.93
4Gd(2)	3.81	Gd(2)	2.96
		2Gd(3)	3.49
		Gd(2)	3.70

Table V 4

Intensités d'un diagramme de poudre pour une chambre Guinier-
de Wolff avec $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418\text{\AA}$ pour Gd_7Pd_3 .

H	K	L	D VALUE	INTENSITY
1	0	0	8.6429	3.8
1	0	1	5.0784	21.5
1	1	0	4.9900	742.9
2	0	0	4.3215	2.0
2	0	1	3.5593	1.1
2	1	0	3.2667	73.4
0	0	2	3.1380	157.7
1	0	2	2.9496	291.0
2	1	1	2.8977	679.6
3	0	0	2.8810	196.4
1	1	2	2.6564	115.8
3	0	1	2.6183	410.4
2	0	2	2.5392	342.6
2	2	0	2.4950	33.7
3	1	0	2.3971	.0
2	1	2	2.2630	102.9
3	1	1	2.2393	61.4
4	0	0	2.1607	18.2
3	0	2	2.1222	1000.0
4	0	1	2.0430	66.1
1	0	3	2.0333	14.5
3	2	0	1.9823	.1
2	2	2	1.9529	171.9
3	1	2	1.9043	4.4
3	2	1	1.8907	80.5
4	1	0	1.8860	76.6
2	0	3	1.8830	100.1
4	1	1	1.8062	101.4
4	0	2	1.7796	33.8
2	1	3	1.7617	39.3
5	0	0	1.7286	12.4
3	0	3	1.6928	239.0
3	2	2	1.6762	221.5
5	0	1	1.6665	229.4
3	3	0	1.6633	732.5
4	2	0	1.6334	1.9
4	1	2	1.6165	97.3
4	2	1	1.5807	13.4
3	1	3	1.5762	42.6
0	0	4	1.5690	204.9
5	1	0	1.5523	1.6
1	0	4	1.5438	29.7
5	0	2	1.5141	69.9
5	1	1	1.5060	19.5
4	0	3	1.5030	40.6
1	1	4	1.4968	102.5
2	0	4	1.4748	5.3
3	3	2	1.4696	307.0
4	2	2	1.4488	22.1
6	0	0	1.4405	138.2
3	2	3	1.4391	72.5
4	3	0	1.4209	.0

Table V 5

Paramètres atomiques pour Ho_5Pd_2 , Dy_5Pd_2 et Ti_2Ni .

Groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Origine au centre $\bar{3}m$.

		Ho_5Pd_2			Facteur d'occupation
		x	y	z	
Ho(1)	48f	0.8113	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1
Ho(2)	32e	0.0231	0.0231	0.0231	$\frac{1}{2}$
Pd	32e	0.2252	0.2252	0.2252	1

Dy_5Pd_2 (d'après Fornasini et Palenzona (40))

		x	y	z	Facteur d'occupation
Dy(1)	48f	0.8111	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$	1
Dy(2)	32e	0.0235	0.0235	0.0235	$\frac{1}{2}$
Dy(3)	32e	0.167	0.167	0.167	$\frac{1}{8}$
Pd	32e	0.2275	0.2275	0.2275	$\frac{7}{8}$

Ti_2Ni (41)

		x	y	z
Ti(1)	48f	0.810	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{8}$
Ti(2)	16c	0	0	0
Ni	32e	0.215	0.215	0.215

IV. Description des structures et discussion

A. La structure de type R_5Pd_2

Les deux modèles proposés Ho_5Pd_2 et Dy_5Pd_2 diffèrent seulement par l'addition d'un site Dy(3), avec un facteur d'occupation de $\frac{1}{8}$. Selon Fornasini et Palenzona (40) cet atome se substitue au palladium, mais avec une position différente. Cette substitution a pour conséquence de ramener la composition plus proche de la formule R_5Pd_2 , mais cette hypothèse ne fait baisser le facteur de confiance R que de 10% à 9% et ne semble donc pas complètement justifiée. Toutefois le modèle proposé pour Ho_5Pd_2 correspond à la formule Ho_2Pd et il est nécessaire de substituer des atomes Pd par des atomes Ho pour obtenir une formule en accord avec les mesures de densité et de dosage qualitatif effectué par microsonde.

Les deux modèles Ho_5Pd_2 et Dy_5Pd_2 sont en accord sur le reste de la structure. L'atome Ho(2) ou Dy(2) est situé à $0.5\overset{\circ}{\text{Å}}$ d'un centre de symétrie, c'est-à-dire qu'il existerait deux atomes Ho ou Dy, reliés par ce centre $\bar{1}$, et dont la distance serait de $1\overset{\circ}{\text{Å}}$, ce qui est impossible, et un facteur d'occupation de $\frac{1}{2}$ sur ce site est donc nécessaire. Cette structure est semblable à Ti_2Ni dont nous avons également reporté les paramètres pour comparaison. Il est remarquable que de nombreuses structures de composés intermétalliques (41) sont qualifiées de type Ti_2Ni mais avec des stoechiométries s'écartant de la formule idéale jusqu'à 20%. Il ne nous a pas été possible de trouver un modèle de symétrie plus basse, complètement ordonné et

de formule R_5Pd_2 . Les distances interatomiques calculées montrent que dans le cas d'une structure idéale de type Ti_2Ni , l'atome Pd est au centre d'un prisme trigonal formé par des atomes de terres rares. Le désordre sur les sites cristallographiques a pour conséquence d'éloigner aléatoirement un ou deux des atomes situés aux sommets du prisme, mais cette structure entre dans le schéma général des structures dont l'unité de base est un prisme trigonal centré.

Table V 6

Distances interatomiques dans Ho_5Pd_2 jusqu'à 4\AA

Ho(1) - 2Pd	2.87 \AA	Pd - 3Ho(2)	2.76 \AA
2Pd	3.47	3Ho(1)	2.87
2Ho(2)	3.47	3Ho(1)	3.47
4Ho(1)	3.56	3Ho(2)	3.51
4Ho(1)	3.60		
2Ho(2)	3.62		
Ho(2) - 3Pd	2.76 \AA		
3Ho(1)	3.47		
3Pd	3.51		
3Ho(1)	3.62		
3Ho(2)	3.88		

Table V 7

Intensités d'un diagramme de poudre pour une chambre Guinier-
de Wolff avec $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.5418\text{\AA}$ pour Ho_5Pd_2 .

H	K	L	D VALUE	INTENSITY
1	1	1	7.7654	.0
2	2	0	4.7553	12.7
3	1	1	4.0553	14.3
2	2	2	3.8827	15.0
4	0	0	3.3625	.1
3	3	1	3.0856	315.7
4	2	2	2.7455	559.2
5	1	1	2.5885	1000.0
3	3	3	2.5885	295.5
4	4	0	2.3776	502.2
5	3	1	2.2735	10.6
4	4	2	2.2417	2.8
6	2	0	2.1265	30.7
5	3	3	2.0511	25.2
6	2	2	2.0277	1.4
4	4	4	1.9413	63.6
5	5	1	1.8934	6.0
7	1	1	1.8834	41.0
6	4	2	1.7973	35.4
5	5	3	1.7510	108.5
7	3	1	1.7510	113.0
8	0	0	1.6812	61.3
7	3	3	1.6432	127.7
6	4	4	1.6311	.3
6	6	0	1.5851	505.2
8	2	2	1.5851	359.6
7	5	1	1.5531	16.2
5	5	5	1.5531	267.7
6	6	2	1.5428	.1
8	4	0	1.5038	29.0
7	5	3	1.4763	2.5
9	1	1	1.4763	28.1
8	4	2	1.4675	4.1
6	6	4	1.4338	4.8
9	3	1	1.4099	7.0
8	4	4	1.3727	13.9
9	3	3	1.3518	192.3
7	7	1	1.3518	2.3
7	5	5	1.3518	112.4
10	2	0	1.3189	132.2
8	6	2	1.3189	130.6
9	5	1	1.3003	274.9
7	7	3	1.3003	74.7
10	2	2	1.2942	.4
6	6	6	1.2942	.0

B. La structure des composés R_7Pd_3

Cette structure est du type Th_7Fe_3 et les paramètres des mailles cristallographiques sont inscrits dans la table V1 pour les composés avec $R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ et Gd . Tous les atomes de palladium sont au centre de prismes trigonaux dont les sommets sont occupés par les atomes de terre rare. On trouve aussi ce type de structure pour les composés R_7Ni_3 ($R = La, Ge, Pr, Nd$) et R_7Rh_3 ($La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er$). Les composés R_7Co_3 n'existent pas, mais pour une stoechiométrie voisine, on trouve les composés R_5Co_2 ($R = Pr, Nd, Sm$) dont la structure est du type Mn_5C_2 .

C. Relation entre les structures R_3M , R_7M_3 et R_5M_2

Il est remarquable que les structures de type Fe_3C (R_3Co, R_3Ni, R_3Pd et R_3Rh) de type Th_7Fe_3 ($R_7Ni_3, R_7Pd_3, R_7Rh_3$) et de type Mn_5C_2 (R_5Co_2) sont formées uniquement de prismes trigonaux centrés et ont, de plus, un paramètre de maille de dimension identique.

$$c (Sm_3Co) = 6.34 \text{ \AA}$$

$$b (Sm_5Co_2) = 6.39 \text{ \AA}$$

$$c (Sm_7Pd_3) = 6.30 \text{ \AA}$$

Une projection de ces trois types de structure respectivement selon ces axes cristallographiques est montrée sur les figures 2, 3 et 4. La figure V1 représente une projection selon $(1\bar{1}00)$ de la structure hexagonale compacte idéale. Les cotes idéales des atomes selon la direction Oz perpendiculaire au plan de

projection sont indiquées. Deux plans successifs d'empilement compact sont décalés de $\frac{1}{6}$ selon Oz et dans chaque plan les atomes sont successivement décalés de $\frac{1}{2}$ pour former des chaînes en zig-zag. Il est possible d'obtenir les trois types de structure Fe_3C , Th_7Fe_3 et Mn_5C_2 à partir de ce modèle idéal par un processus de maclage effectué périodiquement. Les plans de macle sont perpendiculaires au plan de projection. Les atomes de terre rare forment la structure compacte mais le maclage provoque des espaces vides qui sont occupés par les atomes des métaux Co, Ni, Rh ou Pd. Ces atomes des métaux de transition sont donc tous situés dans les plans de macle.

Pour la structure R_3M les plans de macle sont parallèles et le maclage est périodiquement rejeté tous les quatre atomes comme le montre la figure V 2. Cette structure peut donc s'écrire symboliquement

4, 4, 4,

Pour la structure R_5M_2 les plans de macle sont parallèles et le maclage est périodiquement répété successivement tous les quatre et tous les trois atomes (Figure V 3). Cette structure peut aussi s'écrire symboliquement

4, 3, 4, 3, 4, 3,

Dans ces deux structures R_3M et R_5M_2 les plans équivalents forment un angle de 120° .

Pour la structure R_7M_3 , le maclage s'effectue dans les trois directions équivalentes à 120° et les blocs ainsi formés s'in-

terpénètrant. Comme dans R_3M le maillage s'effectue régulièrement tous les quatre atomes de terre rare et les atomes M sont dans les plans de macle (Figure V 4).

Figure V 2

Sm₃Co

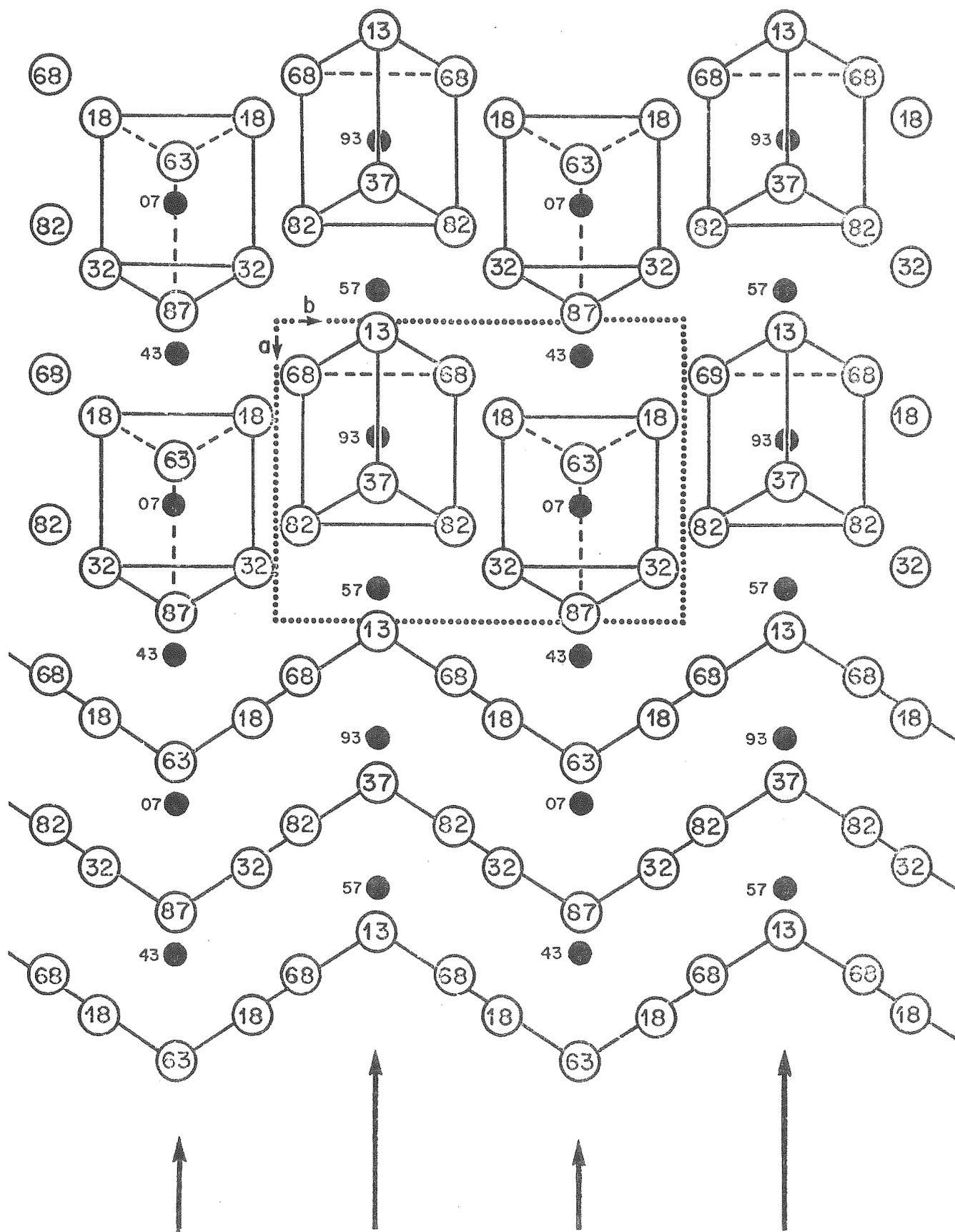
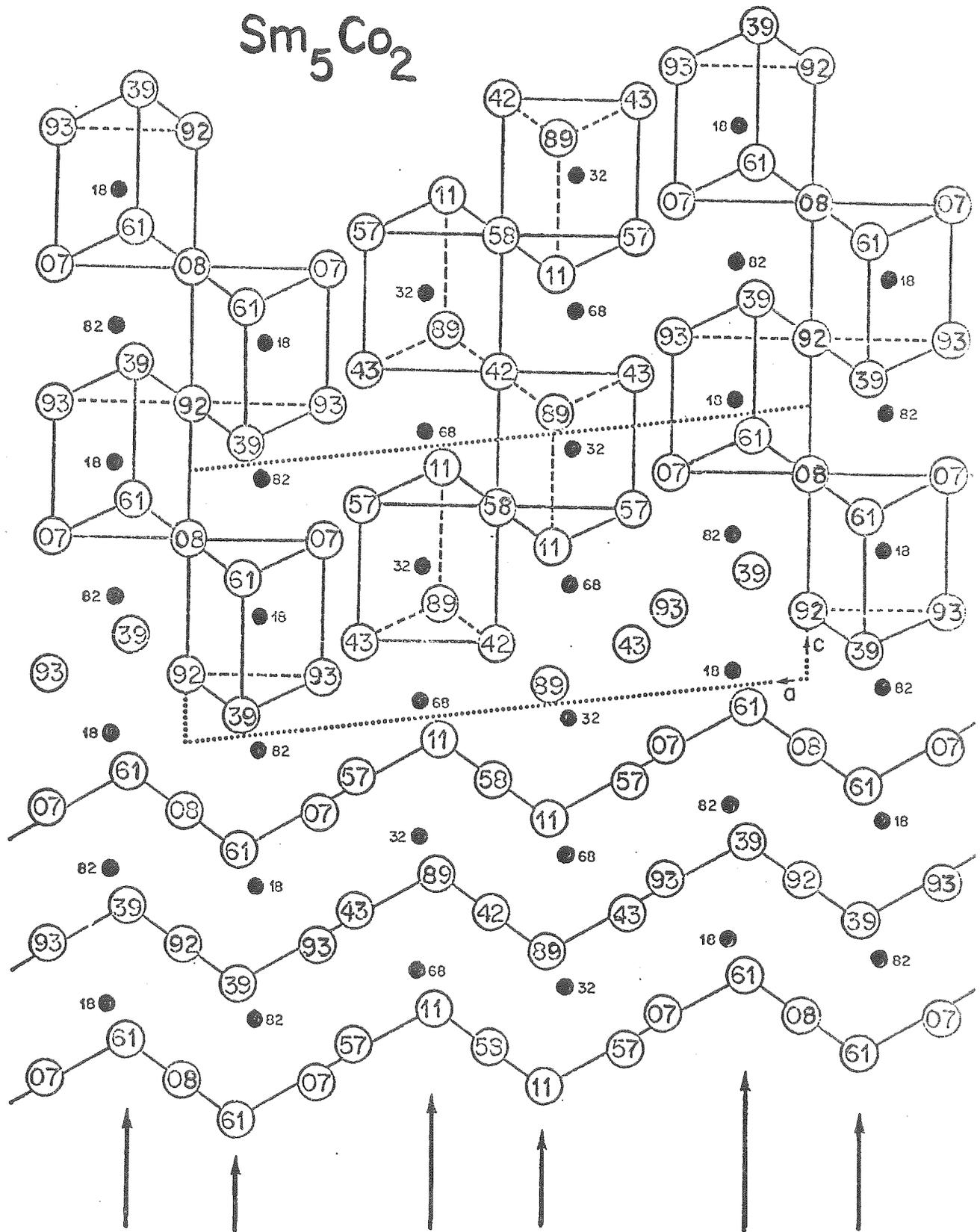
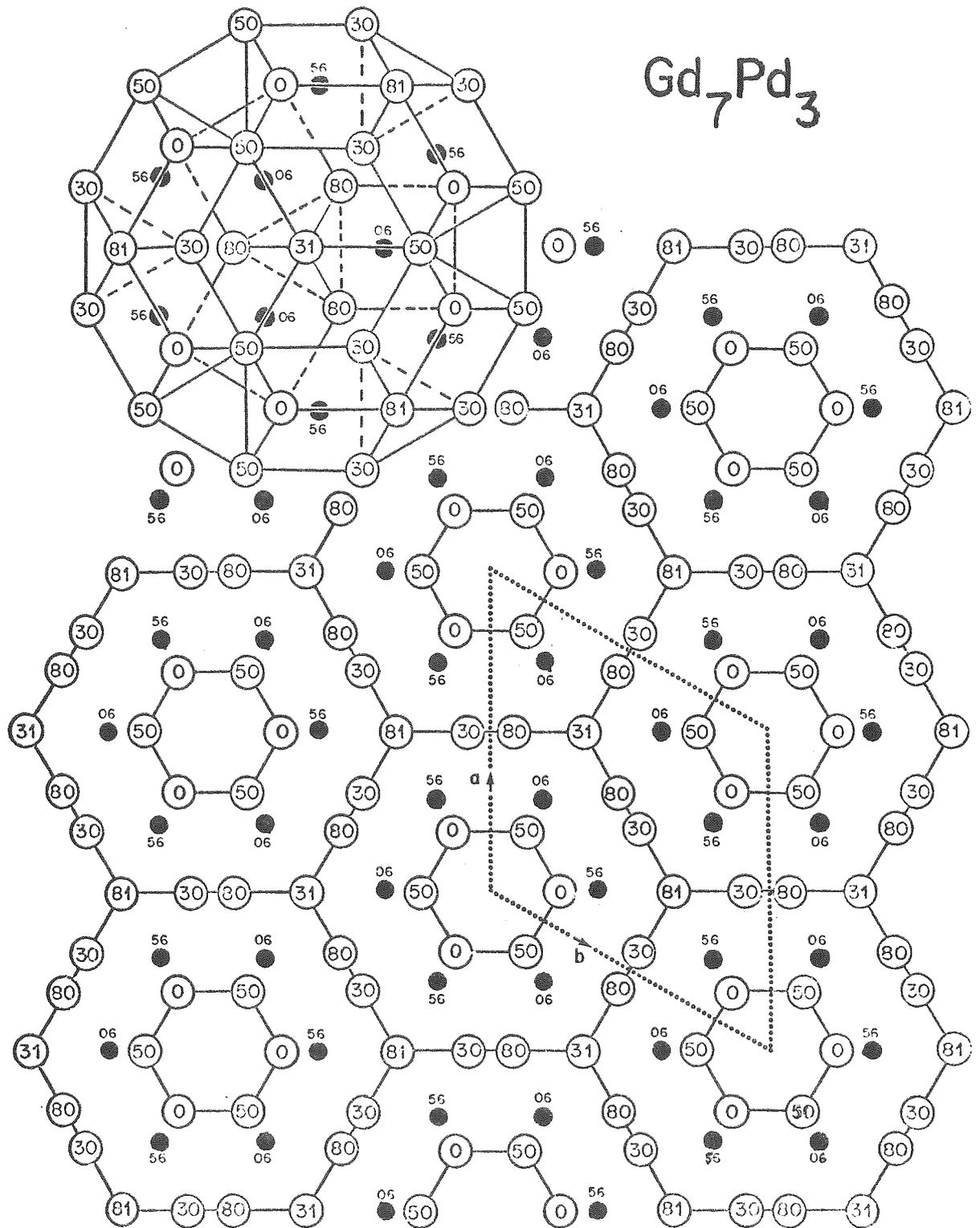


Figure V 3



La maille élémentaire doit être déplacée de $\frac{\vec{a} + \vec{c}}{2}$ pour correspondre à la description du tableau IV 2.

Figure V 4



Chapitre VI

ALLIAGES BINAIRES ENTRE LES TERRES RARES (R) ET LE RHODIUM

DE FORMULE $R_x Rh$ AVEC $x \geq 1$

I. Historique

Une revue de toutes les phases intermédiaires dans les systèmes terre rare-rhodium a été faite par Ghassem et Raman (42). Des diagrammes d'état complets ont été établis pour les systèmes La-Rh (43), Nd-Rh (43) et Er-Rh (44), et des études partielles ont été publiées par Ghassem et Raman (42) sur les systèmes Ce-Rh, Sm-Rh, Gd-Rh, Tb-Rh, Dy-Th et Y-Rh. Toutes les phases dont la structure est de type connu ont été identifiées par diffraction aux rayons X sur des échantillons polycristallins.

Les composés les plus riches en terre rare cristallisent avec une structure de type Fe_3C .

Les composés équiatomiques ont une structure de type CrB pour les terres rares de volume plus grand et CsCl pour les terres rares plus petites.

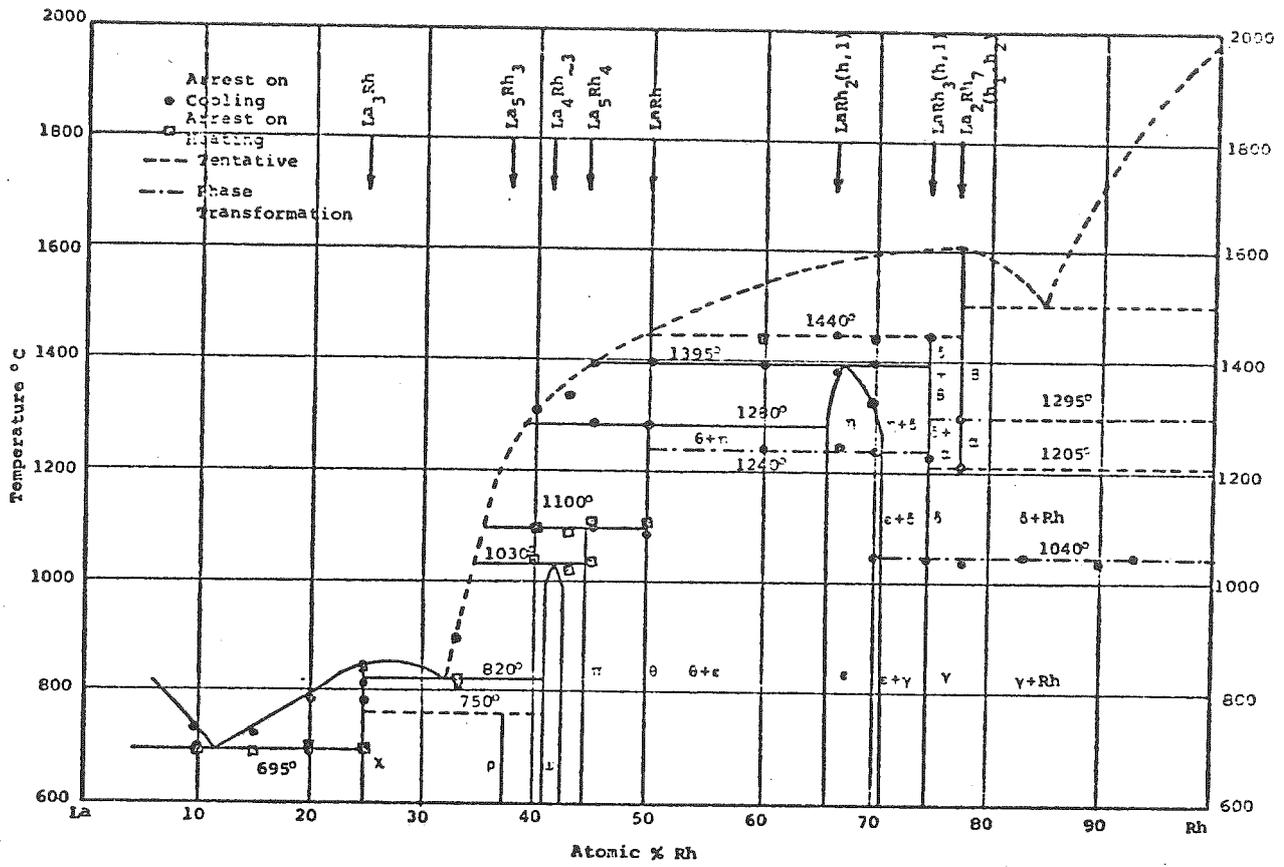


Diagramme d'état La-Rh d'après Singh et Raman (66)

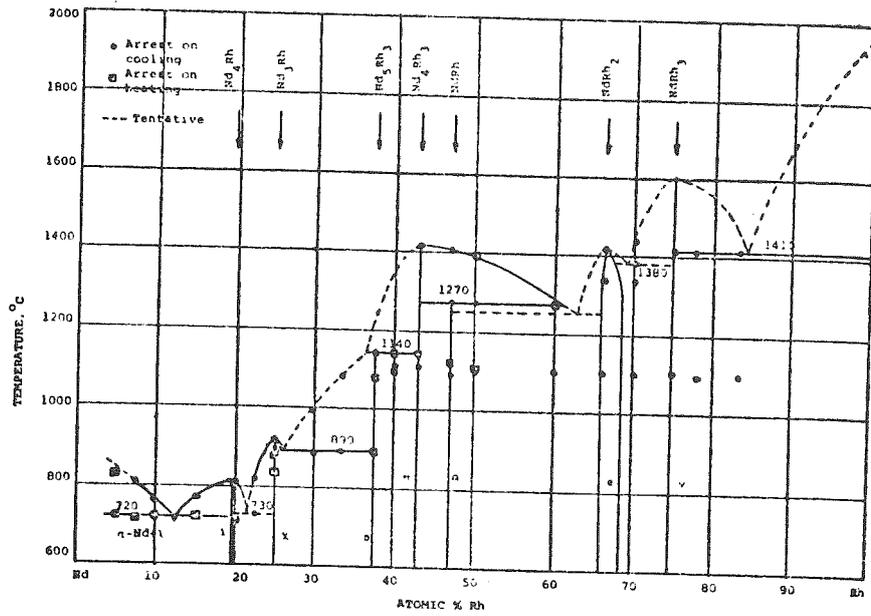


Diagramme d'état Nd-Rh d'après Singh et Raman (43)

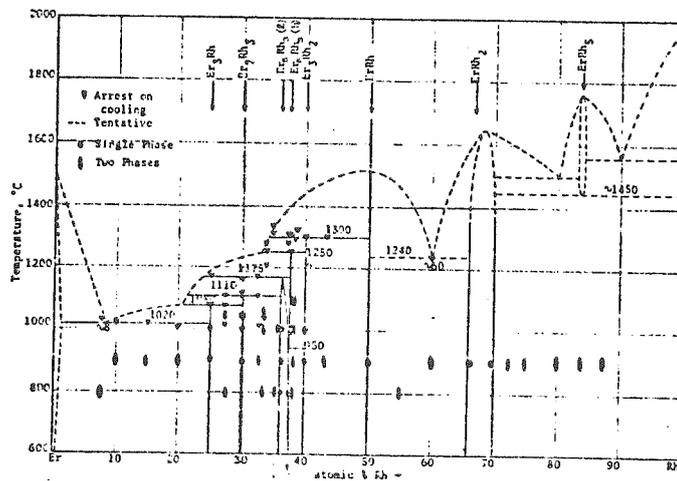


Diagramme d'état Er-Rh d'après Ghasssem et Raman (44)

Les alliages R_xRh dont la composition est intermédiaire ($1 < x < 3$) cristallisent, selon le volume de l'atome R, avec des structures de type Th_7Fe_3 et Mn_5Si_3 . Toutefois, trois autres phases mentionnées sur les diagrammes d'état ont une structure inconnue et une stoechiométrie incertaine.

Nous avons déterminé la structure d'une série de composés (46) dont la formule moléculaire est R_3Rh_2 et établi des relations cristallographiques par comparaison avec les autres systèmes terres rares-métaux de transition.

II. Préparation des échantillons - Détermination de la structure R_3Rh_2

Des échantillons de formule R_3Rh_2 ($R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y$) ont été préparés par fusion au four à arc. Des diagrammes sur poudre aux rayons X ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.5418 \text{ \AA}$) ont été faits avec une chambre Guinier de Wolff. L'examen des films ainsi obtenus permet de conclure que tous les composés de cette série sont isotypes. Les réflexions observées n'ont pas pu être identifiées par une phase de structure déjà connue. Un monocristal a été isolé par fragmentation mécanique de l'échantillon Y_3Rh_2 .

Les dimensions de la maille du réseau mesurées par le diffractomètre automatique sont inscrites dans la table VI 1. Le réseau est tétragonal centré, groupe d'espace $I4/mcm$, et le volume de la maille est beaucoup plus grand que celui trouvé

dans les composés intermétalliques semblables. Les paramètres sont $a = 11.232 \text{ \AA}$ et $c = 25.16 \text{ \AA}$, soit $V = 3174 (\text{Å})^3$.

Une étude systématique des alliages terres rares-métaux, de stoechiométrie voisine, a révélé l'existence du composé Pu_4CeCo_3 (45). Cet alliage Pu_4CeCo_3 cristallise avec le type de structure W_5Si_3 et le même groupe d'espace $I4/mcm$ que Y_3Rh_2 . Les paramètres sont $a = 10.73 \text{ \AA}$ et $c = 5.38 \text{ \AA}$. On remarque que le paramètre a du réseau est presque identique dans ces deux structures, la seule différence étant le paramètre c qui est cinq fois plus grand pour Y_3Rh_2 .

En conséquence, un modèle atomique basé sur le type W_5Si_3 a été considéré et des sections de Fourier ont été calculées en utilisant les amplitudes mesurées sur Y_3Rh_2 , chacune étant affectée de la phase correspondante au modèle W_5Si_3 . Cette structure correspond à un empilement de couches d'atomes selon l'axe c et les sections "idéales" de Fourier correspondantes ont montré que un plan sur quatre au moins était certainement faux, ou que le modèle W_5Si_3 était probablement vrai à 75%. Enfin, une succession d'affinements par moindres carrés suivis de calculs de sections de Fourier a conduit au modèle correct. Les paramètres de position atomique sont inscrits dans la table VI 2. Les intensités calculées d'un diagramme de poudre sont inscrites dans la table VI 3. Les distances interatomiques sont sur la table VI 4.

Table VI 1 - Paramètres cristallographiques de Y_3Rh_2

Groupe d'espace	I 4/mcm (No.140)
a	11.232 (2) Å
c	25.16 (1) Å
Z	28
D_x	6.92 g cm ⁻³
μ (MoK α)	460 cm ⁻¹

Table VI 2 - Paramètres atomiques de Y_3Rh_2 - groupe d'espace

I 4/mcm (No 140)

	Equipoint	x	y	z	$U(\text{Å}^2) \cdot 10^2$
Y (1)	32m	0.2042 (4)	0.0757 (4)	0.0712 (2)	1.9 (1)
Y (2)	32m	0.0799 (4)	0.2113 (4)	0.1935 (2)	2.3 (1)
Y (3)	8h	0.3483 (6)	0.8483 (6)	0	2.3 (2)
Y (4)	8g	0	$\frac{1}{2}$	0.1122 (4)	2.1 (2)
Y (5)	4b	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	2.2 (3)
Rh (1)	16l	0.3208 (4)	0.8208 (4)	0.1063 (2)	2.0 (2)
Rh (2)	16l	0.1553 (4)	0.6553 (4)	0.1885 (3)	2.7 (2)
Rh (3)	8h	0.0960 (5)	0.5960 (5)	0	1.9 (2)
Rh (4)	8f	0	0	0.1335 (3)	1.3 (2)
Rh (5)	4c	0	0	0	1.3 (2)
Rh (6)	4a	0	0	$\frac{1}{4}$	0.9 (2)

Table VI 3 - Intensités calculées d'un diagramme de poudre de Y_3Rh_2

Chambre Guinier-de Wolff avec $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$

h	k	l	d-value	intensity	h	k	l	d-value	intensity
0	0	2	12.5800	1.6	4	1	1	2.7083	431.1
1	1	0	7.9422	17.9	3	2	5	2.6487	583.2
1	1	2	6.7158	41.3	3	3	0	2.6474	213.3
0	0	4	6.2900	12.5	4	1	3	2.5909	523.4
2	0	0	5.6150	8.9	3	3	2	2.5907	0.4
2	0	2	5.1282	1.1	4	0	4	2.5541	39.6
1	1	4	4.9309	12.0	0	0	10	2.5150	241.2
2	1	1	4.9259	8.1	4	2	0	2.5115	694.2
2	1	3	4.3093	2.9	2	2	6	2.4655	756.7
0	0	6	4.1933	0.7	4	2	2	2.4629	41.6
2	0	4	4.1892	52.2	2	1	9	2.4427	223.0
2	2	0	3.9711	52.4	3	3	4	2.4401	28.8
2	2	2	3.7869	0.0	1	1	10	2.3985	67.4
1	1	6	3.7382	9.3	4	1	5	2.3956	1000.0
2	1	5	3.5550	119.8	3	1	8	2.3546	245.6
3	1	0	3.5519	72.0	3	2	7	2.3541	45.9
3	1	2	3.4182	9.0	4	0	6	2.3332	108.5
2	0	6	3.3500	0.1	4	2	4	2.3325	13.7
2	2	4	3.3579	20.8	2	0	10	2.2961	79.1
0	0	8	3.1450	49.6	3	3	6	2.2386	2.9
3	1	4	3.0928	12.2	4	3	1	2.2375	13.9
3	2	1	3.0316	0.8	5	1	0	2.2123	108.7
1	1	8	2.9241	44.2	4	1	7	2.1711	1.1
2	1	7	2.9230	56.8	4	3	3	2.1599	66.6
3	2	3	2.9202	212.3	5	1	2	2.1593	16.7
2	2	6	2.8834	0.1	4	2	6	2.1546	7.1
4	0	0	2.8080	1.5	2	2	10	2.1253	0.4
2	0	8	2.7440	407.2	0	0	12	2.0957	15.0
4	0	2	2.7406	22.0	4	0	8	2.0945	71.1
3	1	6	2.7103	276.9					

Table VI 4 - Distances interatomiques autour des atomes Rh dans

Y_3Rh_2 jusqu'à 4 Å

Rh (1) - *Y (3)	2.71	Å	Rh (4) - 4 [§] Y (1)	2.91	Å
2*Y (2)	2.75		Rh (6)	2.93	
*Y (4)	2.89		4 [§] Y (2)	2.95	
2*Y (1)	2.90		Rh (5)	3.36	
2 Y (1)	3.27				
Rh (2)	3.34				
			Rh (5) - 8 [†] Y (1)	3.03	Å
Rh (2) - +Y (5)	2.91	Å	2Rh (4)	3.36	
2+Y (2)	3.04				
2+Y (2)	3.04				
+Y (4)	3.12		Rh (6) - 8 [§] Y (2)	2.91	Å
Rh (1)	3.34		2Rh (4)	2.93	
2 Y (2)	3.43				
2 Y (1)	3.46				
Rh (3) - 2*Y (3)	2.85	Å			
4*Y (1)	2.88				
Rh (3)	3.05				
2 Y (4)	3.21				

* Prisme trigonal

+ Pentagone avec un sommet remplacé par une paire d'atomes

§ Antiprisme carré

† Cube

Table VI 5 - Paramètres de maille des composés R_3Rh_2

V = Volume de la maille

n = Nombre d'atomes dans la maille

	a (Å)	c (Å)	(V/n) ^{1/3}
Gd ₃ Rh ₂	11.27 (1)	25.32 (2)	2.68
Tb ₃ Rh ₂	11.25 (1)	25.20 (2)	2.67
Y ₃ Rh ₂	11.232 (2)	25.16 (1)	2.66
Dy ₃ Rh ₂	11.16 (1)	25.07 (2)	2.65
Ho ₃ Rh ₂	11.11 (1)	24.99 (2)	2.64
Er ₃ Rh ₂	11.09 (1)	24.88 (2)	2.63

III. Description de la structure R_3Rh_2 - Discussion

Cette structure est un nouveau type qui présente toutefois quelques similarités avec le type W_5Si_3 . Une représentation du type W_5Si_3 est montrée, en projection selon l'axe c, sur la figure VI 1.

On peut décrire la structure Y_3Rh_2 comme une succession de couches empilées selon l'axe c. A cause de la symétrie du groupe d'espace, seules les couches $z = 0$, $z = 1/8$, et $z = 1/4$ ont une configuration différente. Pour comparaison avec la structure W_5Si_3 , nous avons représenté ces trois couches sur les figures VI 2. On peut voir que les configurations en $z = 1/4$ et W_5Si_3 sont exactement identiques, les configurations en $z = 1/8$ et W_5Si_3 présentent des similarités mais $z = 0$ et W_5Si_3 sont complètement différentes.

Comme pour les autres structures, il est important de reconnaître les types des polyèdres de coordination des atomes minoritaires, c'est-à-dire des atomes de rhodium. La liste des distances interatomiques pour Y_3Rh_2 est donnée dans la table VI 4.

Les atomes Rh(1) et Rh(3) sont au centre d'un prisme trigonal régulier.

Les atomes Rh(4) et Rh(6) sont au centre d'un antiprisme carré ou antiprisme d'Archimède.

L'atome Rh(5) est au centre d'un cube.

Le polyèdre autour de Rh(2) n'est pas régulier, on peut le considérer comme un pentagone dont un sommet est remplacé par deux atomes dont la liaison est perpendiculaire au plan du pentagone ou comme un antiprisme d'Archimède dont deux sommets seraient vacants.

Tous ces polyèdres de coordination peuvent être reconnus sur la projection de la structure selon l'axe a (Fig. VI 3).

Comme nous l'avons indiqué au chapitre IV, on retrouve ces quatre types de polyèdres dans la structure de type $\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$.

Sur le tableau suivant, nous avons rapporté les différents types de structure avec les polyèdres de coordination autour des atomes de Rh.

Types de structures contenant moins de 50%

d'atomes de Rh dans les systèmes R - Rh

R grand	Fe_3C Prismes trigonaux	Th_7Fe_3 Prismes trigonaux	La_5Rh_3 ?	Nd_4Rh_3 ?	CrB Prismes trigonaux
R petit	Fe_3C Prismes trigonaux	Th_7Fe_3 Prismes trigonaux	Mn_5Si_3 Anti- prismes carrés	Y_3Rh_2 Quatre types de poly- èdres	CsCl Cubes

On remarque que, avec le rhodium, l'yttrium se comporte comme les petites terres rares, alors que dans les alliages avec le cobalt, Y forme des composés uniques : Y_3Co_2 et Y_8Co_5 , qui n'existent pas avec les terres rares.

Les structures de type La_5Rh_3 et Nd_4Rh_3 sont encore inconnues, et il serait très intéressant de savoir si tous les atomes de Rh y sont entourés de prismes trigonaux de terres rares. Des monocristaux de ces deux phases ont été obtenus et une étude structurale est en cours.

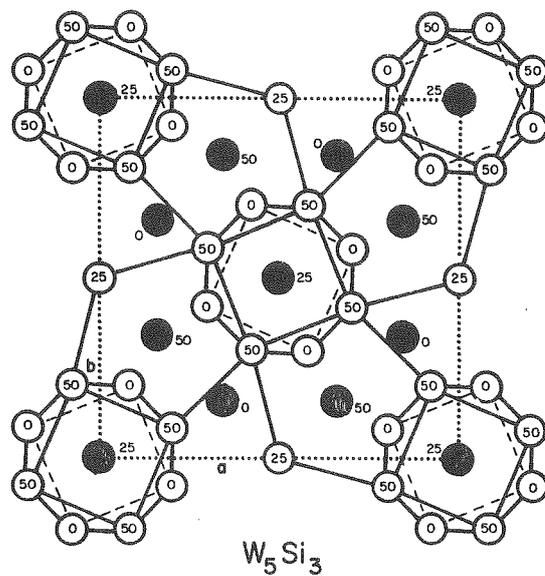


Figure VI 1

Projection de la structure W_5Si_3 selon l'axe c avec $0 \leq z \leq 0.50$.
 Les atomes Si sont représentés par les cercles noirs et les atomes W par les cercles blancs. Les chiffres indiquent la valeur du paramètre $z \times 100$.

La maille est indiquée en pointillé.

L'atome Si en $0,0,0.25$ est entouré par un antiprisme carré d'atomes W.

L'atome Si en 0.50 est entouré par un pentagone dont le plan est parallèle au plan de projection, mais avec un sommet remplacé par une paire d'atomes dont la liaison est perpendiculaire au plan de projection.

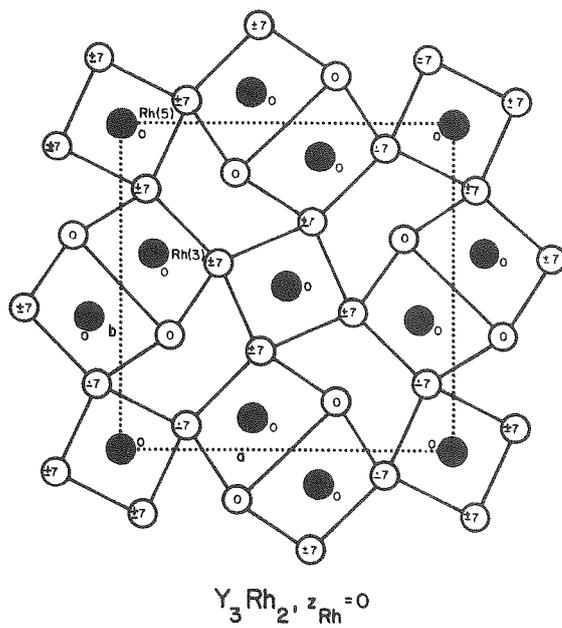


Figure VI 2a

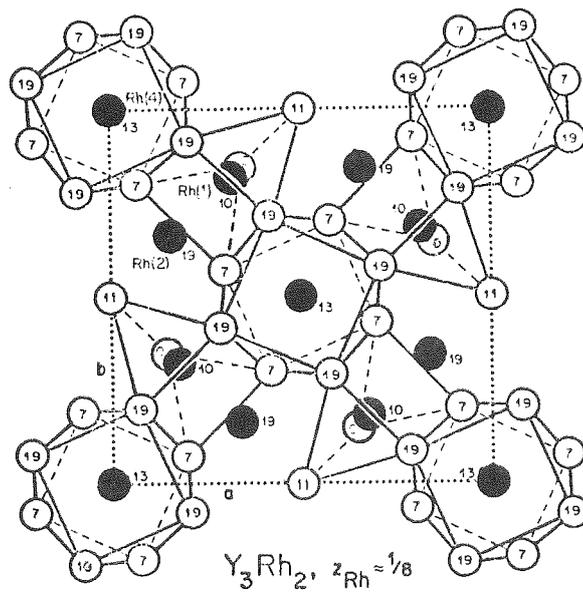


Figure VI 2b

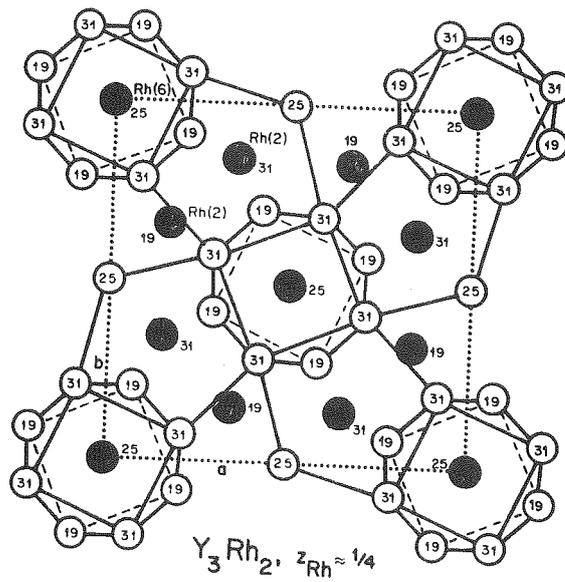


Figure VI 2c

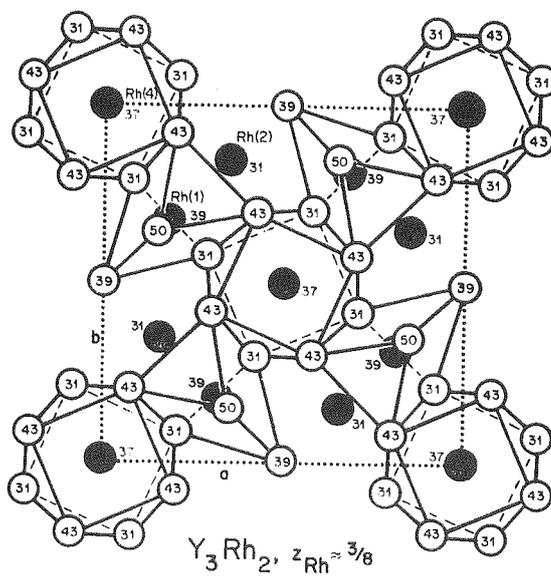


Figure VI 2d



$$0 \leq x_{Rh} \leq 0.20$$

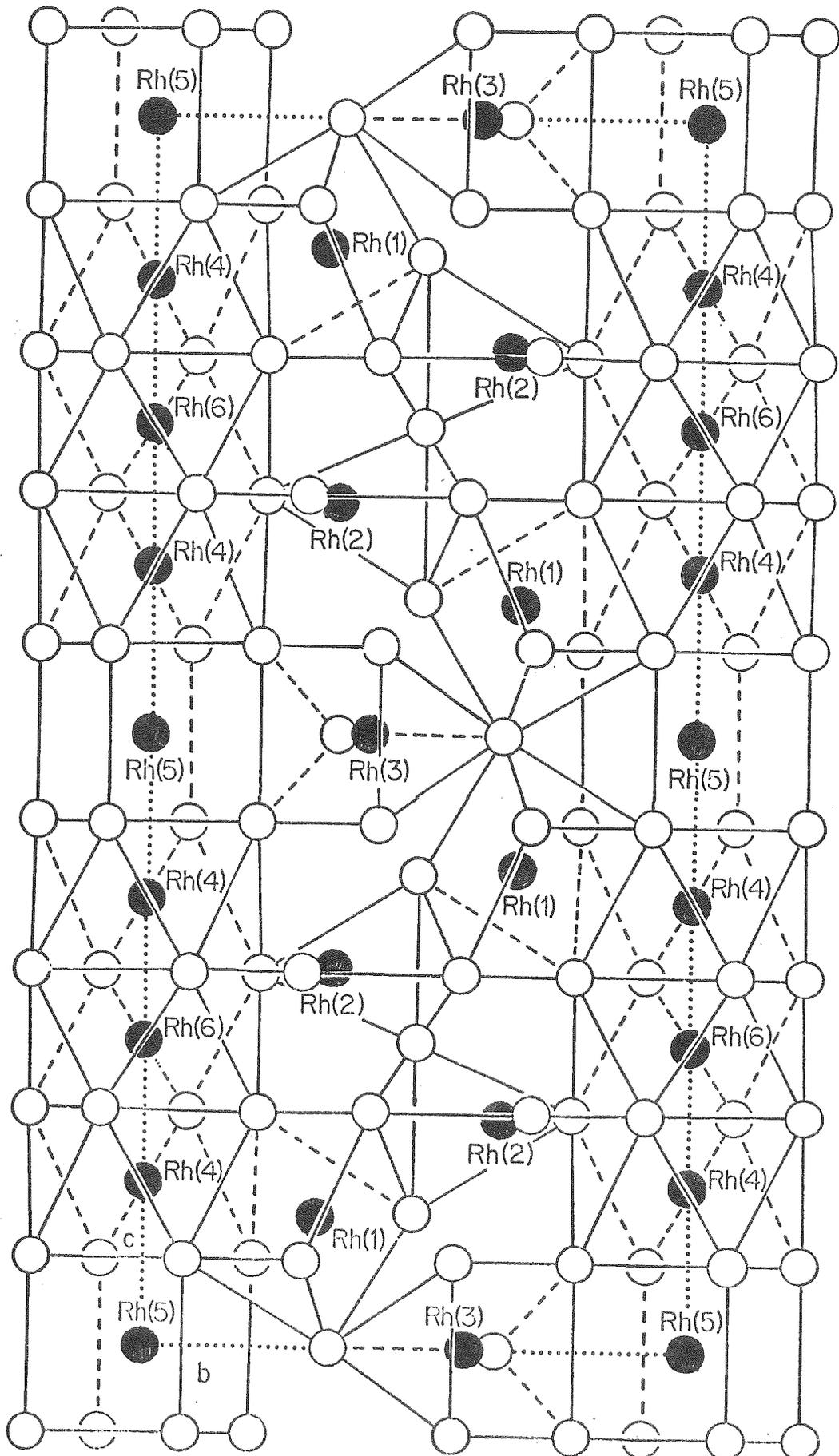


Figure IV 3

CONCLUSION

Dans le cadre de l'étude des propriétés structurales des alliages métalliques nous avons porté nos efforts sur les composés de terre rare et des métaux suivants: cobalt, nickel, rhodium, palladium et or. En effet un nombre important de ces composés binaires étaient cités dans la littérature avec des structures inconnues et des stoechiométries incertaines et l'étude des propriétés physiques des matériaux nécessite une connaissance très précise de leur composition car la présence d'impuretés fausse les mesures: aimantation, conductivité électrique, chaleur spécifique, élasticité, etc. et rend leur interprétation difficile.

Les diagrammes d'état, établis par analyse thermique différentielle (ATD) et examen métallographique sont souvent très imprécis quant à la composition des nouvelles phases reconnues. Lorsqu'il s'agit d'une phase dont la structure est déjà connue, un diagramme effectué sur poudre par diffraction aux rayons X permet d'identifier assez facilement la phase. Il est toutefois nécessaire d'avoir à disposition une bibliographie complète des structures publiées. Lorsque la structure est inconnue, la détermination des paramètres de la maille cristalline par indexation d'un diagramme de poudre est très souvent fautive car il est difficile de connaître les réflexions qui appartiennent à la phase recherchée. Et une réflexion manquante aussi bien qu'une réflexion supplémentaire, due à une impureté,

fausse complètement le résultat. Seule la détermination de la structure atomique par diffraction de rayons X sur un monocristal donne la composition exacte et permet ainsi la caractérisation des alliages. Nous avons reporté dans les tableaux suivants les caractéristiques cristallographiques de toutes les phases connues de formule R_xCo , R_xNi , R_xRh et R_xPd avec $x \geq 1$. Pour chaque composé les références bibliographiques sont mentionnées. Nous avons aussi ajouté les références pour les diagrammes d'état lorsqu'ils ont été publiés. Cette revue complète (70) de toutes ces structures, donne la possibilité, à partir d'une même source de résultats d'identifier les structures d'alliages métalliques à base de terres rares ainsi que toute autre structure isotype.

at&Co	25	28,6	31,4	36,8	38,5	40	42,8	45,9	
type de structure	Fe ₃ C Pnma OP16	Mn ₅ C ₂ C2/c mC28	Ce ₂₄ Co ₁₁ P6 ₃ mc hP70	Ho ₁₂ Co ₇ P2 ₁ /c mP38	Y ₈ Co ₅ P2 ₁ /c mP52	Y ₃ Co ₂ Pnmm oP20	Ho ₄ Co ₃ P6 ₃ /m hP21	Nd ₂ Co _{1,7} P6 ₃ /mmc hP3,7	diagramme d'état
La	a: 7.277 b: 10.020 c: 6.575 B&G, 69							a: 4.89 c: 4.31 S, 72	R,74
Ce			a: 9.587 c: 21.825 L&C, 62						R,74
Pr	a: 7.143 b: 9.780 c: 6.410 B&G, 69	a: 16.54 b: 6.48 c: 7.10 β: 96.8° M&P, 76						a: 4.81 c: 4.09 S, 72	R,74
Nd	a: 7.107 b: 9.750 c: 6.386 B&G, 69	a: 16.37 b: 6.43 c: 7.08 β: 96.7° M&P, 76						a: 4.79 c: 4.07 S, 72	R,74
Sm	a: 7.055 b: 9.605 c: 6.342 B&G, 69	a: 16.282 b: 6.392 c: 7.061 β: 96.61° M&P, 76							B,71
Eu									
Gd	a: 7.031 b: 9.496 c: 6.302 B&G, 69			a: 8.41 b: 11.39 c: 14.02 β: 138.8° S,M&P, 76			a: 11.591 c: 4.054 L,S&Y, 69		B,71

Type de structure	Fe ₃ C Pnm OP16	Mn ₅ C ₂ C2/c mC28	Ce ₂₄ Co ₁₁ P6 ₃ mc hp70	Ho ₁₂ Co ₇ P2 ₁ /c mp38	Y ₈ Co ₅ P2 ₁ /c mp52	Y ₃ Co ₂ Pnm OP20	Ho ₄ Co ₃ P6 ₃ /m hp21	Nd ₂ Co _{1,7} P6 ₃ /mmc hp3,7	diagramme d'état
Tb	a: 6.985 b: 9.380 c: 6.250 B&G, 69			a: 8.39 b: 11.32 c: 13.97 β: 138.8° S,M&P, 76			a: 11.514 c: 4.007 L,S&Y, 69		
Dy	a: 6.965 b: 9.341 c: 6.233 B&G, 69			a: 8.36 b: 11.25 c: 13.92 β: 138.8° S,M&P, 76			a: 11.461 c: 4.005 L,S&Y, 69		B,71
Y	a: 7.026 b: 9.454 c: 6.290 B&G, 69				a: 7.058 b: 7.286 c: 24.227° β: 102.11° M,P&P, 76	a: 12.248 b: 9.389 c: 3.975 M,P&P, 75	a: 11.529 b: 4.041 L,S&Y, 69		B,71
Ho	a: 6.920 b: 9.293 c: 6.213 B&G, 69			a: 8.327 b: 11.191 c: 13.871 β: 138.8° S,M&P, 76			a: 11.410 c: 3.984 L,S&Y, 69		B,71
Er	a: 6.902 b: 9.191 c: 6.189 B&G, 69			a: 8.30 b: 11.16 c: 13.82 β: 138.7° S,M&P, 76			a: 11.352 c: 3.973 L,S&Y, 69		B,71
Tm							a: 11.290 c: 3.952 L,S&Y, 69		
Yb									
Lu	a: 6.87 b: 9.03 c: 6.14 CAT. 71						a: 11.21 c: 3.92 CAT. 71		

- B, 71 : BUSCHOW, K.H.J. (1971). Phillips Res. Repts.
26, 49-64.
- B&G, 69 : BUSCHOW, K.H.J. & VAN DER GOOT, A.S. (1969).
J. Less-Common Metals 18, 309-311.
- G&L, 71 : GIVORD, F. & LEMAIRE, R. (1971). Cobalt
1971, 16-19.
- L&C, 62 : LARSON, A.C. & CROMER, D.T. (1962). Acta
Cryst. 15, 1224-1227.
- L,S&Y, 69 : LEMAIRE, R., SCHWEIZER, J. & YAKINTHOS, J.
(1969). Acta Cryst. B25, 710-713.
- M&P, 76 : MOREAU, J.M. & PACCARD, D. (1976). Acta
Cryst., in press.
- M,P&P, 75 : MOREAU, J.M., PARTHÉ, E. & PACCARD, D. (1975).
Acta Cryst. B31, 747-749.
- M,P&P, 76 : MOREAU, J.M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1976).
Acta Cryst., in press.
- R, 74 : RAY, A.E. (1974). Cobalt 1974, 13-20.
- S, 72 : SCHWEIZER, J. (1972). Technical Report AFML-TR-
72-82, University of Dayton Research Insti-
tute, Dayton, Ohio, U.S.A.
- S,M&P, 76 : SCHWEIZER, J., MOREAU, J.M. & PARTHÉ, E. (1976).
Acta Cryst. (in preparation).

NI ALLIAGES BINAIRES ENTRE LES TERRES RARES ET LE NICKEL DE FORMULE R_xNi AVEC $x \geq 1$

at%Ni	25	30	40			50			YNi	diagramme d'état
type de structure	Fe ₃ C Pnma OP16	Th ₇ Fe ₃ P6 ₃ mc hP20	Er ₃ Ni ₂	DY ₃ Ni ₂	CrB	TbNi (h)	TbNi (λ)	FeB		
La	a: 7.22 b: 10.24 c: 6.60 L&P, 67	a: 10.140 c: 6.383 O, 73			a: 3.907 b: 10.810 c: 4.396 D,C&D, 65				V,47	
Ce		a: 9.926 c: 6.311 O, 73			a: 3.788 b: 10.556 c: 4.366 D,C&D, 65				V,47	
Pr	a: 7.07 b: 9.96 c: 6.49 L&P, 67	a: 9.904 c: 6.322 O, 73			a: 3.816 b: 10.503 c: 4.354 D,C&D, 65				V,47	
Nd	a: 7.04 b: 9.86 c: 6.43 L&P, 67	a: 9.879 c: 6.290 O, 73			a: 3.803 b: 10.461 c: 4.339 D,C&D, 65					
Sm	a: 6.99 b: 9.72 c: 6.37 L&P, 67				a: 3.776 b: 10.358 c: 4.291 D,C&D, 65					
Eu										
Gd	a: 6.95 b: 9.68 c: 6.36 L&P, 67				a: 3.766 b: 10.316 c: 4.244 D,C&D, 65				C&K,61 N,V&K,61	

atNi	25			30			40			50			diagramme d'état
	Fe3C Pnma OP16	Th7Fe3 P63mc hP20	Er3Ni2	DY3Ni2	CrB	TbNi (h)	TbNi (k)	FeB	YNi				
Tb	a: 6.88 b: 9.61 c: 6.29 L&P, 67			a: 9.64 b: 3.71 c: 13.38 β : 106.0° M,P&P, 74		a: 21.09 b: 4.22 c: 5.45 L&P, 70	a: 21.26 b: 4.21 c: 5.45 β : 97°25' L&P, 70	a: 7.043 b: 4.164 c: 5.451 D,C&D, 65					
DY	a: 6.85 b: 9.60 c: 6.26 L&P, 67			a: 9.512 b: 3.662 c: 13.321 β : 105.72° M,P&P, 74									
Y	a: 6.92 b: 9.49 c: 6.36 L&P, 67									a: 4.114 b: 7.14 c: 5.501 β : 90.0° S&H, 65		B&D, 60	
Ho	a: 6.83 b: 9.54 c: 6.25 L&P, 67		h a: 8.52 c: 15.75 M,P&G, 74	l a: 9.51 b: 3.65 c: 13.30 β : 105.6° M,P&P, 74				a: 7.022 b: 4.140 c: 5.435 D,C&D, 65					
Er	a: 6.79 b: 9.45 c: 6.23 L&P, 67		a: 8.472 c: 15.680 M,P&G, 74					a: 6.991 b: 4.114 c: 5.418 D,C&D, 65				B, 68	
Tm	a: 6.77 b: 9.40 c: 6.19 L&P, 67							a: 6.959 b: 4.099 c: 5.398 D,C&D, 65					
Yb								a: 6.934 b: 4.078 c: 5.387 P&C, 73				P&C, 73	
Lu								a: 6.912 b: 4.073 c: 5.366 D,C&D, 65					

- B, 68 : BUSCHOW, K.H.J. (1968). J. Less-Common Metals 16, 45-53.
- B&D, 60 : BEAUDRY, B. & DAANE, A.H. (1960). Transact. AIME, 218, 854-855.
- C&K, 61 : COPELAND, M. & KATO, H. (1961). Proceeding of Second Conference on Rare Earth Research, Gordon & Breach, 137-138.
- D,C&D, 65 : DWIGHT, A.E., CONNER JR., R.A. & DOWNEY, J.W. (1965). Acta Cryst. 18, 837-839.
- L&P, 67 : LEMAIRE, R. & PACCARD, D. (1967). Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. XC, 311-315.
- L&P, 70 : LEMAIRE, R. & PACCARD, D. (1970). J. Less-Common Metals 21, 403-413.
- M,P&G, 74 : MOREAU, J.M., PACCARD, D. & GIGNOUX, D. (1974). Acta Cryst. B30, 2122-2126.
- M,P&P, 74 : MOREAU, J.M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1974). Acta Cryst. B30, 2583-2586.
- N,V&K, 61 : NOVÝ, V.K., VICKERY, R.C. & KLEBER, E.V. (1961). Transact. AIME, 221, 580-581.
- O, 73 : OLCESE, G.L. (1973). J. Less-Common Metals 33, 71-81.
- P&C, 73 : PALENZONA, A. & CIRAFICI, S. (1973). J. Less-Common Metals 33, 361-367.
- S&H, 65 : SMITH, J.F. & HANSEN, D.A. (1965). Acta Cryst. 18, 60-62.
- V, 47 : VOGEL, R. (1947). Z. Metallkde. 38, 97-98.

PD ALLIAGES BINAIRES ENTRE LES TERRES RARES ET LE PALLADIUM DE FORMULE R_xPD AVEC X ≥ 1

at%Pd	25	28,6	30	40	50	diagramme d'état	
type de structure	Fe ₃ C Pnma OP16	Mn ₅ C ₂ C2/c mC28	Th ₇ Fe ₃ P6 ₃ mc hP20 a: 10.387 c: 6.552	Er ₃ Ni ₂ R3 hR45	U ₃ Si ₂ P4/mbm tP10	CrB Cmcm oC8	CsC ₂ Pm3m cP2
La			M&P, 73				
Ce			a: 10.222 c: 6.441				R
Pr			M&P, 73				
Nd			a: 10.131 c: 6.386				
Sm			M&P, 73			λ a: 3.77 b: 10.65 c: 4.56	J&L, 75
Eu		a: 17.299 b: 6.985 c: 7.919 β: 97°15'	M&P, 73	a: 9.204 c: 17.384		L&R, 73 a: 4.097 b: 11.121 c: 4.447	I&P, 74
Gd		I&P, 74	a: 9.980 c: 6.276	I&P, 75	a: 7.84 c: 3.89	I&P, 74 λa: 3.736 b: 10.55 c: 4.548	I&R, 73
			M&P, 73	L&R, 73	P&S, 68		

type de structure	Fe ₃ C Pnma OP16	Mn ₅ C ₂ C2/c mC28	Ho ₅ Pd ₂ Fd3m CF96-X a: 13.607 F&P, 74	Th ₇ Fe ₃ P6 ₃ mc hP20	Er ₃ Ni ₂ R3 hR45	U ₃ Si ₂ P4/mbm tP10	CrB Cmcm oC8	CsCl Pm3m CP2	diagramme d'état
Tb									
DY			a: 13.529 F&P, 74			a: 7.767 c: 3.893 L&R, 73		<u>h</u> a: 3.486 L&R, 73	L&R, 73
Y			a: 13.625 F&P, 74						L&R, 73
Ho			a: 13.450 F&P, 74			a: 7.718 c: 3.909 L&R, 73		<u>h</u> a: 3.467 L&R, 73	L&R, 73
Er			a: 13.368 F&P, 74			a: 7.670 c: 3.906 L&R, 73		<u>h</u> a: 3.455 L&R, 73	L&R, 73
Tm			a: 13.290 F&P, 74					a: 3.440 M&G, 64	
Yb	a: 7.664 b: 9.678 c: 6.500 I&P, 73	a: 16.321 b: 6.550 c: 7.680 β: 97°32' I&P, 73						a: 3.447	I&P, 73
Lu			a: 13.241 F&P, 74					a: 3.417 M&G, 64	

- F&P, 74 : FORNASINI, M.L. & PALENZONA, A. (1974).
J. Less-Common Metals 38, 77-82.
- I&P, 73 : IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1973).
Revue de Chimie Minérale 10, 303-308.
- I&P, 74 : IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1974).
J. Less-Common Metals 38, 1-7.
- I&P, 75 : IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1975).
J. Less-Common Metals 40, 263-264.
- J&L, 75 : JORDAN, R.G. & LOEBICH, Jr., O. (1975).
J. Less-Common Metals 39, 55-62.
- L&R, 73 : LOEBICH, O. & RAUB, E. (1973). J. Less-Common Metals 30, 47-62.
- M&G, 64 : McMASTERS, O.D. & GSCHNEIDNER, Jr., K.A. (1964). Nuclear Metallurgy Series Vol. X, 93-158.
- M&P, 73 : MOREAU, J.M. & PARTHÉ, E. (1973). J. Less-Common Metals 32, 91-96.
- O, 73 : OLCESE, G. L. (1973). J. Less-Common Metals 33, 71-81.
- P&S, 68 : PIERRE, J. & SIAUD, E. (1968). C.R. Acad. Sc., Paris 266B, 1483-1485.

RARE EARTH RICH INTERMETALLIC PHASES IN THE SYSTEM R-RH

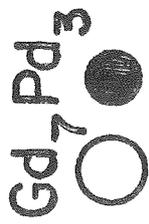
at%Rh	25			30			37,5			40			42,8			50		
	Structure type	Fe ₃ C Pnma OP16	Th ₇ Fe ₃ P6 ₃ mc hP20	Mn ₅ Si ₃ P6 ₃ /mcm hP16	La ₅ Rh ₃	Er ₅ Rh ₃	Er ₅ Ir ₃ cubic-I	Y ₃ Rh ₂ I4/mcm tI140	Th ₃ P ₄ cI28 I43d	Nd ₄ Rh ₃	CrB Cmcm OC3	CsC ₂ Pm3m cP2	Phase diagram data					
La		a: 10.192 c: 6.498	O, 73	S&R, 69			a: 8.922	S&R, 69	S&R, 69	a: 3.986 b: 11.144 c: 4.245		S&R, 69						
Ce		a: 10.023 c: 6.376	O, 73	G&R, 73		a: 15.850			G&R, 73	a: 3.852 b: 10.986 c: 4.152								
Pr		a: 10.012 c: 6.346	O, 73							a: 3.905 b: 10.910 c: 4.210								
Nd	a: 7.258 b: 9.840 c: 6.431	a: 9.977 c: 6.310	O, 73							D,C&D, 65		S&R, 70 S&R, 69						
Sm	R, 72 a: 7.245 b: 9.675 c: 6.368	a: 9.893 c: 6.245	O, 73	S&R, 70	S&R, 70	S&R, 70			S&R, 70	D,C&D, 65	a: 3.464							
Eu	G&R, 73		O, 73	G&R, 73	G&R, 73				G&R, 73		D,C&D, 65							
Gd	a: 7.195 b: 9.540 c: 6.328	a: 9.854 c: 6.178	a: 8.244 c: 6.455	G&R, 73	G&R, 73		a: 11.27 c: 25.32				a: 3.443							
	R, 72	O, 73	G&R, 73	G&R, 73	G&R, 73		M,P&P, 76		G&R, 73		D,C&D, 65							

Structure type	25 Fe ₃ C Pnma OP16	30 Th ₇ Fe ₃ P6 ₃ mc hp20	37,5 La ₅ Rh ₃ Er ₅ Rh ₃	40 Y ₃ Rh ₂ I4/mcm tI140	42,8 Th ₃ P ₄ CI28 I43d	50 CSC ₂ Pm3m CP2	Phase diagram data
Tb	a: 7.156 b: 9.505 c: 6.308 G&R, 73	a: 9.789 c: 6.158 O, 73	h a: 8.176 c: 6.385 G&R, 73	a: 11.25 c: 25.20 M,P&P, 76		a: 3.417 D,C&D, 65	
DY	a: 7.142 b: 9.397 c: 6.276 G&R, 73	a: 9.740 c: 6.107 O, 73	h a: 8.152 c: 6.288 R&G, 73	a: 11.16 c: 25.07 M,P&P, 76		a: 3.403 D,C&D, 65	
Y	a: 7.138 b: 9.438 c: 6.319 R, 72	a: 9.775 c: 6.190 R, 72	G&R, 73	a: 11.232 c: 25.16 M,P&P, 76		a: 3.407 D,C&D, 65	
HO		a: 9.694 c: 6.098 O, 73	G&R, 73	a: 11.11 c: 24.99 M,P&P, 76		3.368 D,C&D, 65	
Er	a: 7.075 b: 9.235 c: 6.218 G&R, 73	a: 9.659 c: 6.063 O, 73	a: 8.084 c: 6.306 G&R, 73	a: 11.09 c: 24.88 M,P&P, 76		a: 3.372 D,C&D, 65	G&R, 73
Tm						a: 3.358 D,C&D, 65	
Yb							
Lu						a: 3.332 D,C&D, 65	

- D,C&D, 65 : DWIGHT, A.E., CONNER, Jr., R.A. & DOWNEY, J.W. (1965).
Acta Cryst. 18, 837-839.
- G&R, 73 : GHASSEM, H. & RAMAN, A. (1973). Z. Metallkunde. 64, 197-199.
- M,P&P, 76 : MOREAU, J.M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1976). Acta Cryst., submitted.
- O, 73 : OLCESE, G.L. (1973). J. Less-Common Metals 33, 71-81.
- R, 72 : RAMAN, A. (1972). J. Less-Common Metals 26, 15-206.
- R&G, 73 : RAMAN, A. & GHASSEM, H. (1973). J. Less-Common Metals 30, 185-197.
- S&R, 69 : SINGH, P.P. & RAMAN, A. (1969). Transact. AIME 245, 1561-1568.
- S&R, 70 : SINGH, P.P. & RAMAN, A. (1970). Met. Transact. 1, 233-237.

L'analyse cristallographique que nous avons faite est basée sur l'étude des polyèdres de coordination des atomes du métal de transition $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh}$ ou Pd . On distingue deux sortes de structure; d'une part celles où tous les atomes M sont entourés de prismes trigonaux d'atomes de terres rares et d'autre part les structures où on trouve des prismes trigonaux, des cubes et des antiprismes cubiques. Les structures formées d'empilements de prismes trigonaux sont de type Fe_3C , Mn_5C_2 , Th_7Fe_3 , Y_8Co_5 , Y_3Co_2 , Dy_3Ni_2 , U_3Si_2 , Er_3Ni_2 , Ho_4Co_3 , $\text{Nd}_2\text{Co}_{1.7}$, FeB , CrB , TbNi (I et II). On peut caractériser chacune de ces structures par un coefficient de liaison LC calculé de la manière suivante. (fig. Cl)

Pour chaque site cristallographique d'atome de terre rare R on détermine le nombre de prismes trigonaux auxquels cet atome appartient. Le coefficient LC est le nombre moyen de ces prismes en tenant compte de la multiplicité de chaque site. La valeur minimum de LC est 1 et correspond à une structure formée de prismes trigonaux isolés. La valeur maximum de LC est 12 et correspond à une structure où tout l'espace est rempli par des prismes trigonaux centrés par les atomes M . On peut donc relier la composition de l'alliage à l'empilement des prismes trigonaux par la formule $R_6 M_{LC}$. Si tous les atomes M sont au centre de prismes trigonaux et même si tous les atomes R ne participent pas à la formation de ces prismes, la connaissance de la formule moléculaire donne donc une information "à priori" sur la manière dont ces prismes sont connectés. Cette information a été utilisée avec succès pour la détermination de la structure du composé Sm_5Co_2 . Nous avons reporté dans les tableaux suivants les valeurs de LC pour les structures formées de prismes trigonaux que nous avons déterminées.



- 2Gd(1) chacun appartenant à 3 prismes
- 6Gd(2) chacun appartenant à 3 prismes
- 6Gd(3) chacun appartenant à 2 prismes

$$LC = \frac{2 \cdot 3 + 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2}{14} = \frac{18}{7}$$

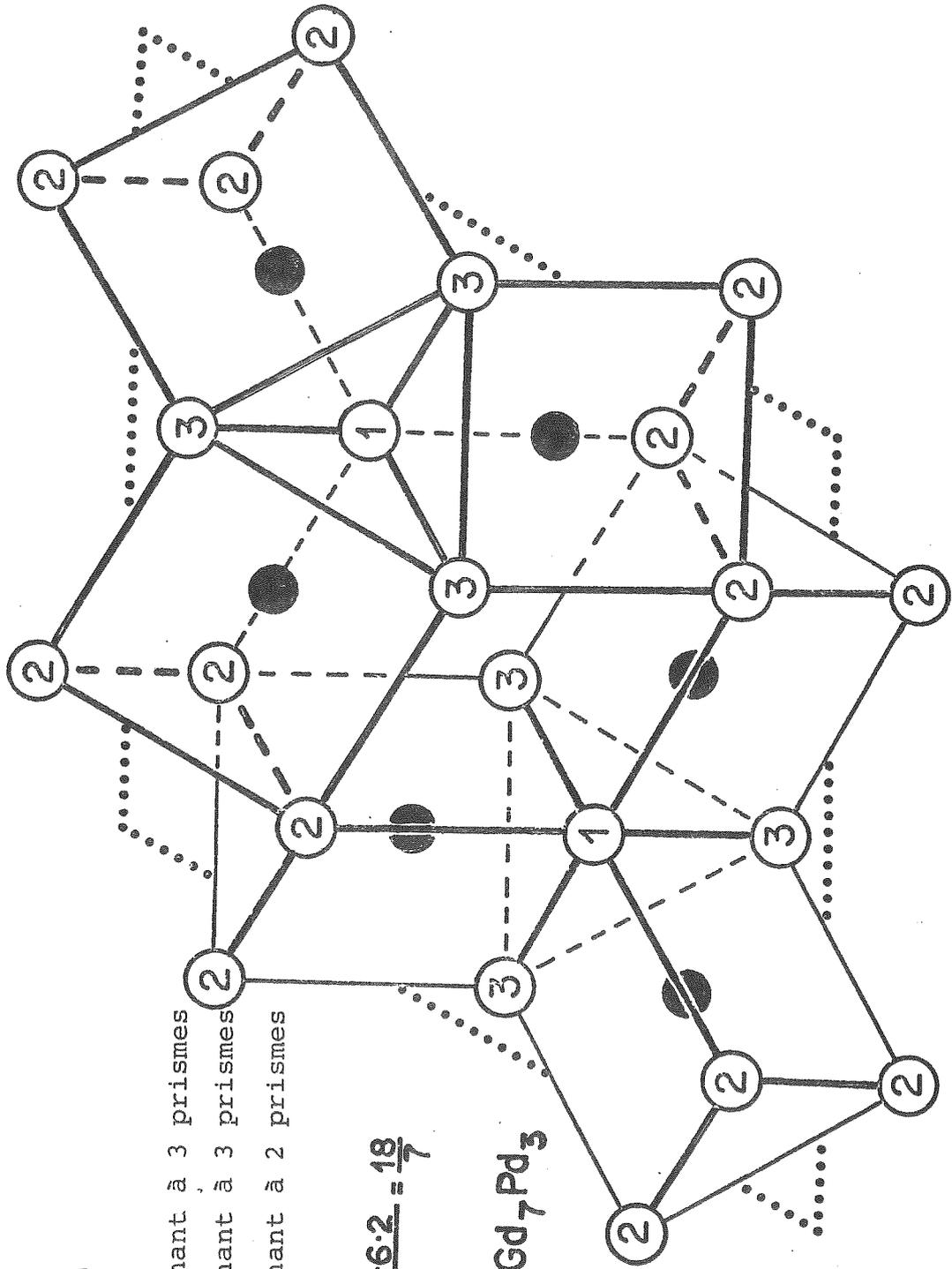
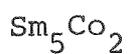


Figure C1

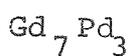


C2/c

	Sm(1) in 8f)	Sm(2) in 8f)	Sm(3) 4e)	Nombre d'atomes R autour de chaque atome M
Co in 8f)	2	2	2	6
Nombre de prismes ayant en commun chaque atome R	2	2	$\frac{8}{4} \cdot 2 = 4$	

$$\text{LC} = (8 \cdot 2 + 8 \cdot 2 + 4 \cdot 4) / 20 = 12/5$$

$$R_6^T \text{LC} : R_6^T 12/5 \equiv R_5^T 2$$

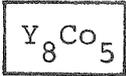


P6₃mc

	Th(1) in 2b)	Th(2) in 6c)	Th(3) in 6c)	
Fe in 6c)	1	3	2	6
	$\frac{6}{2} \cdot 1 = 3$	3	2	

$$\text{LC} = (2 \cdot 3 + 6 \cdot 3 + 6 \cdot 2) / 14 = 18/7$$

$$R_6^T \text{LC} : R_6^T 18/7 \equiv R_7^T 3$$

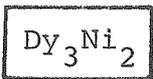


$P2_1/c$ Tous les atomes en position 4e)

	Y(1)	Y(2)	Y(3)	Y(4)	Y(5)	Y(6)	Y(7)	Y(8)	
Co(1)	1	-	-	2	-	-	2	1	6
Co(2)	1	1	1	1	1	1	-	-	6
Co(3)	-	2	2	-	1	1	-	-	6
Co(4)	-	1	1	-	2	2	-	-	6
Co(5)	1	1	1	1	-	-	1	1	6
	3	5	5	4	4	4	3	2	

$$LC = [4 \cdot (3 + 5 + 5 + 4 + 4 + 4 + 3 + 2)] / 32 = 15/4$$

$$R_6^T LC : R_6^T 15/4 \equiv R_8^T 5$$

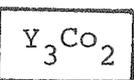


$C2/m$ Tous les atomes en position 4i

	Dy(1)	Dy(2)	Dy(3)	
Ni(1)	4	-	2	6
Ni(2)	2	2	2	6
	6	2	4	

$$LC = [4 \cdot (6 + 2 + 4)] / 12 = 4$$

$$R_6^T LC : R_6^T 4 \equiv R_3^T 2$$

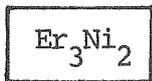


$Pnmm$ Tous les atomes en position 4g

	Y(1)	Y(2)	Y(3)	
Co(1)	2	2	2	6
Co(2)	2	-	4	6
	4	2	6	

$$LC = [4 \cdot (4 + 2 + 6)] / 12 = 4$$

$$R_6^T LC : R_6^T 4 \equiv R_3^T 2$$



R $\bar{3}$

	Er(1) in 3b)	Er(2) in 6c)	Er(3) in 18f)	
18Ni in 18f)	0	2	4	6
	0	$\frac{18}{6} \cdot 2 = 6$	4	

$$LC = (6 \cdot 6 + 18 \cdot 4) / 27 = 4$$

$$R_6^T LC : R_6^T 4 \equiv R_3^T 2$$

Une propriété remarquable des structures les plus riches en terre rare de type Fe₃C, Mn₅C₂ et Th₇Fe₃ est exposée dans le chapitre V. Par des maclages au niveau de la maille élémentaire nous avons montré comment ces structures peuvent être dérivées à partir d'un empilement de type hexagonal compact des atomes de terre rare. De la même manière on peut montrer que les structures de type FeB (60), et CrB (61) peuvent être dérivées à partir d'un empilement cubique compact d'atomes de terres rares. Nous étudions actuellement par quel type de maclage il serait possible de décrire les structures de composition intermédiaire où les atomes de métal M sont aussi entourés par des prismes trigonaux, des cubes ou des antiprismes cubiques comme dans Mn₅Si₃, Ho₁₂Co₇ ou Y₃Rh₂. Des études structurales sont aussi en cours sur d'autres phases de structure inconnue dans les systèmes RPd, RRh et RNi car il est encore difficile de préciser actuellement quels sont les facteurs importants (géométrique, électronique,....) pour la formation d'alliages ordonnés à base de terre rare.

REFERENCES

- 1 International Tables for X-ray Crystallography (1962),
Vol. I, II et III, Birmingham: Kynoch Press.
- 2 FLACK, H.D. (1974). Acta Cryst. A₃₀, 569-573.
- 3 FLACK, H.D. (1975). J. Appl. Cryst. 8, 520-521.
- 4 FLACK, H.D., MOREAU, J.M. & PARTHÉ, E. (1974). Acta Cryst. B₃₀.
- 5 BUERGER, M.J. (1959). Vector Space, J. Wiley, New York, p.130.
- 6 WOOLFSON, M.M. (1954). Acta Cryst. 7, 61.
- 7 COCHRAN, W. & WOOLFSON, M.M. (1955). Acta Cryst. 8, 1.
- 8 MAIN, P., WOOLFSON, M.M. & GERMAIN, G. (1972). LSAM, a system
of computer programmes for the automatic solution of centr-
symmetric crystal structures. Department of Physics,
University of York, York (England).
- 9 LEVY, H.A. & ELLISON, R.D. (1960). Acta Cryst. 13, 270-271.
- 10 CROMER, D.T. & MANN, J.B. (1968). Acta Cryst. A₂₄, 321.
- 11 The X-Ray system (1972). Technical report TR-192 of the Computer
Science Center, University of Maryland, June 1972, U.S.A.
- 12 YVON, K., JEITSCHKO, W. & PARTHÉ, E. (1969). "A Fortran IV
Program for the Intensity Calculation of Powder Patterns."
Laboratoire de Cristallographie aux Rayons X, Université
de Genève, Switzerland.
- 13 Mc MASTERS, O.D., GSCHNEIDNER, Jr., K.A., BRUZZONE, G. &
PALENZONA, A. (1971). J. Less-Common Met., 25, 135-160.
- 14 STEEB, S., GEBHARDT, E. & REULE, H. (1972). Mh. Chem. 103,
716-735.
- 15 Mc MASTERS, O.D. & GSCHNEIDNER, Jr., K.A. (1973). J. Less-
Common Met., 30, 325-342.

- 16 FRANK, F.C. & KASPER, J.S. (1958). Acta Cryst. 11, 184-190.
- 17 PEARSON, W.B. (1972). "The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys". London: Wiley-Interscience.
- 18 MOREAU, J.M. & PARTHÉ, E. (1972). C.R. Acad. Sc. Paris, B274, 823-826.
- 19 MOREAU, J.M. & PARTHÉ, E. (1974). Acta Cryst. B30, 1743-1748.
- 20 PACCARD, D. (1969). Thèse d'état, Grenoble.
- 21 BUSCHOW, K.H.J. (1968). J. Less-Common Met., 16, 45-53.
- 22 BEAUDRY & DAANE
- 23 KASPER, J.S. (1956) "Theory of Alloy Phases". Cleveland: A.S.M., 264-276.
- 24 IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1975). J. Less-Common Metals 40, 263-264.
- 25 MOREAU, J. M., PACCARD, D. & GIGNOUX, D. (1974). Acta Cryst., B30, 2122-2126.
- 26 MOREAU, J.M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1974). Acta Cryst. B30, 2583-2586.
- 27 LEMAIRE, R. & PACCARD, D. (1970). J. Less-Common Metals 21, 403-413.
- 28 HOHNKE, D. & PARTHÉ, E. (1966). Acta Cryst. 20, 572-582.
- 29 LARSON, A.C., CROMER, D.T. & ROOF, R.B. (1963). Acta Cryst. 16, 835-836.
- 30 WEITZ, G., BORN, L. & HELLNER, E. (1960). Z. Metallk. 51, 238-243.
- 31 FURUSETH, S. & KJEKSHUS, A. (1965). Acta Cryst. 18, 320-324.
- 32 PARTHÉ, E. (1970). "Les Eléments des Terres Rares". Colloques Internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. No. 180. Pages 61-79. Paris: CNRS.

- 33 SCHOB, O. & PARTHÉ, E. (1965). Acta Cryst. 19, 214-224.
- 34 BERKOWITZ, A.E., HOLTZBERG, F. & METHFESSEL, S. (1964).
J. Appl. Phys. 35, 1030.
- 35 LOEBICH, O. & RAUB, E. (1973). J. Less-Common Metals 30, 47-62.
- 36 IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1974). J. Less-Common Metals 38,
1-7.
- 37 JORDAN, R.G. & LOEBICH, Jr., O. (1975). J. Less-Common Metals
39, 55-62.
- 38 OLCESE, G.L. (1973). J. Less-Common Metals 33, 71-81.
- 39 MOREAU, J.M. & PARTHÉ, E. (1973). J. Less-Common Metals 32,
91-96.
- 40 FORNASINI, M.L. & PALENZONA, A. (1974). J. Less-Common Metals
38, 77-82.
- 41 LAVES, F. & WALLBAUM, H.J. (1939). Naturwissenschaften, 27, 674.
- 42 GHASSEM, H. & RAMAN, A. (1973). Z. Metallkde. 64, 197-199.
- 43 SINGH, P.P. & RAMAN, A. (1970). Metallurg. Transact. 1,
233-237.
- 44 GHASSEM, H. & RAMAN, A. (1973,a). Metallurg. Transact. 4,
745-748.
- 45 LARSON, A.C., ROOF, R.B. & CROMER, D.T. (1964). Acta Cryst. 17,
1382-1386.
- 46 MOREAU, J.M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1975). Acta Cryst.,
(sous presse).
- 47 BUSCHOW, K.H.J. (1971). Philips Res. Rep. 26, 49-64.
- 48 RAY, A.E. (1974). Cobalt 1, 13-20.
- 49 GIGNOUX, D. (1973). Thèse d'Etat, Grenoble.
- 50 LEMAIRE, R., SCHWEIZER, J. & YAKINTHOS, J. (1969). Acta Cryst.
B25, 710-713.

- 51 MOREAU, J. M., PACCARD, D. & PARTHÉ, E. (1976). Acta Cryst.
(sous presse).
- 52 MOREAU, J.M. PARTHÉ, E. & PACCARD, D. (1975). Acta Cryst.,
B₃₁, 747-749.
- 53 LEMAIRE, R. & PACCARD, D. (1970). "Les Eléments des Terres
Rares". Colloques Internationaux du Centre National de
la Recherche Scientifique No. 180. Pages 113-123. Paris:
CNRS et J. Less-Common Metals ₂₁, 403-413.
- 54 PARTHÉ, E. (1967). Propriétés Thermodynamiques et Physiques
et Structurales des Dérivés Semi-Métalliques, Colloques
Internationaux du Centre National de la Recherche Scien-
tifique No. 157. Pp. 195-205. Paris: CNRS.
- 55 BÈCLE, C. & LEMAIRE, R. (1967). Acta Cryst. ₂₃, 840-845.
- 56 MOREAU, J.M. & PACCARD, D. (1976). Acta Cryst. (sous presse).
- 57 ADAMS, W., MOREAU, J.M., PARTHÉ, E. & SCHWEIZER, J. (1976).
Acta Cryst. (sous presse).
- 58 BOUCHET, G. LAFOREST, J., LEMAIRE, R. & SCHWEIZER, J. (1966).
C.R. Acad. Sci., B₂₆₂, 1227- , Paris.
- 59 PARTHÉ, E., LUX, B. & NOWOTNY, H. (1955). Mh. Chem. ₈₆,
859-867.
- 60 HYDE, B.G., BAGSHAW, A.N., ANDERSSON, S. & O'KEEFFE, M. (1974).
Annual Review of Materials Science ₄, 43-92.
- 61 PARTHÉ, E. (1976). Acta Cryst. (sous presse).
- 62 KITAIGORODSKII, A.I., "Organic chemical crystallography",
Consultants Bureau (1961), New York.
- 63 KITAIGORODSKII, A.I., "Molecular crystals and molecules",
Academic Press (1973), New York, London.

- 64 GSCHEIDNER, K.A. & VALLETTA, R.M. (1968). Acta Met. 16, 477-484.
- 65 GSCHEIDNER, K.A. & PEARSON, W.B. (1968). Mat. Res. Bull. 3,
951-962.
- 66 SINGH, P.P. & RAMAN, A. (1969). Transact. AIME, 245, 1561-1568.
- 67 LOEBICH, O. (1971). Thèse, Rheinisch-Westfälischen Technischen
Hochschule Aachen, R.F.A.
- 68 IANDELLI, A. & PALENZONA, A. (1973). Revue de Chimie Minérale
10, 303-308.
- 69 PALENZONA, A. & CIRAFICI, S. (1973). J. Less-Common Met. 33,
361-367.
- 70 PARTHÉ, E. & MOREAU, J.-M. (1976). J. Less-Common Met. (à publier)

TABLE DE MATIERES

	Pages
<u>Introduction</u>	1
<u>Chapitre I :</u> Techniques expérimentales de préparation des alliages et méthodes de détermination des structures par diffraction aux rayons X	5
I - Préparation des échantillons	5
II - Techniques de diffraction par rayons X	7
III - Méthodes de détermination des struc- tures	13
<u>Chapitre II :</u> Alliages binaires entre les terres rares (R) et l'or	22
I - Historique	22
II - Conditions expérimentales et déter- mination des structures	22
III - Discussion et conclusion	30
<u>Chapitre III:</u> Alliages binaires entre les terres rares (R) et le nickel de formule R_xNi avec $x \geq 1$	34
I - Historique et préparation des composés	34
II - Etude des structures Er_xNi , Dy_xNi et Y_xNi avec $x \approx 1.5$	36
III - Description des structures et dis- cussion	46

	Pages
<u>Chapitre IV</u> : Alliages binaires entre les terres rares (R) et le cobalt de formule R_xCo avec $x \geq 1$	52
I - Historique	52
II - Préparation des échantillons	53
III - Détermination des structures	54
IV - Description des structures et discussion	56
 <u>Chapitre V</u> : Alliages binaires entre les terres rares (R) et le palladium de formule R_xPd avec $x \geq 1$	 79
I - Historique	79
II - Préparation des échantillons	80
III - Détermination des structures	80
IV - Description des structures et discussion	86
 <u>Chapitre VI</u> : Alliages binaires entre les terres rares (R) et le rhodium de formule R_xRh avec $x \geq 1$	 92
I - Historique	92
II - Préparation des échantillons - Détermination de la structure R_3Rh_2	93
III - Description de la structure R_3Rh_2 - Discussion	99
 <u>Conclusion</u>	 102
<u>Références</u>	120